

氮氣氛熱處理對 CrAlSiN 薄膜結構及磨耗行為之影響

Effect of nitrogen atmosphere heat treatment on structure and wear behavior of CrAlSiN coatings

許正勳 彭俊豪 李鈺萍 張婷惟

C.H. Hsu, C.H. Peng, Y.P. Lee, T.W. Zhang

大同大學材料工程學系

摘要

本研究先以陰極電弧沉積方式使用 Cr、AlSi 雙靶材及通入 N₂ 反應氣體，以合成 CrAlSiN 薄膜於 JIS SKD61 工具鋼基材上，再於氮氣氛圍下施於 600°C-1h 熱處理，然後進行微結構(XRD、SEM、TEM)分析、奈米壓痕試驗及磨耗試驗，以了解後熱處理對 CrAlSiN 薄膜微結構、硬度及磨耗行為之影響。

實驗結果顯示原 CrAlSiN 薄膜含有 CrN、AlN 結晶相及 Si₃N₄ 非晶質；經氮氣氛圍熱處理後會新增 Cr₂N 相，此結果可提高薄膜硬度(26.4→42.0 GPa)；此外，JIS SKD61 工具鋼經披覆 CrAlSiN 薄膜可改善耐磨耗性，特別是有經後熱處理之薄膜，其耐磨耗性的表現更佳。

關鍵詞：CrAlSiN 薄膜、後熱處理、微結構、硬度、耐磨耗

Abstract

This study used the two targets, Cr metal and AlSi alloy, as well as N₂ reactive gas to synthesize CrAlSiN film on JIS SKD 61 substrates via cathodic arc deposition, and then the coatings were heat-treated at 600°C for 1 hour under N₂ atmosphere. Microstructure analysis (XRD, SEM, and TEM), nano-indentation tests, and wear tests were all conducted for understanding the effects of heat treatment on microstructure, hardness, and wear behavior of CrAlSiN coatings.

The experimental results showed that the CrAlSiN coatings obtained in the study, consisting of CrN, AlN crystalline phases, and Si₃N₄ amorphous. A new phase of Cr₂N was found in the coating structure after the post heat treatment, resulting in an increase of coating hardness from 26.4 to 42.0 GPa. In addition, JIS SKD61 tool steel with the CrAlSiN coatings could improve wear resistance, particularly the coating after heat treatment to reveal the more performance in wear resistance.

Keywords: CrAlSiN coatings, Post heat treatment, Microstructure, Hardness, Wear resistance

1. 前言

隨著模具工業快速發展，在大量生產零件之工業界幾乎皆利用模具來生產，因此也帶動了模具鋼的用量、品種、規格及品質提升⁽¹⁾。熱作模具鋼被廣泛的應

用在模具行業中，主要具備高硬度、強度、耐磨性和韌性外，還應具有良好的高溫強度、高淬透性、耐蝕性及熱疲勞穩定性。對於壓鑄模具鋼，還應具備有表面反覆加熱冷卻不產生龜裂，以及可忍受液態金屬流的沖擊和侵蝕的性能。例如JIS SKD61 模具鋼即是目前廣受使用在熱作模鋼的材料之一，因此種模具鋼含有Cr、W、Mo及V等合金元素，使其具有良好的淬火性和高韌性、抗熱裂能力、耐磨損能力、回火時二次硬化能力較差、熱處理後材料尺寸變形小、中等切削性和高加工性、中等抗脫碳能力等，故經常應用於衝模、壓鑄模、擠壓模等產業中⁽²⁾。

近年來，生產業界多半都是使用表面處理法來增強壓鑄模具的機械強度、壽命等，表面處理可以產生硬度較高的表面以及保有心部的強韌，進而能夠增加材料的耐磨耗性、耐疲勞性、耐腐蝕性等，使壓鑄模具的壽命能夠增加，連帶的也能使製造成本降低許多。表面處理法可分為擴散滲透處理以及表面鍍層法，擴散滲透處理法包含滲碳、滲氮法與滲碳氮化等⁽³⁻⁶⁾，而表面鍍層法包括傳統的電鍍及近年常使用的真空鍍膜處理。真空鍍膜主要利用PVD物理氣相沉積(Physical vapor deposition, PVD) 及化學氣相沉積(Cheical vapor deposition, CVD)⁽⁷⁾，其所沉積的陶瓷硬質薄膜具有高硬度、高強度、低摩擦係數、高抗腐蝕性、耐高溫及耐氧化等優點，特別是PVD的製程溫度又比CVD為低，因此更是廣受工業界使用⁽⁸⁾。真空鍍膜種類眾多，其中氮化物如二元(TiN、CrN、ZrN等)⁽⁹⁻¹¹⁾、三元(TiAlN、CrAlN、CrSiN等)⁽¹²⁻¹⁴⁾及四元(CrTiAlN、CrAlSiN等)^(15,16)薄膜在近年更是廣被研究，甚至於有些已被應用於工業上，例如CrAlSiN薄膜目前已是可商業化之硬質薄膜，並被應用於刀具上。藉由Si元素之添加，可以使CrAlSiN薄膜之硬度更加改善，其具有不錯的硬度值(42GPa)⁽¹⁶⁾。

因此本研究採用SKD61工具鋼作為基材，使用陰極電弧沉積法改變AlSi靶電流以披覆CrAlSiN薄膜，並進一步於氮氣氛圍施於600°C-1h熱處理，探討熱處理前後之CrAlSiN薄膜微結構與硬度的變化，及其對SKD61工具鋼耐蝕性之影響。

2. 實驗方法與步驟

2.1 基材準備及熱處理

本實驗所使用之JIS SKD 61 工具鋼是購自天文貿易公司，為直徑25mm之圓棒，先將棒材裁切成6mm 厚薄片，成分分析列於Table 1。為了使SKD61基材符合實務應用態，所以參照大同特殊鋼之熱處理手冊，將試片置放於鹽浴爐，550°C持溫15min升溫至850°C持溫25min再升溫至1025°C持溫30min後，淬火至50~60°C→經回火處理兩次525°C持溫70min後置於空氣中冷卻，其原素材(As-received)硬度由HRC15 提升為HRC58，由於硬度的提升對於鍍膜的附著性有極大的改善，熱處理步驟與條件如Fig. 1 所示。

Table 1 Chemical compositions of JIS SKD61 Tool steel. (wt%)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V	Fe
0.39	1.05	0.34	0.023	<0.001	5.18	1.27	0.98	Bal.

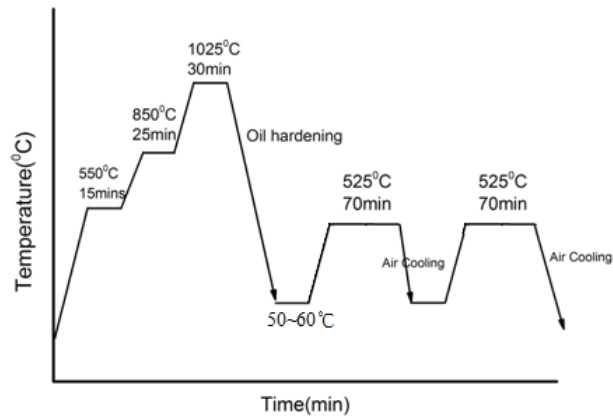


Fig. 1 Schematic diagram of the heat treatment in this study.

2.2 鍍膜處理及後熱處理

本實驗利用陰極電弧沉積(Cathodic arc deposition, CAD)系統，通入氮氣(N₂)以披覆CrAlSiN薄膜。實驗分別使用Cr_(99.5wt%)靶與AlSi_(88.12at%)靶，並通入反應氣體N₂，以期披覆CrAlSiN薄膜在SKD61基材上。詳細參數列於Table 2。

Table 2 CAD processing parameters for CrAlSiN thin film in this study.

Parameter	Condition
Targets	Cr _{99.5wt%} 、 Al _{88Si12} at%
Cathode current	60A 50、60、70A
Working pressure	2.0×10 ⁻² torr
Ion bombardment	-700 V
Substrate bias	-80 V
Substrate temperature	200 °C
Rotation rate	4 rpm
Target to substrate distance	180 mm
Deposition time	60 min

鍍膜完成後，將鍍膜試片放置於 600°C 管型爐(程式控制管型爐)中，石英管內先抽真空(將空氣抽離)再通入 N₂ 10L/min，持溫 1 hour 後破真空取出試片，然後分析熱處理前後薄膜之組成、結構及性質的改變。

2.3 鍍膜結構分析及形貌觀察

本實驗所使用的 X 光繞射儀器(X-Ray diffraction, XRD)型號為 MAV Science M21X 光繞射儀，為了避免基材產生的 peak 訊號影響到膜層的判定，因此本實驗採用低掠角入射方式對鍍膜表面進行膜層之結構鑑定，作 X 光繞射分析。試

驗條件:靶材為 Cu 靶,掃描速率為 0.75°/分,掃描範圍為 20°~ 100°,入射角為 1°。

另外,本實驗使用場發掃描式電子顯微鏡(Field emission scanning electron microscopy, FESEM),型號為HITACHI SU-8000,進行膜層表面形貌與橫截面之觀察。

2.4 奈米壓痕硬度試驗

奈米壓痕量測技術(Nanoindentation)是使用比傳統壓痕測試更尖的壓頭、更小的力,以產生很淺的壓痕,可避開前述的基材效應(Substrate Effect)對硬度的影響,而得到薄膜本身真正的硬度。本實驗所使用之設備為德國製萬能微奈米機械性質試驗機,型號為UNAT-M,壓痕荷重20mN,壓痕深度為0.2 μ m,試驗時利用Berkovich鑽石探針進行壓痕,可得到薄膜之彈性模數及硬度值。

2.5 磨耗試驗

本實驗所使用之磨耗試驗設備為 Ball-on-disk 形式磨耗試驗(CSM Tribometer),為了準確地探討薄膜耐磨耗的特性,採用對磨材為 WC 磨耗條件施以荷重 5N,且磨耗距離為 1000m 及 轉速為 300rpm,在室溫及 65%濕度下進行磨耗試驗。每個試片經過磨耗試驗即可獲得摩擦係數及重量損失率。

3. 結果與討論

3.1. 基材微結構分析

Fig. 2 為 JIS SKD61 基材經實務熱處理前後分析出來之 XRD 圖,SKD61 的 XRD 圖主要峰值出現在 44.6° 之(110)和 65° 之(200)結晶面,此結果與文獻相符,即經熱處理後主要為麻田散體與殘留沃斯田體等混和結構,另碳化物以(Fe-M)₃C 為主,且回火溫度會使殘留沃斯田體變態為回火麻田散體,故熱處理後之 XRD 峰值會較為熱處理的低。Fig. 3 所示為 SKD61 基材經熱處理後之金相組織,試片經熱處理後其金相組織由肥粒體(α -Fe)相變態為麻田散體組織,麻田散體其性質脆硬,故需經回火處理才能符合實務需求,本實驗硬度值為 58HRC。

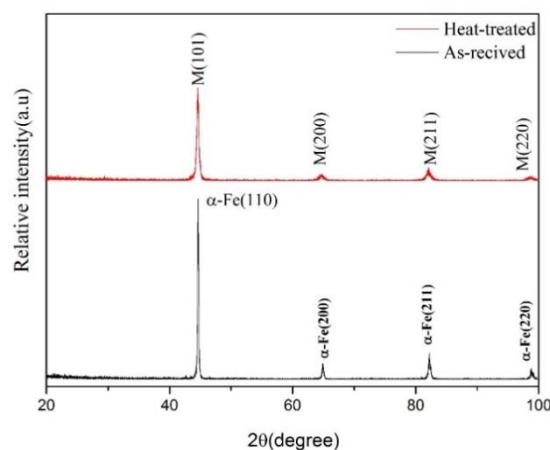


Fig. 2 XRD pattern of the as-received and heat-treated SKD61 steel.

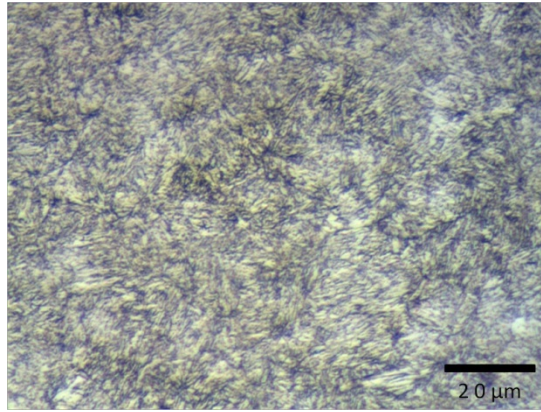


Fig. 3 Microstructure of SKD61 austenitized at 1025°C for 30 min, oil quenched, and then two times tempered at 550°C for 70 min.

3.2 鍍膜成分與結構分析

本研究主要是利用 CAD 法披覆 CrAlSiN 於 SKD61 基材上，其製程參數是變化 AlSi 靶材電流為 50A，60A 及 70A 三種條件，然後施以鍍膜後熱處理，因此試片編號依序為 CrAlSiN-50A、CrAlSiN-60A、CrAlSiN-70A、CrAlSiN-50AHT、CrAlSiN-60AHT、CrAlSiN-70AHT 共六種，另亦披覆只有 CrN 及後熱處理者 CrN-HT，以茲比較。

利用 X-ray 繞射分析儀偵測鍍膜試片之晶面及結晶強度，進而判定薄膜的晶體結構。分析結果如 Fig 4、Fig. 5 所示之 XRD 圖形。並進一步對照 JCPDS 及文獻得知 CrAlSiN 結晶相為 CrAlN(200)、(220)、(311)，優選方向為 CrAlN(200)，為 NaCl 之 FCC 結構，但在圖形中未發現 Si₃N₄ 之訊號，由於峰值有偏移的情形推測 Si 原子可能以微量置換固溶體或以非晶質 Si_xN_y 形式存在於薄膜中，然而經氮氣氣氛下熱處理後之薄膜其繞射峰相對強度較低，可能因相分解(AlN、Cr₂N)及晶粒成長所造成。一般而言材料經熱處理會產生相變化或擴散等行為。故在 Fig. 4、Fig.5 中可以觀察到熱處理後之訊號峰較未熱處理之明顯。由於 AlN、Cr₂N 相峰值相近且與基材重疊不易辨別，故再利用 TEM 更進一步做定性分析。

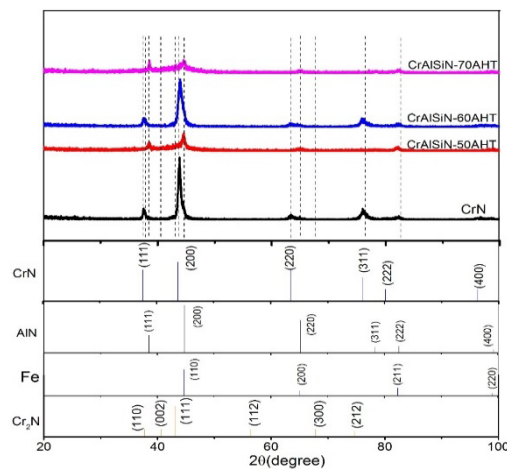


Fig. 4 XRD pattern of CrAlSiN coatings

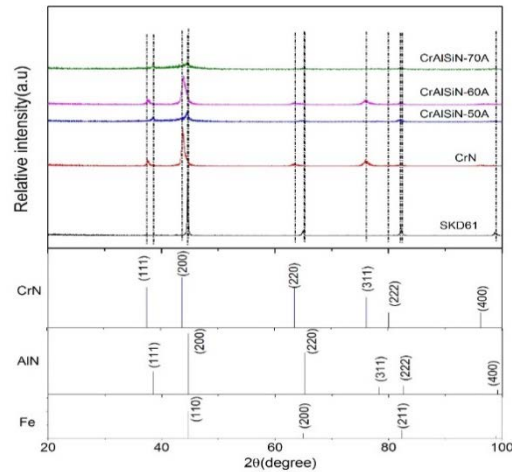


Fig. 5 XRD pattern of CrAlSiN coatings after heat treatment in N_2 .

穿透式電子顯微鏡(TEM)可以提供材料內部形態及晶體原子結構等資訊，因此本實驗取 AlSi 靶電流 60A 試片熱處理前後作橫截面之 TEM 結構分析，藉由繞射圖(Diffraction pattern, DP)解析薄樣品顯微組織與晶體結構，由明視野(Bright field, BF)與暗視野(Dark field, DF)觀察鍍膜結晶形態。**Fig. 6** 為 CrAlSiN-60A 之繞射環，由繞射環可觀察到繞射環呈環狀繞射並無明顯的繞射點，屬於 Si_3N_4 非晶質之薄膜。**Fig. 7** 為 CrAlSiN-60AHT 之薄膜可能因熱處理後再結晶，故繞射環較為明顯，由各繞射環半徑得知 d-spacing 經計算後可求得各繞射環之晶格常數，列於 **Table 3**。其結果分別對應到 AlN 與 CrN 相，此結果與 XRD 圖譜相符合。**Fig. 8** 為 CrAlSiN 薄膜橫截面，可以清楚得知薄膜形貌，中介層 Cr 則約為 65nm，CrAlSiN 膜層厚度約 1.3 μm ，且在 CrAlSiN 薄膜上可清楚觀察到微粒在薄膜中的形貌。**Fig. 9 (a)**與**(b)**分別為 CrAlSiN-60A 薄膜之明視野與暗視野對照圖，在明暗式野中皆可觀察到 Cr 和 Al 的金屬粒子散佈在薄膜中。**Fig. 10(a)**與**(b)**分別為 CrAlSiN-60AHT 薄膜影像，從 TEM 圖像可以觀察到相對普通顆粒形狀和顆粒的晶相大小約 10nm。此外，還發現關於該細晶粒幾奈米，觀察該薄膜的大顆粒，並在更高的放大倍率發現有小晶粒約 5nm (黑格子條紋對比區)分別嵌入的非晶質(白色區域)矩陣；而進一步放大圖像(如 **Fig. 10(c)**)所示可發現在此奈米晶有 CrN (111) 晶面典型間距約為 0.1069nm，故確認在氮化鉻基質摻雜鋁原子而形成非晶態/晶態納米複合材料的微結構。

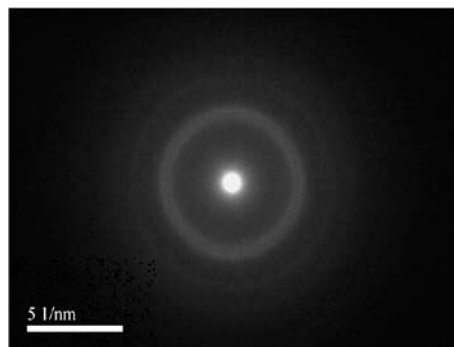


Fig. 6 TEM selected area electron diffraction pattern of the CrAlSiN-60A coating.

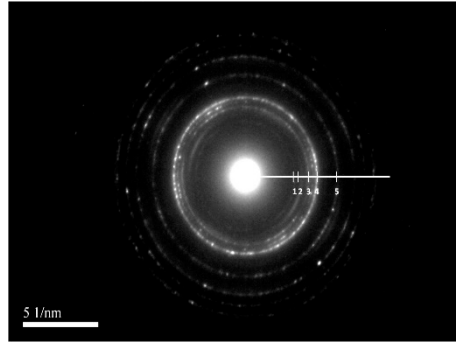


Fig. 7 TEM selected area electron diffraction pattern of the CrAlSiN-60AHT coating.

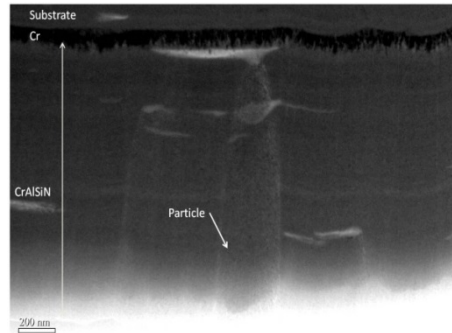


Fig. 8 Cross-sectional TEM image of the CrAlSiN coating.

Table 3 Interplanar distances for the CrAlSiN-60AHT deposited.

Ring number	$D_{hkl}(\text{Å})$	CrN	AlN	Cr ₂ N
1	2.38	2.39(111)	2.33(111)	2.38(110)
2	2.08	2.07(200)	2.02(200)	2.10(111)
3	1.42	1.46(220)	1.43(220)	
4	1.205	1.25(311)	1.16(222)	1.27(212)
5	1.031	1.03(400)	1.01(400)	

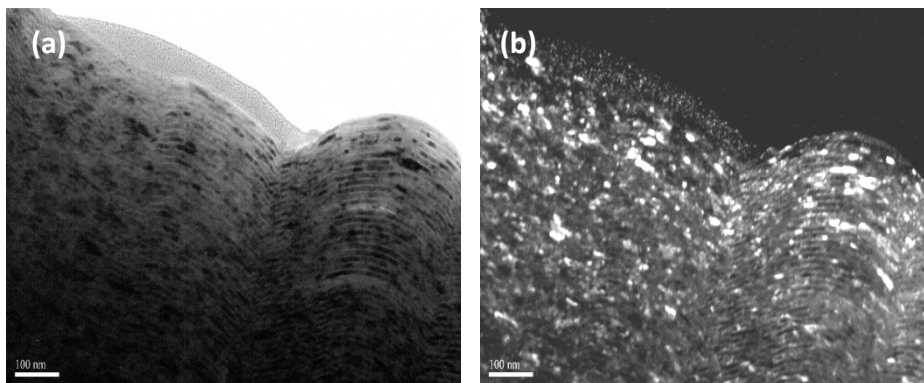


Fig. 9 Cross-sectional TEM images of the CrAlSiN-60A thin Film: (a) bright-field image, and (b) dark-field image.

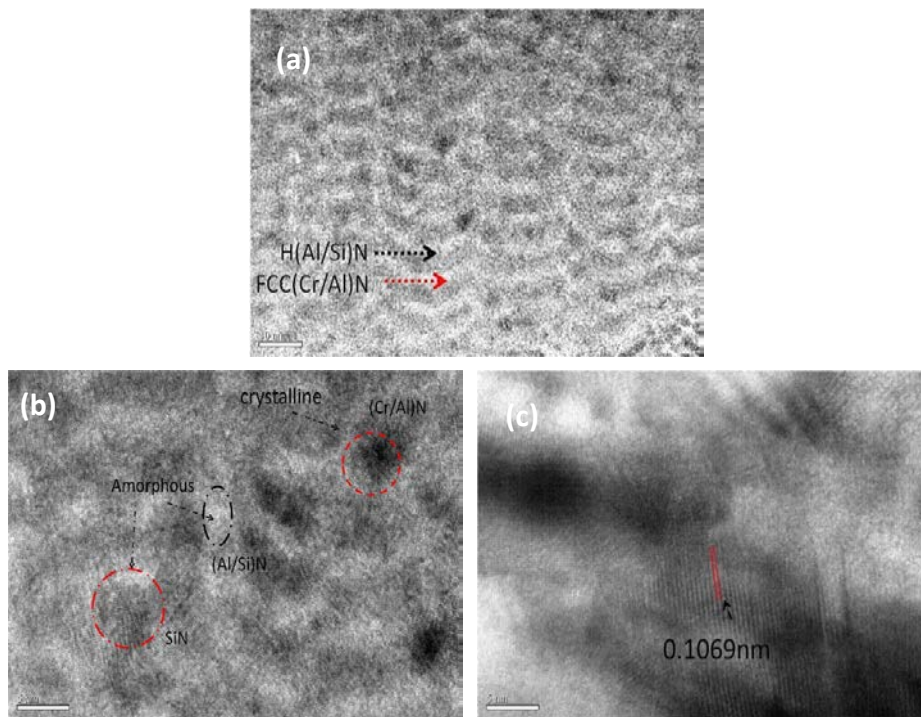


Fig. 10 Cross-sectional TEM images of CrAlSiN coating structure at (a) low, (b) high magnification (5nm), and (c) nanocomposite microstructure.

3.3 鍍膜硬度及楊氏係數分析

為了避免基材效應影響薄膜硬度測量的準確性，因此利用奈米壓痕器 (Nanoindenter) 以壓痕深度小於膜層厚度的十分之一進行壓印與微硬度計做量測，奈米壓痕器除了獲得薄膜硬度外，亦可得知薄膜之楊氏係數 (Young's modulus)，其結果列於 **Fig. 11(a)** 及 **(b)**。由實驗結果得到 Al、Si 元素的添加，薄膜硬度隨著靶電流的增加而提升，且經後熱處理後之硬度更明顯提升。熱處理後硬度值提升主要是因薄膜增加 Cr_2N 結晶相及非晶質相下降，故鍍膜經後熱處理之硬度(H) 值較未熱處理為高。

在楊氏係數(E)方面，材料硬度與楊氏係數值的比值(H/E)與材料的耐磨耗性有直接的關係，當 H/E 越高，薄膜會有較小應變累積量，而其耐磨耗性越佳；反之，當薄膜 H/E 較低時，則會產生較大塑性變形量，導致抗磨耗效果低。

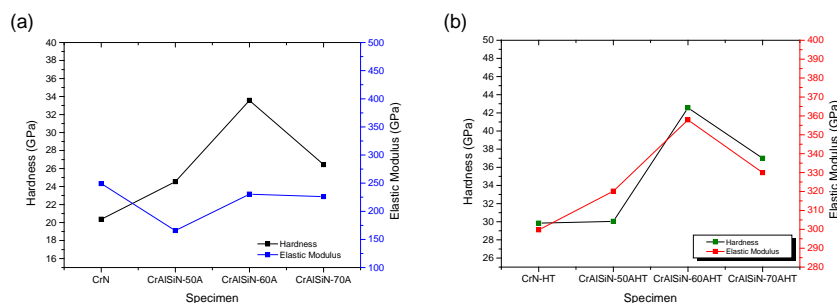


Fig.11 Comparison of hardness and elastic modulus for the CrAlSiN coatings: (a)

Without heat treatment, (b) With heat treatment in N_2 .

3.4 磨耗試驗分析

耐磨耗影響的因素包含硬度、附著性、摩擦力、對磨材、濕度以及表面粗糙度等。而關於基材與膜層的耐磨耗性質評估，可藉由磨耗試驗來檢測鍍膜後其表面摩擦係數的變化，以判斷膜層對於基材的保護。因此本實驗利用磨耗試驗機 (Ball-on-disc)，針對基材以及各組參數的磨耗行為進行探討，Fig.12(a)及(b)為各試片經過 1000m 磨耗後 所獲得之摩擦係數及磨耗距離關係圖，從圖中曲線之比較可得知基材 SKD61 模具鋼的摩擦係數約在 0.516 左右，而鍍上 CrAlSiN 之多層膜試片，其摩擦係數值 0.2~0.6 之間，其中 CrAlSiN-60A 條件不論有無後熱處理之摩擦係數最小約 0.2，其他鍍膜條試片會因熱處理有所改變，但摩擦係數皆比 CrAlSiN-60A 為高。另一方面，Fig.13(a)及(b)則為各試片經磨耗試驗後之重量損失率比較，由此圖中亦可發現 CrAlSiN-60A 重量損失率最低，從此結果可知 CrAlSiN-60A 是耐磨耗性最佳化的條件，並符合 H/E 值愈高時，則其耐磨耗性愈佳之相關性。Fig.14 及 Fig.15 分別是 CrAlSiN 鍍膜有無後熱處理試片經磨耗試驗後之表面形貌，除了 CrAlSiN-60AHT 外，大部分試片因本身 H/E 較低與附著性較不佳的緣故，造成經過磨耗試驗後其表面有大塊膜層的剝落，且剝落膜層之碎屑黏著在磨耗軌跡上，故可觀察到典型的粘著磨耗型態。

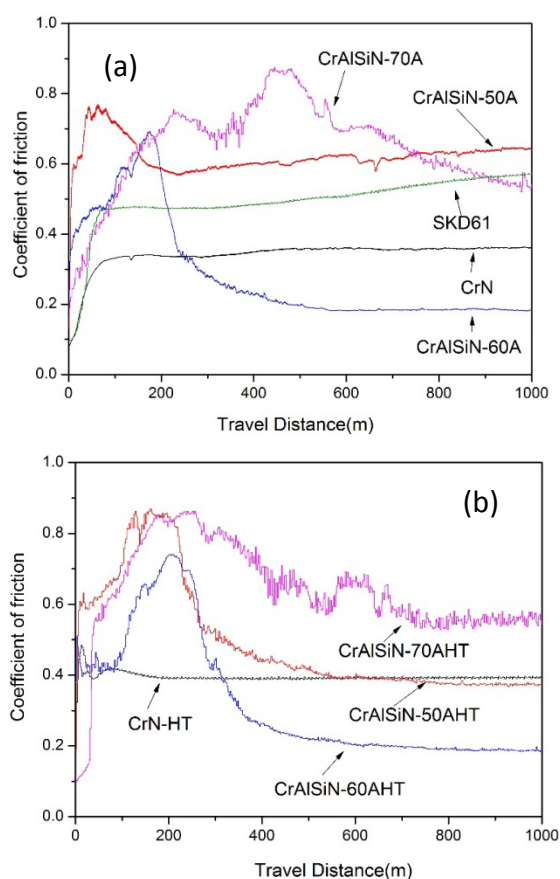


Fig.12 Comparison of friction coefficient among the substrate and the coated specimens: (a) without heat treatment, (b) with heat treatment in N₂.

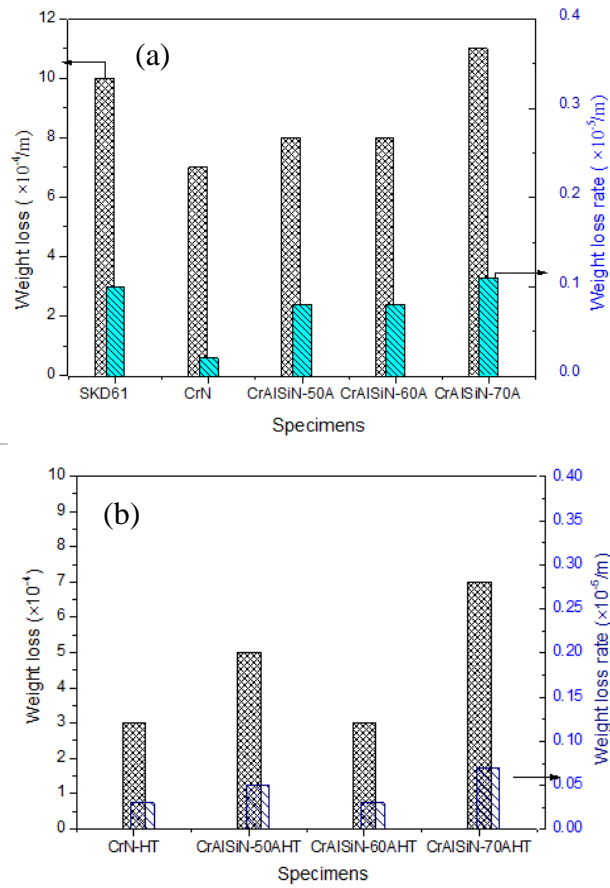


Fig.13 Comparison of weight loss and weight loss rate among the substrate and the coated specimens: (a) without heat treatment, and (b) with heat treatment in N₂.

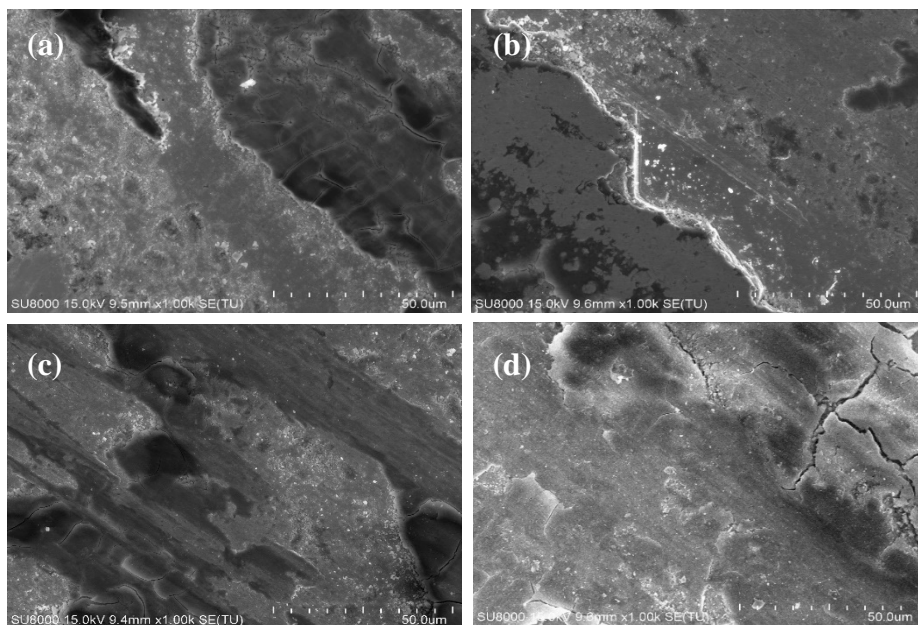


Fig.14 Surface morphologies of the substrate and the coated specimens after ball-on-disc wear test. (a)CrN, (b) CrAlSiN-50A, (c) CrAlSiN-60A, (d) CrAlSiN-70A.

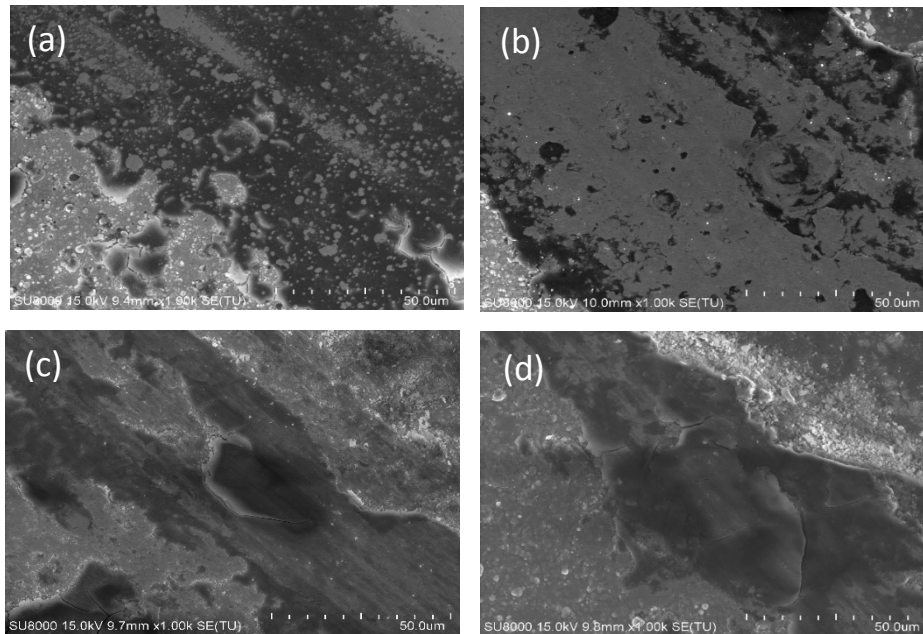


Fig.15 Surface morphologies of the substrate and the coated specimens after ball-on-disc wear test. (a)CrN-HT, (b) CrAlSiN-50AHT, (c) CrAlSiN-60AHT,(d) CrAlSiN-70AHT.

4. 結論

1. 利用陰極電弧沉積技術於 JIS SKD61 工具鋼上沉積 CrAlSiN 薄膜，經 XRD 及 TEM 之分析顯示主要以(200)結晶面為優選方向，而 CrAlSiN 鍍膜組成含有 CrN、AlN 混合相及 Si_3N_4 非晶質相，經氮氣氛圍後熱處理其薄膜表面部分會產生新的 Cr_2N 相。
2. CrAlSiN 鍍膜硬度方面，由於 Al、Si 原子尺寸較小易形成取代型固溶體，使得晶格扭曲而提升了硬度，隨著靶電流的變化及後熱處理，CrAlSiN-60AHT 可獲得最高硬度值約 42GPa。
3. 在耐磨耗性方面，以 CrAlSiN-60A 熱處理前後之薄膜有最低摩擦係數約 0.2，且其耐磨耗性的表現亦最佳。

參考文獻

1. 台灣區模具工業同業公會 <http://www.tmdia.org.tw>.
2. 大同特殊鋼之熱處理手冊。
3. R.G. Bonora,*, H.J.C. Voorwald, M.O.H. Cioffi, G.S. Junior, L.F.V. Santos “Fatigue in AISI 4340 steel thermal spray coating by HVOF for aeronautic application”, Procedia Engineering, vol.2,pp.1617-1623 (2010).
4. J.A. D’iaz, M. Passarelli, J.A. Berríos, E.S. Puchi-Cabrera, “Fatigue behavior of a 4340 steel coated with an electroless Ni-P deposit”, Surface and Coatings Technology,vol.140 ,pp. 45–56(2002).

5. R.L. McDaniels , S.A. White a, K. Liaw, L. Chena, M.H. McCay, P.K. Liaw “Effects of a laser surface processing induced heat-affected zone onthe fatigue behavior of AISI 4340 steel”, *Materials Science and Engineering*,vol.485,pp.500–507(2008).
6. S. Y. Sirin, K. Sirin, E. Kaluc “Effect of the ion nitriding surface hardening process on fatigue behavior of AISI 4340 steel”, *Materials Characterization*, vol.59, pp.3 51-358 (2008).
7. R.F. Bunshah: *Deposition Technology for Films and Coatings*, Noyes Publications, New Jersey, 1982, p.6.
8. K.G. Budinski: *Surface Engineering for Wear Resistance*, Prentice Hall, New Jersey, 1988, p.139.
9. C.H. Hsu, K.L. Chen, J.H. Lu, “Effects of electroless nickel interlayer on surface properties of CrN arc-coated ADI”, *Surface and Coatings Technology*, vol.203 ,pp. 868-871(2008).
10. S.Y. Toon, M.C. Kang, S.C. Kwon, K.H. Kim, ”The influence of counterface materials and humidity on the tribological behavior of arc ion plated TiN films, *Surface and Coatings Technology*,vol.157 ,pp.144-150(2002).
11. J.X. Deng, J.H. Liu, J.L. Zhao, W.L. Song, M. Niu, “Friction and wear behaviors of the PVD ZrN coated carbide in sliding wear tests and in machining processes”, *Wear* vol.264, pp.298-307 (2008).
12. Q. Yang, D.Y. Seo, L.R. Zhao, X.T. Zeng, “Erosion resistance performance of magnetron sputtering deposited TiAlN coatings”, *Surface and Coatings Technology*,vol.188-189 ,pp.168-176(2004).
13. A. Kayani , T.L. Buchanan,, M. Koczyk, C. Collins, J. Lucas, K. Lund, R. Hutchison, P.E. Gannon, M.C. Deibert, R.J. Smith, D.-S. Choi, V.I. Gorokhovskiy, “Oxidation resistance of magnetron-sputtered CrAlN coatings on 430 steel at 800 °C”, *Surface and Coatings Technology* vol.201 pp.4460-4466, (2006).
14. H.Y. Lee, W.S. Jung, J.G. Han, S.M. Seo, J.H. Kim, Y.H. Bae, “The synthesis of CrSiN film deposited using magnetron sputtering system”, *Surface and Coatings Technology* vol.200, pp.1026-1030 (2005).
15. C.H. Hsu, K.L. Chen, Z.H. Lin, C.Y. Su, C.K. Lin, “Bias effects on the tribological behavior of cathodic arc evaporated CrTiAlN coatings on AISI 304 stainless steel”, *Thin Solid Films*, vol.518, pp.3825-3829(2010).
16. S. K. Kim, V.V. Le, P.V. Vinh, J. W. Lee, “Effect of cathode arc current and bias voltage on the mechanical properties of CrAlSiN thin films”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, pp.5400-5404 (2008).