

# 應用 PIII 技術探討 AA7005 鋁合金表面氮化鋁生成機制

Applying PIII process to study the Growth Mechanism of AlN layer on the surface of AA7005 Al Alloy

張為凱<sup>1</sup>

W.K. Chang

吳翼貽<sup>1\*</sup>

Y.E. Wu

艾啓峰<sup>2</sup>

C.F. Ai

蔡文發<sup>2</sup>

W.F. Tsai

<sup>1</sup> 台灣科技大學機械工程學系

<sup>2</sup> 核能研究所物理組

\* 聯絡作者 e-mail: albertwu@mail.ntust.edu.tw

## 摘要

本研究係應用電漿浸沒離子佈植技術(PIII, Plasma Immersion Ion Implantation)來探討脈衝電壓及後續析出熱處理製程對AA7005鋁合金表面氮化鋁改質層之生成機制、厚度及微觀結構的影響。所用之PIII脈衝電壓為10kV至30kV，處理時間(120min.)、電漿源能量(350W)與工作氣壓(0.13Pa)均設定為固定製程參數。試片經PIII處理後應用奈米壓痕試驗機(nano-indentor)與輝光放電光譜分析儀(GDOS)得到硬度縱深曲線圖以及氮元素(N<sub>2</sub>)縱深分佈曲線圖，並以Flat-on-Flat方式進行表面摩擦係數之量測；再以金相顯微鏡及掃描式電子顯微鏡(SEM)進行微觀結構的觀察。並應用雙離子束聚焦式(DB-FIB)技術製作穿透式電子顯微鏡(TEM)試片，觀察改質層之生成分佈、厚度及微觀結構。

研究結果顯示，氮元素植入總劑量與PIII之脈衝電壓為正比關係，脈衝電壓愈高，氮元素總植入量愈大，氮元素植入深度愈深，且峰值亦愈高；隨著脈衝電壓上升，試片表面硬度亦隨之增加。將離子佈植過之試片進行後續熱處理後，在試片內部的氮元素會向外擴散，導致改質層厚度縮減，但能有效的提升試片表面硬度。微觀結構之觀察顯示後續熱處理可促使試片表面生成具連續結構之氮化鋁(AlN)層。PIII處理及後續熱處理皆可有效的降低試片的平均摩擦係數。

關鍵詞: 電漿浸沒離子佈植技術，改質層，氮化鋁層，表面硬度，後續熱處理，

## Abstract

The objective of this study is to investigate the growth mechanism of AlN layer on AA7005 Aluminum alloy using Nitrogen Plasma Immersion Ion Implantation (N-PIII) surface treatment technique. Effects of bias voltage, 10 kV, 20kV and 30kV, of N-PIII process on the thickness, growth rate and microstructure of the modified layer was studied. The influences of post-process heat-treatment on the microstructure and the surface characteristics of the modified layer were investigated and analyzed. Nano-indentation test and Glow Discharge Optical Spectrometer (GDOS) test were conducted on the treated specimens to obtain the hardness depth profiles and the nitrogen depth profiles from the surface of specimen, respectively. The friction coefficients of the modified layer were measured by Flat-on-Flat method.

Specimens being N-PIII treated were subjected to post heat treatment. Then, nano-indentation test, GDOS test, Flat-on-Flat test were conducted on these heat-treated specimens to examine the effects of post-process heat treatment on the surface properties of the modified layer.

Experimental results showed that the penetration depth of nitrogen ion is related to the bias voltage. High bias voltage would produce large penetration depth and extensive nitrogen ions dosage. When the penetration depth reaches a critical value, the nitrogen ions are piled up in the surface layer. High bias voltage can significantly increase the surface hardness of treated specimens.

During the heat-treatment, specimen internal nitrogen would diffuse to the surface reducing the width of modified layer. This phenomenon can promote the formation of aluminum nitride, and to get better surface property. The microstructure observations showed that post heat treatment can promote the formation of continuous AlN layer on the specimen surface. Both PIII process and post heat treatment can effectively reduce the average friction coefficient of treated specimens.

**Key words:** PIII, post heat treatment, AlN layer, AA7005, depth profile,

## 1. 前言

鋁合金與其他金屬材料相較有著容易加工成型以及輕量化等特性。容易加工成型的特性，為現今材料應用在複雜型態工件及零組件小型化的廣泛選擇；而輕量化的金屬結構所帶來的是能源消耗的大量降低<sup>[1]</sup>，特別是需要消耗大量能源的大眾交通工具以高強度比的鋁合金來代替質量重的碳鋼。

雖然鋁合金具有上述多種優點，但是鋁合金的硬度及表面的耐磨耗性與傳統的鋼鐵相比還是有所不及。鋁合金的強度雖可經由熱處理製程而達到明顯的提升，但是表面的改質技術就需要另用其他方法。電漿浸沒離子佈植(PIII, Plasma Immersion Ion Implantation)表面改質技術即是一種可行的選擇，此技術已經被廣泛應用於改善材料之表面硬度、磨耗、疲勞及腐蝕等性質<sup>[1-10]</sup>。材料植入氮離子可使晶格扭曲達到強化的效果，並經由生成氮化物薄膜可顯著強化材料表層強度。對鋁合金進行氮離子佈植強化後<sup>[1-3, 5-9]</sup>，試片之摩擦係數可下降 50% 左右<sup>[3,5]</sup>，而其硬度更可大幅上升<sup>[1,8]</sup>，進而增加材料的磨耗性<sup>[2-3,7-9]</sup>及耐腐蝕性<sup>[4]</sup>。

由於PIII製程的控制參數設定對表面改質層的生成有很大的影響，Sonnleitner等人的實驗結果<sup>[10]</sup>顯示隨著提供電壓之上升表面改質層生成速度與厚度也隨之上升；但副作用是得到厚度極為不平均的

AlN層，因此對實驗一開始的參數控制就顯得極為重要。隨著表層部分的硬度提升導致內部與外部硬度差異過大<sup>[3]</sup>，會使材料受力後易於在此軟硬界面形成裂縫(crack)，造成改質層剝落；此可經由基材的析出強化熱處理來減少鋁合金內部與外部的硬度差異。離子佈植時，氮離子在基材內的擴散速率、分佈曲線、滲透深度等會因佈植的離子組態( $N^+$ 、 $N_2^+$ )之不同而有差異<sup>[5]</sup>。材料表面原本具有的點缺陷於佈植處理時也會對氮離子擴散速率產生影響<sup>[4]</sup>，改變硬度分佈曲線。

本研究係應用電漿浸沒離子佈植技術(PIII, Plasma Immersion Ion Implantation)來探討脈衝電壓及後續析出熱處理製程對AA7005鋁合金表面氮化鋁改質層之生成機制、厚度及微觀結構的影響。所用之PIII脈衝電壓為10kV至30kV，工作時間(120min.)、電漿源能量(350W)與工作氣壓(0.13Pa)均設定為固定製程參數。試片經PIII處理後應用奈米壓痕分析儀(nano-indentor)與輝光放電光譜分析儀(GDOS, Glow Discharge Spectrometer)來得到硬度縱深曲線圖以及氮元素( $N_2$ )縱深分佈曲線圖，並以Flat-on-Flat方式進行表面摩擦係數之量測；再以金相顯微鏡及掃描式電子顯微鏡(SEM)進行微觀結構的觀察。並應用雙離子束聚焦式(DB-FIB)技術製作穿透式電子顯微鏡(TEM)試片，觀察改質層之生成分佈、厚度及微觀結構；探討PIII製程參數對改質層生成、厚度及微觀結構的影響。

## 2. 實驗方法與步驟

### 2.1 試片製作

本實驗所使用材料為 4.5mm×100mm×100mm 之 AA7005 鋁合金正方形中空擠製管，由中山科學研究院第二研究所提供，經定量分析後，其合金成分如第 1 表所示。

Table 1 Chemical composition of AA7005 Al alloy

Composition	Zn	Mg	Mn	Zr	Fe	Cr	Si	Ti	Cu	Al
Specification (wt. %)	4.0 -5.0	1.0 -1.8	0.2 -0.7	0.08 -0.2	0.4 Max	0.06 -0.2	0.35 Max	0.01 -0.06	0.1 Max	Bal.
Measured (wt. %)	4.58	1.43	0.38	0.19	0.14	0.13	0.06	0.03	0.01	93.05

實驗材料先進行 470°C/40min 之固溶處理，再製作成 20 mm x 20 mm x 3 mm 的試片。進行實驗前必須把所有試片以砂紙研磨製 2000 號並拋光。之後，將試片經酒精、丙酮進行震洗以及氮氣吹乾，使拋光面上殘留之碳化鋁、氧化鋁顆粒去除，避免在 PIII 處理時污染腔體與試片。

### 2.2 PIII 製程

本研究係在核能研究所物理組進行實驗與量測工作。電漿浸沒離子佈植技術是將欲強化的金屬基材放置在一充滿著能強化材料表面離子的腔體內，離子所能植入的深度與厚度和實驗設定參數，如：

電漿能量源、脈衝電壓、環境溫度、強化離子濃度以及處理時間等，多項參數的設定有密切的關連性。PIII，亦被稱為 PSII (Plasma Source Ion Implantation)、PBII (Plasma-base Ion Implantation)都是同一種原理的技術，其差異為 PIII 可在較高溫的環境下進行。PIII 的基本設備，如第 1 圖所示，是將離子植入的源頭設計在一個大型腔體中<sup>[11]</sup>。其主要的部分計有：(1)真空腔體；(2)具有冷卻、溫控以及脈衝偏壓的高絕緣平台；(3) 電耦合電漿源(ICR, Inductively Coupling Plasma)；(4)真空系統；(5)多元供氣系統；(6) 電漿源監測系統。電耦合電漿源使材料浸泡於內部充滿電漿的腔體中，並加一負脈衝電壓於材料

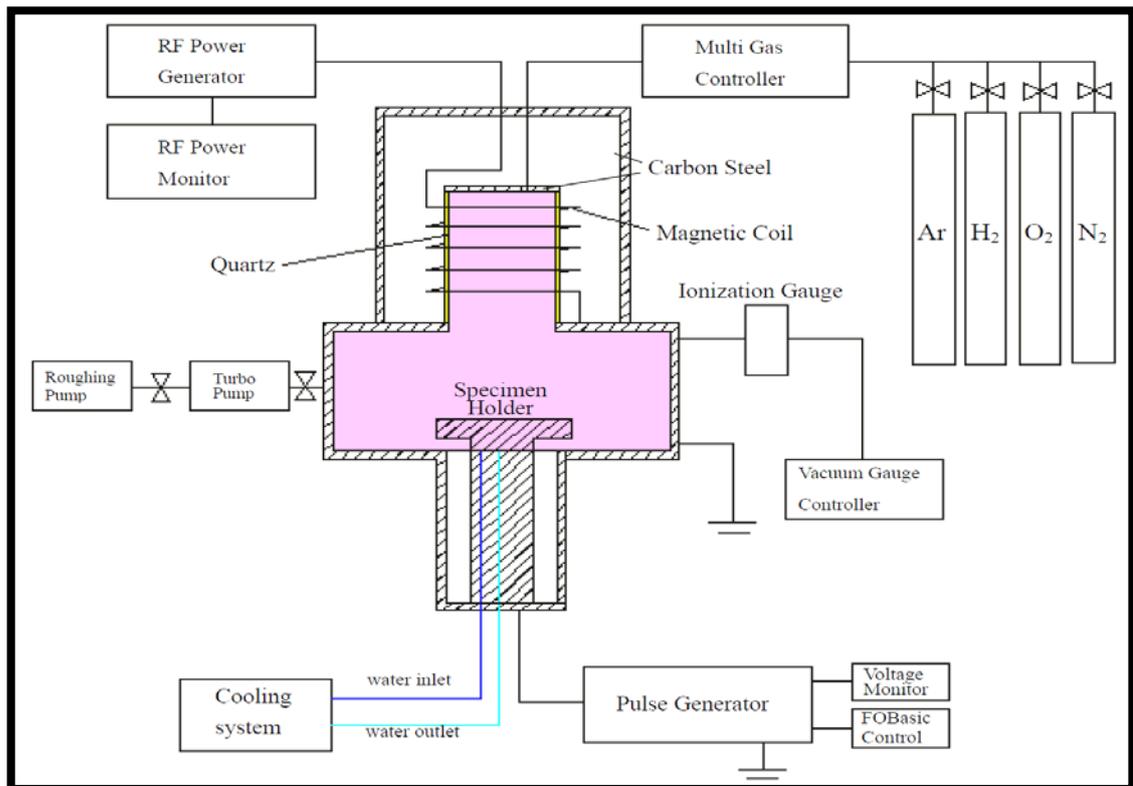


Fig. 1 Schematic illustration of PIII process

上，使環繞其附近的正電荷離子可以受到負壓吸引而以全方位的垂直方

式進入材料，解決以往離子表面硬化技術只能應用單一方向(line-of-sight)方式進行處理，不受材料形狀的限制<sup>[1]</sup>。具有冷卻、溫控以及脈衝偏壓的高絕緣平台，可進行室溫及高溫之離子植入工作，適合對鋁合金基材進行表面改質的工作。

進行PIII處理前，先將腔體抽真空至  $6.6 \times 10^{-4}$  Pa 以下後，通入氬氣 (Ar) 並開啟射頻(RF, Radio Frequency)電漿源，產生氬離子電漿進行試片前處理，其參數設定如第2表所示，目的在於清除試片表面氧化鋁( $Al_2O_3$ )層與殘餘污染物；處理時試片呈負偏壓狀態，會吸引氬離子不斷的轟擊試片表面，一方面可達到試片表面清潔效果<sup>[10]</sup>，另一方面可增加試片之表面能，在後續PIII處理時有助氬與鋁的結合。關閉RF電漿

Table 2 Process parameters for argon plasma pre-treatment

RF power	Gas flow rate	working pressure	Bias voltage	Pulse frequency	Pulse width	Working time
350W	100% Ar/ 50 sccm	0.26 Pa	5kV	200Hz	20 $\mu$ s	30 min.

源，利用真空幫浦系統將腔體內的氣體抽除到實驗要求後，接著將氬氣通入腔體中，調整氬氣的流入量到所需的工作壓力值；再利用RF的方式產生電漿，並於試片載台端施與一個負電壓，使電漿中的氬離子加速植入到試片表面，進行鋁合金表面的PIII改質處理，其

製參數如第 3 表所示。

Table 3 Process parameters for PIII process

RF power	Gas flow rate	working pressure	Bias voltage	Pulse frequency	Pulse width	Working time
350W	100%N <sub>2</sub> / 100 sccm	0.13 Pa	10kV/ 20kV/ 30kV	200Hz	20μs	120 min.

### 2.3 輝光放電分析(GDOS)

輝光放電分析(GDOS) 係運用離子束對試片表面進行轟擊，將表面元素原子激發活化後，利用分光儀分析受激發之原子回到低能階時產生之特徵光譜，可得相對原子百分比(at %)對深度之變化值，量測得試片表層元素的縱深成分分佈。本實驗所使用的機台為核能研究所的 GDS-850A；具 120-800nm 分光範圍，共有 58 條分光頻道及 750mm 寬分光室，其濃度解析度可達百萬分之一(ppm)，深度解析度可達 2nm，最大深度為 600nm。可分析 43 個元素，包括碳、氫、氧、氮、氟、鋰、鈉……等元素；需注意的是 N 有 5%之誤差。

### 2.4 奈米壓痕量測

試片經 PIII 處理後，使用核能研究所的 MTS-XP 系統壓痕分析儀(nano-indentor) 量測表面之微硬度變化。奈米壓痕分析儀可用

來分析工件表面在奈米尺度下之微小結構與機械性質。與一般傳統微硬度機不同的是：微硬度機只能量測硬度；而奈米壓痕分析儀不但能分析硬度與獲得彈性係數，更重要的是它能及時的進行紀錄，並在量測的過程中，得到如第 2 圖所示所壓痕作用力與壓痕深度的關係圖。應用此關係圖，可以進一步的分析極薄薄膜的硬度、彈性係數與破壞韌性等機械性質<sup>[12,13]</sup>。

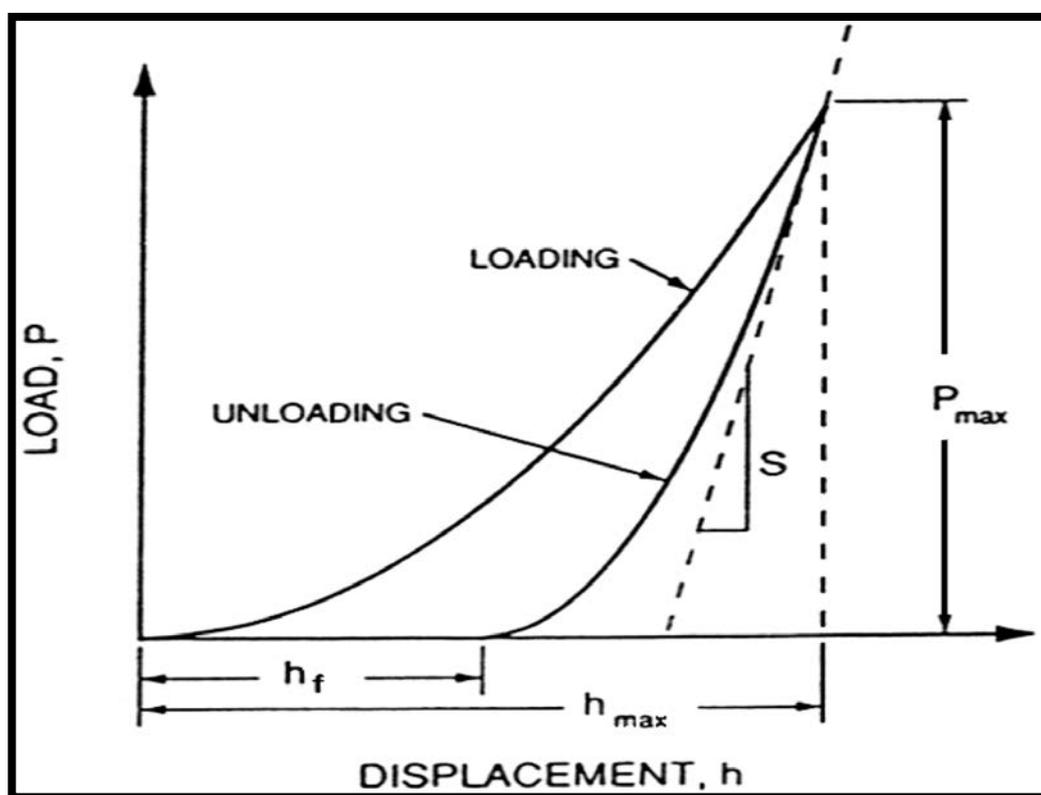


Fig. 2 A typical load-indentation depth curve generated during a nano-indentation experiment

實驗過程中選定解析度較為精密的動態接觸量測模組配合連續剛性量測方法(Continuous Stiffness Measurement, 簡稱 CSM)和

Berkovich 三面錐鑽石探針進行改質層微硬度值之量測。最大測試深度為  $200\ \mu\text{m}$ ，深度解析度可達  $0.01\text{nm}$ ，最大施加荷重可達  $500\text{mN}$ ，荷重解析度可達  $50\text{mN}$ ，每次量測係以隨機 (random) 方式進行 16 次試驗 (trial)。應用奈米硬度試驗機(nano-indentor)量測試片之硬度時，須注意基材效應之影響。當改質層與基材硬度不同，且改質層厚度極薄，在量取硬度值時，就容易受到基材效應影響。當改質層的硬度比基材硬度還要高時，改質層受力後，外加能量不易由改質層變形吸收，故塑性變形區域易擴散至基材。本研究之奈米壓痕量測主要目的係取得 AlN 層之機械性質，根據 Sonnleitner 等人的實驗結果<sup>[10]</sup>，改質層厚度範圍約為  $50\sim 200\text{nm}$ 。由於 AlN 之厚度極薄，以奈米硬度試驗機(nano-indentor)在量取硬度值時，因 AlN 層之硬度大於基材，極易受到基材效應影響。根據 Sara 等人之研究<sup>[14]</sup>，取位於改質層厚度之  $1/10$  處之硬度值，可有效避免基材效應的影響。

## 2.5 熱處理製程

本研究所使用之 T6 熱處理製程係將試片進行  $470^\circ\text{C}/40\text{min}$ . 的固溶處理→淬火(水+5%NaCl) →及  $80^\circ\text{C}/72\text{hr}$ . 人工時效→ $120^\circ\text{C}/70\text{hr}$ . 的人工時效。

固溶處理所使用固溶用鹽為中國熱處理公司所生產之 CH330，成

分為亞硝酸鈉 ( $\text{NaNO}_2$ ) 20%及硝酸鉀 ( $\text{KNO}_3$ ) 80%，適合鋁合金固溶處理的中溫熱處理用鹽。時效部分均置於油浴爐，所使用的油為 S-1080H 淬火油。熱處理製程之固溶處理均於鹽浴爐中進行，溫度控管範圍為實驗設定值 $\pm 2^\circ\text{C}$ ；人工時效處理則在油浴爐中執行，工作溫度控制於實驗設定值 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。淬火處理係採用水冷方式，其淬火液係採用室溫下之 5%鹽水。

## 2.6 微觀結構觀察

將原材及經 PIII 表面改質及後熱處理製程之材料以砂紙依序研磨至 2500 號、氧化鋁粉拋光至  $0.3\mu\text{m}$ ，經超音波清洗後，以 Keller 溶液 ( $2\text{ml HF} + 3\text{ml HCL} + 5\text{ml HNO}_3 + 190\text{ml H}_2\text{O}$ ) 浸蝕 (Etching) 一分鐘，經清水沖洗後吹乾，置入光學微鏡 (Optical microscope) 下進行金相觀察。

為了觀察表面改質層之離子擴散分佈及經磨耗試驗後之表面特徵，以砂輪機截取合適之試片截面部位浸泡於丙酮中，用超音波震盪器清洗以除去雜質，再將試片以銅膠黏於鋁基質載具，以 JSM-6390LV 型掃描式電子顯微鏡 (SEM) 觀察其截面的特徵，探討 PIII 表面改質處理與後續熱處理製程對微觀結構之影響。

本研究係用型號為 Philips Tecnai G2-F20S 的場發射穿透式電子

顯微鏡(FEI-TEM) 進行微觀結構分析，探討後續熱處理對表面硬度值的影響。為能清楚的觀察表面改質層的微觀結構，避免具有較大應力試片之改質層崩裂問題，故應用型號為 FEI Quanta 3D FEG 的場發射雙束型聚焦離子束 (DB-FIB) 來製備 TEM 試片。FIB 具有高解析度電子束(E-beam)及兩束具強大蝕刻能力之平行離子束(I-beam)，使這項儀器兼具檢測及 TEM 試片製備之技術。如第 3 圖所示，此設備除可

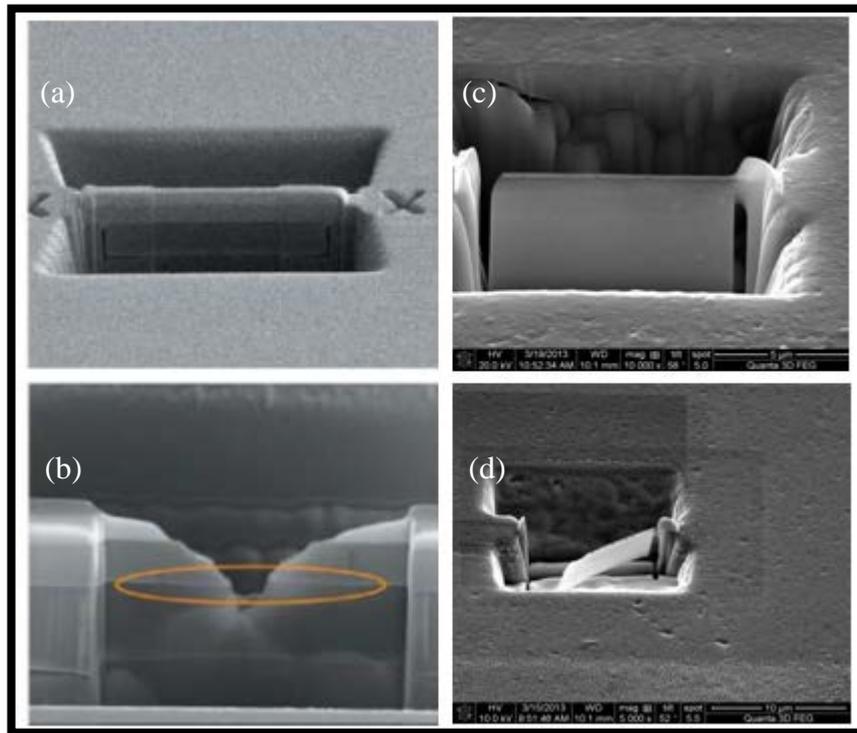


Fig.3 Illustration of FIB process to prepare TEM specimen; process sequence: (a)→(c)→(d); (b) is part of the side view of (a)

增加試片粗切時之厚度，並利用平行切割的方式來製做試片，如此就能克服表面改質層崩裂問題，而提供具適當厚度之 TEM 試片以供分析

[15]。在完成切割程序後，必須先將 SPM 探針固定於 FIB 試片座，利用機台所配置之金屬(Pt)鍍膜與奈米操控器加上 I-beam 的切割，便可將 SPM 針尖取下，輕輕地把此針尖放置於銅網上，便能做進一步 TEM 分析。

## 2.7 摩擦係數量測

本研究係以 Flat-on-Flat 的方式來量測試片表層的摩擦係數。此摩擦係數之測試系統係由本系教授自行研發組裝而得<sup>[16]</sup>，將試片用真空吸附的方式固定於垂直荷重塊，並與應力感測元件相靠於旋轉平台上；對磨之材料為貝達先進材料股份有限公司所生產的 SC1345T 系列 CMP 製程用硬拋光墊，此 SC1345T 拋光墊之密度為  $0.55\text{g/cm}^3$ ；硬度為 48-51 Shore D。透過切向摩擦力之量測即可推算出各改質試片之摩擦係數( $\mu$ )；所使用之垂直荷重為 5N(約 0.5Kg)，旋轉平台轉數為 50 rpm，量測時持續的滴入無水乙醇(absolute ethanol) 以屏除溼度與磨屑之影響，每個量測之時間為十分鐘(相當於 500 轉)。試驗前後試片皆須於微量電子天平量測，以得到試片磨損量。

### 3. 結果與討論

#### 3.1 氮離子縱深分佈

經 PIII 處理的試片，其表層的氮元素縱深分佈情形與改質層厚度、植入之總氮元素劑量及脈衝電壓有極大的關係。改質層厚度的定義為由表層開始，層與層之間氮含量的原子百分比(at.%)差距小於 4%時的深度作為結束區，以 10nm 作為計算單位。第 4 圖所示為試片在兩小時處理時間的條件下，分別於 10kV、20kV、30kV 脈衝電壓進行 PIII 後的氮元素縱深分佈曲線圖，括弧內所示為曲線下的面積，亦即氮元

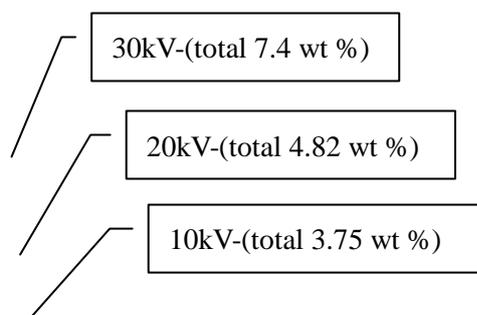


Fig 4. Nitrogen depth profiles for specimens being PIII treated at various bias voltages

素總植入量。他們的曲線形態均近似，隨著脈衝電壓升高，最表層的氮元素含量亦隨之升高，改質層厚度(氮元素滲透深度)亦隨之加厚，

曲線下面積也隨之增加。氮元素含量之高峰值出現在近表面處，有堆積的現象；由於氮離子是經由外力強行植入，當到達某一特定植入量時，濺射出之離子與植入之離子量相同而達到飽和之結果；此特定值入量為基材與植入離子的能量有關。

### 3.2 硬度縱深分佈

第 5 圖所示為試片分別在 10kV、20 kV、30kV 脈衝電壓下進行氮離子佈植後的硬度縱深分佈圖，並將未經處理試片(blank) 的硬度縱深分佈圖予以並列，進行比較。由圖中可看出經 PIII 處理試片的表面硬度明顯大於未經處理者，且隨著脈衝電壓升高，試片表面硬度值越大；試片在 10kV 時的表面硬度提升情況不如 20kV 與 30kV 來的明顯，而 20、30kV 的表面硬度最大值分別可達 4.5GPa 與 5Gpa，如第 4 表所示。隨著脈衝電壓升高，硬度縱深分佈圖之寬度亦隨之增加，直到約 100nm 處回復與原母材相同的硬度。隨著高能量的氮離子對試片表面所造成的濺射效應，使氮離子能滲入試片內部，增加試片內部的硬度。

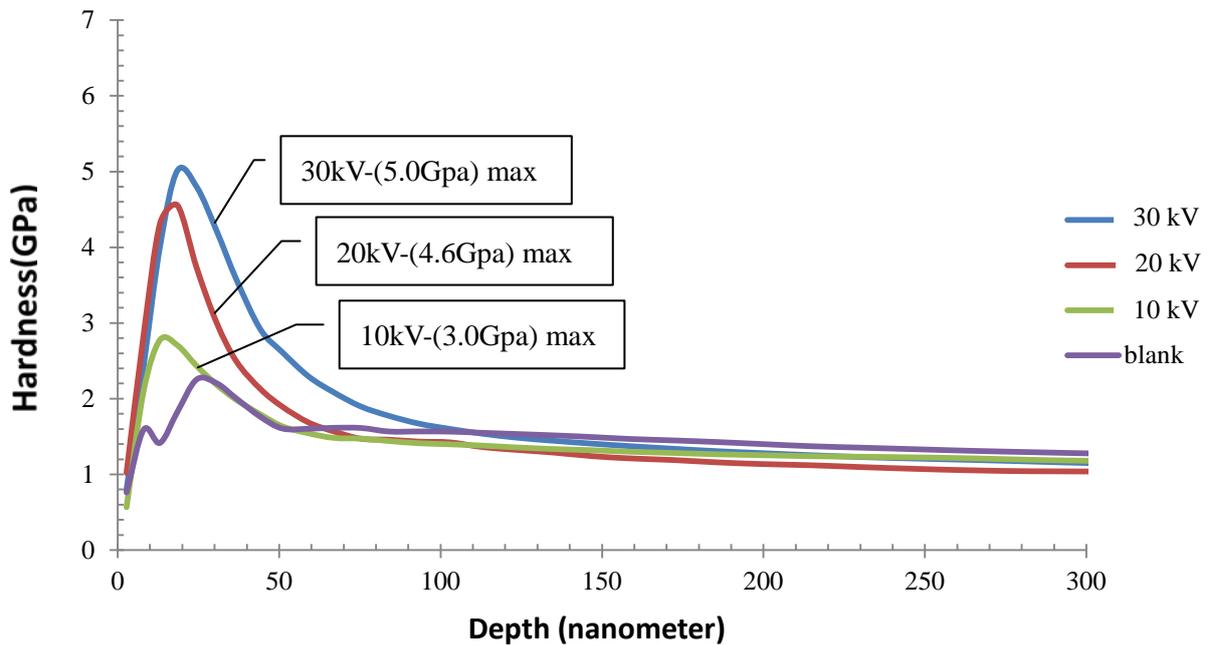


Fig.5 Hardness depth profiles for specimens after various bias voltages; hardness depth profile for untreated blank specimen is also shown for comparison.

Table 4 The maximum hardness values for specimens after PIII at various bias voltages

Sample code	Hardness(Gpa)
7005-blank	2.0
7005-10kV	3.0
7005-20kV	4.6
7005-30kV	5.0

### 3.3 後續熱處理的影響

第 6 圖所示為將經 PIII 處理之試片再予以 T6 熱處理後，所得的氮元素縱深分佈曲線圖。與第 4 圖所示未經後續熱處理者相比，氮元

素最大值及氮元素總植入量皆有下降之趨勢，顯示在熱處理時有部分被植入之氮元素逃離試片。氮離子經脈衝電壓驅使強行進入金屬試片，如未能與 Al 形成 AlN，即以氮原子或氮分子形態存在試片內部。這些原子或分子於熱處理時受熱向內外擴散時，由於試片表層經過離子轟擊，使其結構上較內部鬆散，而內部的晶格結構較外部完整，易阻礙他們向內部擴散，而迫使這些原子或分子向表面擴散，逃逸到試片外。30kV 試片有較明顯氮元素逃逸現象，推估原因是試片表面晶格結構受較高能量之離子轟擊，致使的氮元素較易向外擴散所致。但試片經後續熱處理之氮元素縱深分佈曲線圖之最大值深度均有小幅向內移動之趨勢，顯示出氮元素亦有向試片內擴散。20kV 試片的氮元素含量最大值雖高於 30kV 試片，但其氮元素總植入量(曲線下面積)依然小於 30kV 試片，見第 6 圖。

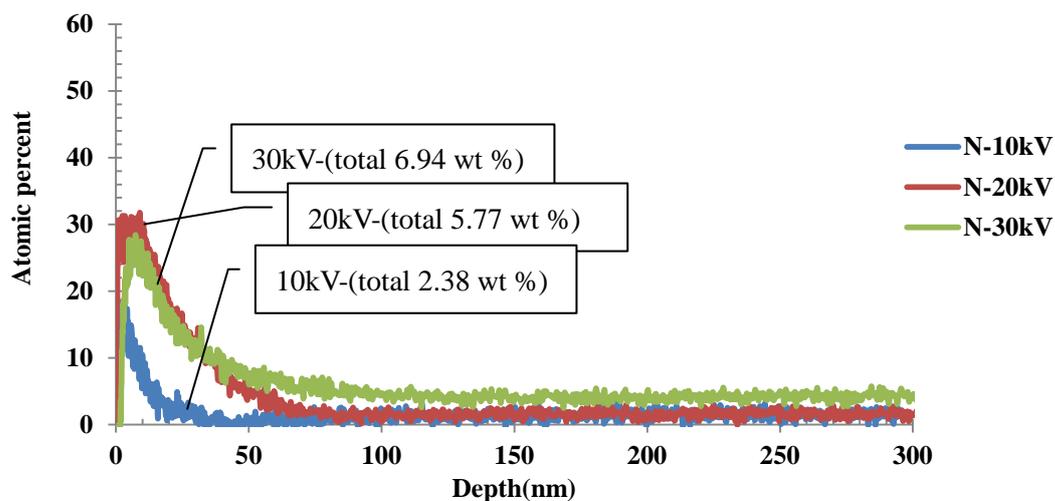


Fig. 6 Nitrogen depth profiles for specimens after PIII+T treatments

試片經 PIII 及後續 T6 熱處理後，其硬度縱深分佈曲線圖如第 7 圖所示，每條曲線之最大硬度值皆列示於第 5 表。由表 5 中可觀察到 10kV-T 試片的硬度提升依舊不明顯，但是 20kV-T 及 30kV-T 試片則分別大幅度的提升到 7.9 Gpa 與 9.3Gpa。AA7005 屬熱處理型鋁合金，經熱處理過後基材有析出強化之效果，其析出物為緻密且尺寸較小之整合型 G.P. zones 及半整合的  $\eta'$  於晶界與基地內，產生有效的析出硬化，造成表面硬度的提高。第 6 圖的實驗結果顯示氮元素在熱處理時有明顯逃離之現象，但整體表面硬度還是有大幅提升。

Table 5 The maximum values for specimens after PIII+T treatment

Specimen code	Hardness(Gpa)
7005-blank-T	3.0
7005-10kV-T	4.6
7005-20kV-T	7.9
7005-30kV-T	9.3

比較第 7 圖及第 5 圖可觀察到經後續熱處理的硬度縱深分佈寬度較未熱處理者略窄，各試片最大硬度值的縱深位置也稍微向外部移動，顯示試片較內部之氮元素經熱擴散作用向試片外部移動，使靠近試片表面附近處的氮元素含量增加，增加鋁和氮元素結合為 AlN 的機率，增加試片表層硬度。

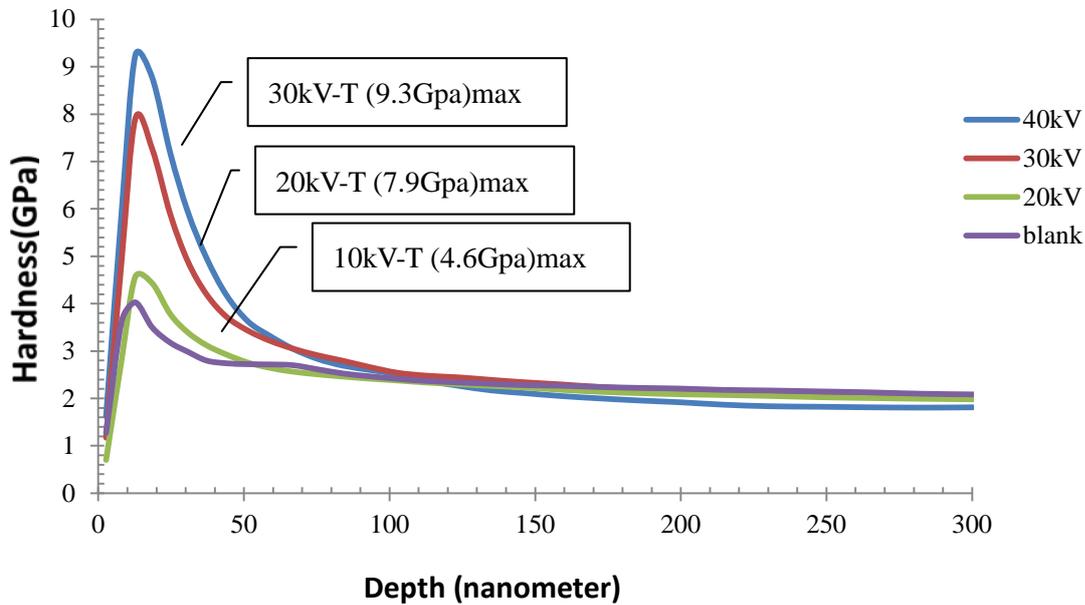


Fig. 7 Hardness depth profiles for specimens after post treatment; blank specimen is also subjected to T6 treatment

### 3.4 表層顯微組織

AA7005 鋁合金經 PIII 處理之改質面與接觸冷卻系統基座之冷激面之金相如第 8 圖所示。改質面之晶粒寬度約  $100\ \mu\text{m}$  (~ASTM 4 號)，冷激面之晶粒寬度約  $50\ \mu\text{m}$  -  $60\ \mu\text{m}$  (~ASTM 5 號)。離子佈植過程中，電漿本身之溫度加上轉化離子衝擊動能之溫度，將使得改質面之晶粒成長；而冷激面因與溫度控制在攝氏  $18^\circ\text{C}$  之循環冷卻系統直接接觸，仍維持較小之晶粒尺寸。改質面與冷激面之不同晶粒尺寸將造成整體機械性質之差異，故工件經 PIII 處理後必需做後續熱處理，避免工件扭曲或鍍層崩落。

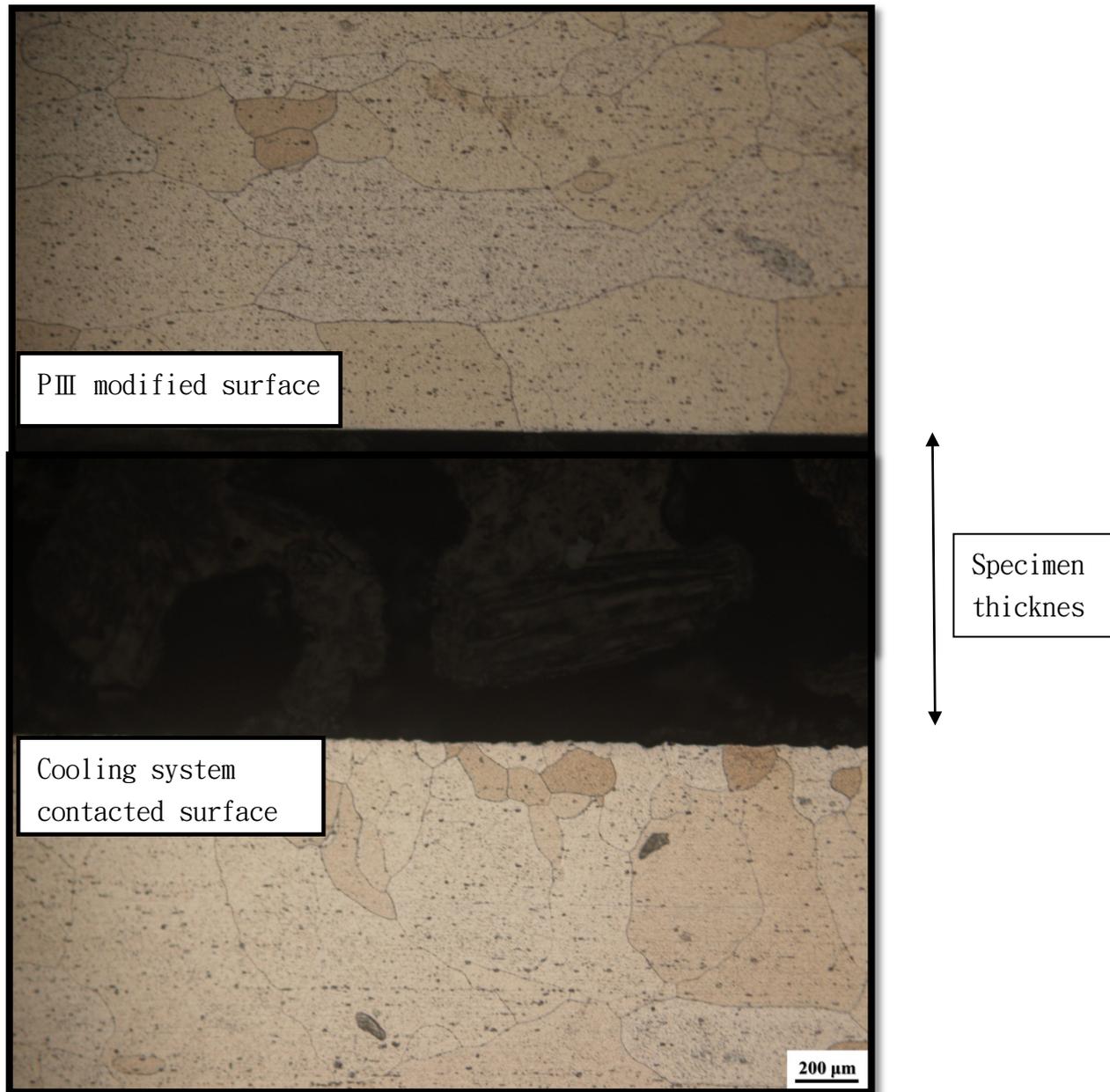


Fig. 8 Microstructures of PIII modified surface and cooling system contacted surface

所有僅經 PIII 處理的試片在 SEM 未能觀察到任何擴散層，但所有經後續熱處理試片的橫截面在 SEM 皆能觀察如第 9 圖所示具有多

處黑點之擴散層。經 EDS 做定點元素分析，結果示於第 6 表。第 6 表的數據顯示擴散層為含氮元素與氧元素的區域，它們的含量皆在 1.0 at.% 以上，因 EDS 對氮元素與氧元素的敏感度不高，實際的含量應比所顯示的值要高。因此研判改質層的組成類似 Usta 等人<sup>[17]</sup> 所定義的白層結構。

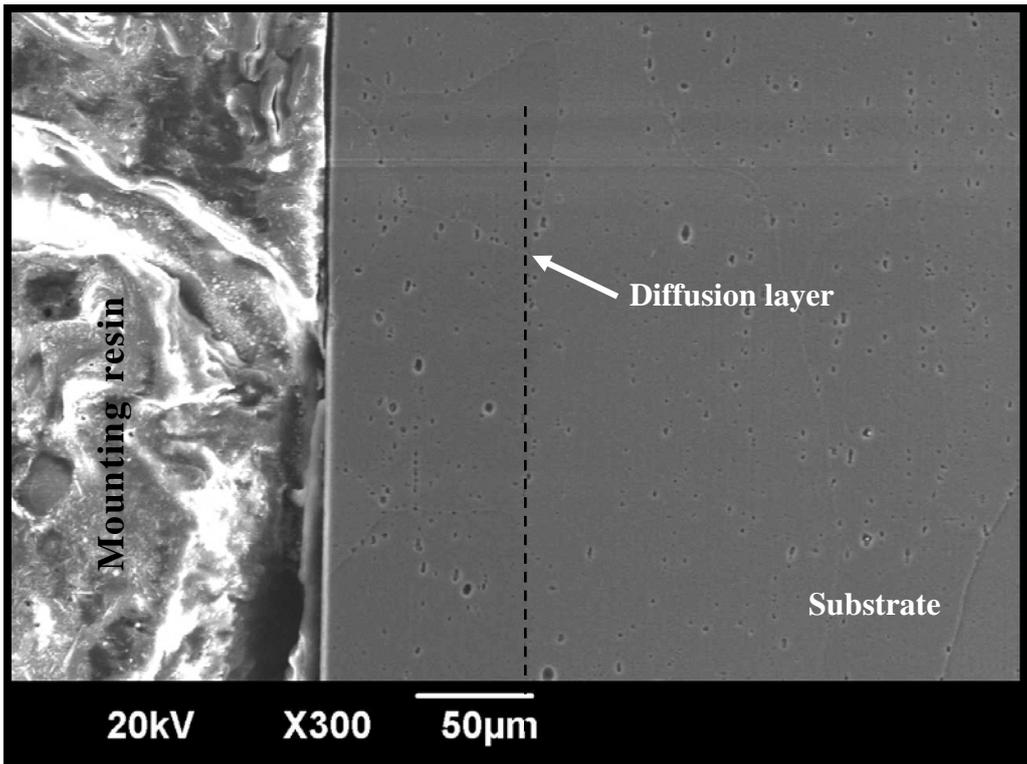


Fig. 9 Cross-sectional SEM image of AA7005-30kV-T specimen

Table 6 EDS analysis results of the marked region inside the diffusion layer

Element	Weight%	Atomic%
N	0.53	1.06
O	0.59	1.02
Mg	0.68	0.77
Al	91.73	94.36
Mn	0.48	0.24
Zn	6.00	2.55
Totals	100.00	

以 FIB 所製作僅 PIII 處理試片的 TEM 試片未能觀察到任何擴散層的結構；惟以 FIB 所製作經 PIII+T 處理 TEM 試片均可觀察到如第 10 圖所示之。第 10 圖為 AA7005-30kV-T 試片之 TEM 明視野影像，可明顯觀察到擴散層是由泛白色亮點的白層及泛灰色層所組成，且為連續結構。檢視第 11 圖(第 10 圖的放大)可確認白色亮點為氣泡 (bubble)，此結果與陳力俊等人<sup>[18]</sup>在離子佈植的矽晶片經退火後之觀察結果相似。應用 GDOS 所得 PIII 試片之元素縱深分佈分析結果顯示，僅偵測得鋁元素、植入之氮元素及極少量之氧元素，並無其他可行成氣體分子之元素訊號。可依據此結果推論氣泡之生成係由植入之氮離子( $N^+$ 及  $N_2^+$ )接受負電荷後形成氮原子或氮分子，經熱處理所給的熱能之影響形成氣泡之結果。

第 12 圖所示為第 10 圖中白層之晶格成相圖(lattice image)，經由 Gatan Digital Micrograph 軟體量測其晶格間 (例如第 13 圖所示)，且與第 7 表所示之 JCPDS 卡氮化鋁資料比對，所得結果分別為(101) 平面間距 (0.2325nm)、(002) 平面間距 (0.2499nm)、(101) 平面間距 (0.274nm)；確認白層為氮化鋁層，係由小於 50 nm AlN 晶粒所組成。AA7005-30kV-T 試片之氮化鋁層厚度約為 50nm (AA7005)，為所有試片中最厚者。在所有經後續熱處理試片之氮化鋁層內皆觀察到氣泡 (bubble)。

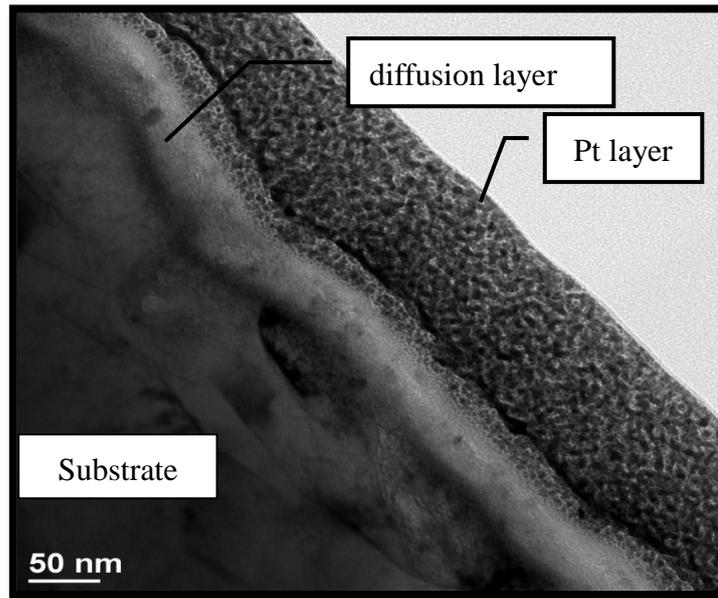


Fig. 10 TEM image of the diffusion layer obtained from AA7005-30kV-T specimen

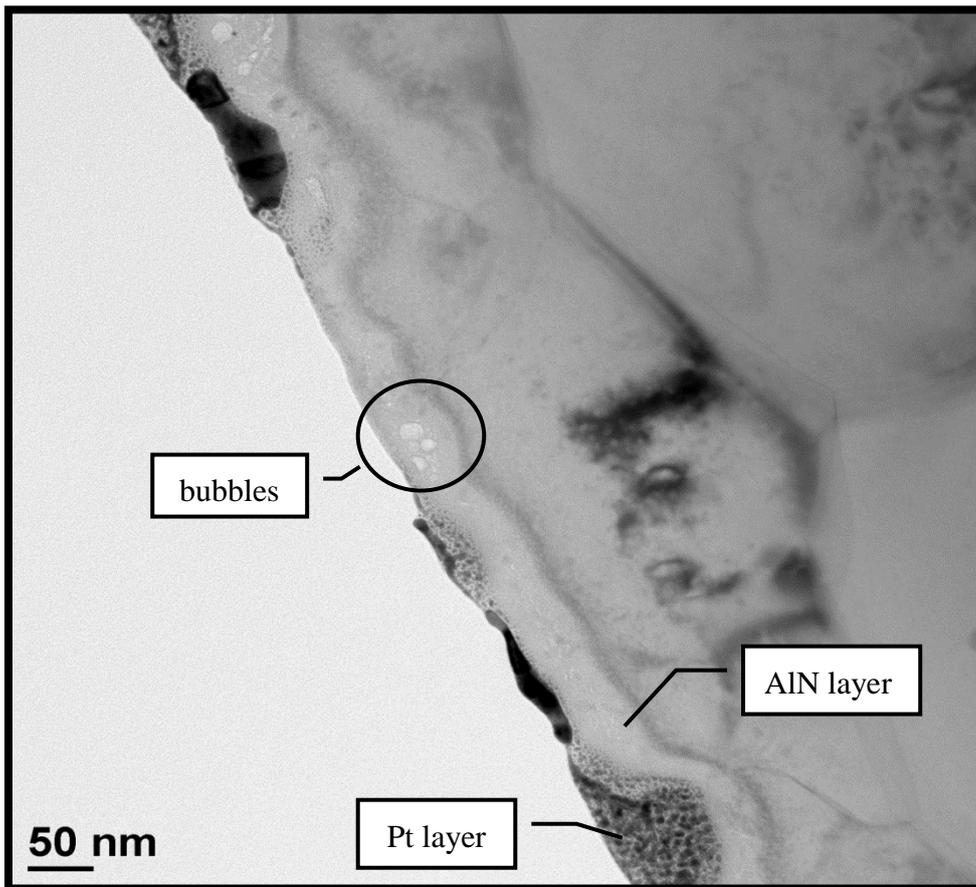


Fig. 11 Blow-up of fig. 10 to show the existence of bubbles

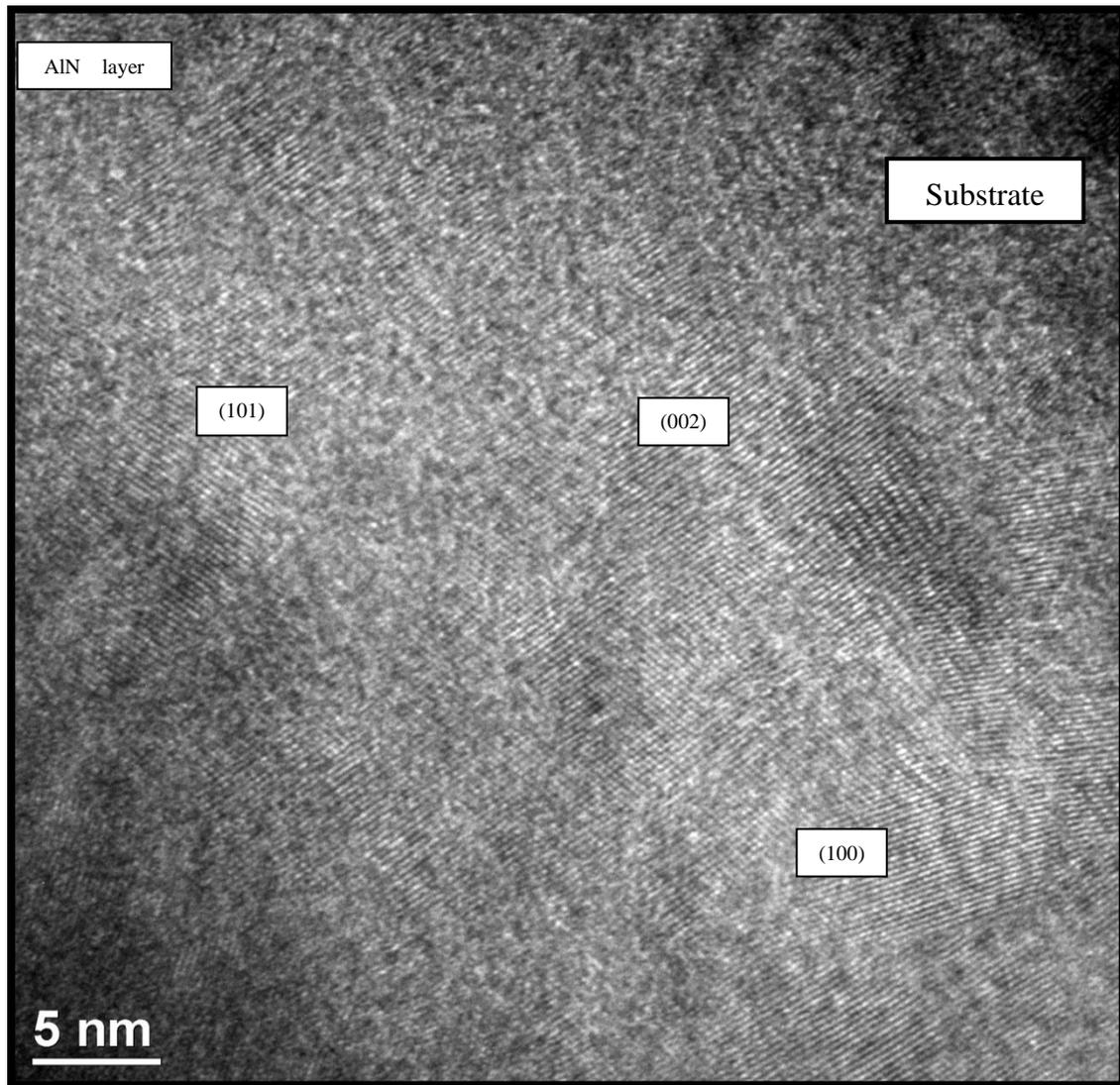
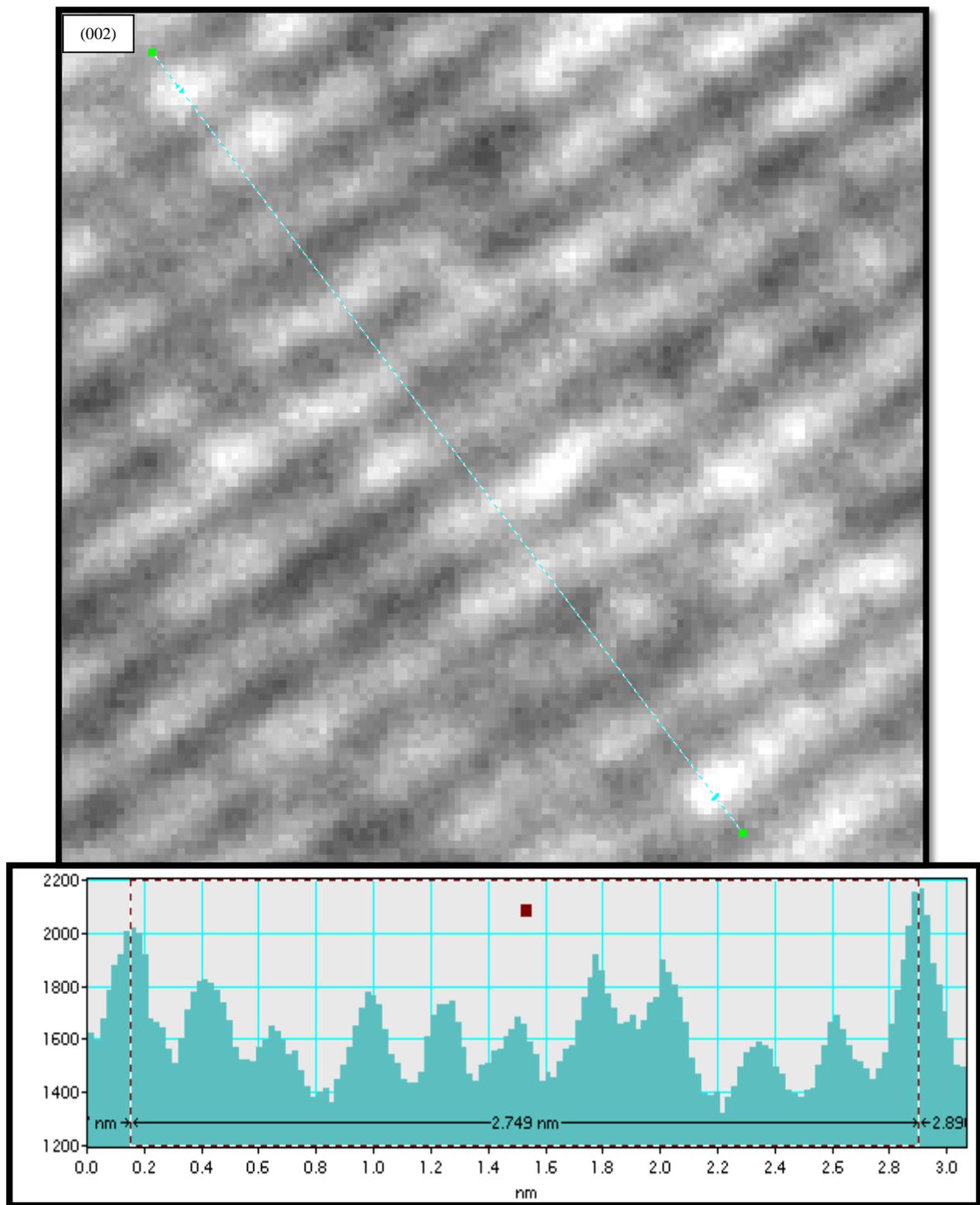


Fig. 12 Lattice image of the white layer shown in Fig. 11

Table 7 JCPDS DATA OF AlN

d(Å)	(hkl)	Intensity	$2\theta$ ( $\lambda=1.5418\text{\AA}$ )
2.6950	100	100	33.218
2.4900	002	60	36.039
2.3710	101	80	37.925
1.8290	102	25	49.801
1.5559	110	40	59.358
1.4133	103	30	66.045
1.3475	200	5	69.734
1.3194	112	25	71.424
1.3007	201	10	72.622
1.2450	004	1	76.441



$$d=2.749/11=0.2499\text{nm (002)}$$

Fig. 13 Lattice spacing measurement for (002) plane

依據氮元素縱深分佈曲線圖、硬度縱深分佈曲線圖、及表層顯微組織觀察結果可得下述推論：

PIII 處理時氮離子( $N^+$ 及  $N_2^+$ )被植入試片內，如與鋁原子直接碰撞則結合為，否則接受電子後形成氮原子或氮分子，存在於試片表層之鋁元素晶格缺陷，扭曲晶格結構，增加試片表層的硬度(見第5圖)；且形成一富氮的環境，在此環境內氮/鋁原子數的比值最高可達0.9-1.0(見第4圖)。此時氮化鋁僅以原子型態或聚團方式存在，故SEM及TEM皆無法觀察到擴散層的存在。

經熱處理所給的熱能之影響，氮元素向內外擴散，部份逃逸出試片，降低試片之氮元素總植入量(見第6圖)；部份氮與鋁結合為氮化鋁，在試片表面形成具連續結構之氮化鋁，提昇試片表層硬度(見第7圖與第10圖)；另有部份氮元素形成氣泡存在氮化鋁層內(見第11圖)；僅有極少量的氮原子向內部滲透擴散(見第6圖)。因此所有經PIII+T處理的試片皆於表面生成具連續結構之氮化鋁層。

### 3.5 摩擦係數量測

第8表所示為基材與僅經PIII處理後未進行熱處理的各式片平均摩擦係數，如表4-6所示。經PIII處理之AA7005試片的平均摩擦係數皆明顯較未者表面處理為低，母材的平均摩擦係數為0.156，隨着脈衝電壓的增加，試片之平均摩擦係數亦隨之降低，由10kV處理試片的0.126降至20kV處理試片的0.093，最低平均摩擦係數為經

30kV 處理的試片之 0.086。

Table 8 Average friction coefficient of all specimens

Specimen code	average friction coefficient ( $\mu$ )
AA7005-PIII	
AA7005	0.156
AA7005-10kV	0.126
AA7005-20kV	0.093
AA7005-30kV	0.086
AA7005-PIII-T	
AA7005-10kV-T	0.089
AA7005-20kV-T	0.055
AA7005-30kV-T	0.056

試片經 PIII+T 處理後，其平均摩擦係數皆有明顯的降低，與第 7 圖所示之表面硬度值結果相符，最低之平均摩擦係數為~0.056。30kV-T 試片之表面硬度雖已提升至 9.3Gpa，平均摩擦係數值卻無明顯改變，此可能與基材效應對表面硬度量測值之影響有關<sup>[14]</sup>；20kV-T 試片之硬度縱深分佈曲線之幅寬較窄，致使表面硬度最大值偏低，所以會產生表面硬度增加，而平均摩擦係數無明顯變化的現象。

#### 4. 結論

本研究實驗結果，共得下列數項結論：

1. 氮元素植入總劑量與 PIII 之脈衝電壓為正比關係，越高的脈衝電壓，所能植入的氮元素總劑量愈大，氮元素能植入深度愈深，且峰值亦愈高；隨著脈衝電壓上升，試片表面硬度亦隨之增加。

2. 後續熱處理，會降低試片之氮元素總植入量及峰值，但能有效的提升試片表面硬度。
3. SEM 及 TEM 皆未能在 PIII 處理試片內觀察到氮化鋁(AIN)層。
4. 微觀結構之觀察顯示後續熱處理可促使試片表面生成具連續結構之氮化鋁(AIN)層，且在氮化鋁層內皆有氣泡(bubble) 產生。
5. PIII 處理及後續熱處理皆可有效的降低試片的摩擦係數。經 PIII-30kV 處理試片之摩擦係數後可自 0.156 降自 0.089，再經後續熱處理可降到 0.056 。

## 參考文獻

- [1] H. Liu , B. Tang, L. Wang, X. Wang, and B. Jiang, “Fatigue life and mechanical behaviors of bearing steel by nitrogen plasma immersion ion implantation”, *Surface & Coatings Technology*, 201, 2007, pp.5273–5277.
- [2] P. Vissutipitukul and T. Aizawa, “Wear of plasma-nitrided aluminum alloys”, *Wear*, 259, 2005, pp.482–489.
- [3] R.J. Rodriguez, A. Sanz, A. Medrano, and J.A. Garcia-Lorente, “Tribological properties of ion implanted Aluminum alloys”, *Vacuum*, 52, 1999, pp.187-192.
- [4] K.C. Walter, R.A. Dodd, and J.R. Conrad, “Corrosion behavior of nitrogen implanted aluminum”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 106, 1995, pp.522-526.
- [5] J. R. Conrad, J. L. Radtke, R. A. Dodd, F. J. Worzla, and N. C. Tran, “Plasma Source Ion Implantation Technique for Surface Modification of Materials”, *Journal of Applied Physics*, 62, 1987, pp.4591-4596.
- [6] T. Yamanishi, Y. Hara, R. Morita, K. Azuma, E. Fujiwara, and M. Yatsuzuka, “Profile of implanted nitrogen ions in Al alloy for mold materials”, *Surface and Coatings Technology*, 136, 2001, pp. 223-225.
- [7] Y. Hara, T. Yamanishi, K. Azuma, H. Uchida, and M. Yatsuzuka, “Microstructure of Al-alloy surface implanted with high-dose nitrogen”, *Surface and Coatings Technology*, 156, 2002, pp. 166–169.
- [8] L. Guzman, G. Bonini, M. Adami, P.M. Ossi, A. Miotello, M. Vittori-Antisari, A.M. Serventi, and E. Voltolini, “Mechanical behavior of nitrogen-implanted aluminum alloys”, *Surface Coating Technology*, 83, 1996, pp. 284-289.
- [9] H.R Stock, C. Jarms, F. Seidel, and J.E. Doring, “Fundamental and applied aspects of the plasma-assisted nitriding process for aluminum and its alloys”, *Surface and Technology*, 94-95, 1997, pp.247-254.
- [10] R. Sonnleitner, K. Spiradek-Hahn, and F. Rossi, “Microstructure of plasma nitrided layers on aluminium”, *Surface and Coatings Technology*, 156, 2002, pp. 149–154.
- [11] 蔡文發, “電漿浸沒離子佈植技術,” 核研所 PIII 技術介紹。
- [12] G. M. Pharr, W. C. Oliver and F. R. Brotzen, “On the Generality of the Relationship Among Contact Stiffness, Contact Area, and

- Elastic Modulus During Indentation”, *J. Mater. Res.*, Vol.7, 1992, pp.613-617.
- [13] W. C. Oliver, An improved Technique for Determining Hardness and Elastic Modulus Using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments, *J. Mater. Res.*, Vol.7, No.6, 1992, pp.1564-1583.
- [14] R. Saha and W. D. Nix, “Effect of substrate on the determination of thin film mechanical properties by nano-indentation”, *Acta Materials* 50, 2002, pp.23-38.
- [15] 林明為 M. W. Lin、羅聖全 S. C. Lo、朱仁佑 J. Y. Chu、蔡枝松 C. S. Tsai、林麗娟 L. J. Lin、葉吉田 J. T. Yeh，雙粒子束聚焦式離束 (DB-FIB) 技術在材料檢測分析上之應用與發展，工研院材化所 (MCL/ITRI) 材料檢測分析技術專題，民國96年。
- [16] C. C. Chen, M. H. Fang, C.Z. Feng, I. P. Yao, Y. C. Hung, and Kun-Cheng Tsai, “Analysis on polishing properties of CMP Pads”, *Proc. of the International Conference on Planarization / Polishing Technology*, Hsinchu, Taiwan, November 11-13, 2008.
- [17] M. Ueda, I. Oney, M. Yildiz, Y. Akalin, A.H. Ucisik, “Nitriding of AISI 316L surgical stainless steel in fluidized bed reactor”, *Vacuum*, Vol.73, 2004, pp.505-510.
- [18] 陳力俊、張力、梁鉅銘、林文台、楊哲人、鄭晃忠，材料電子顯微鏡學，行政院國家科學委員會機密儀器發展中心，pp. 347-348，民國83年。

