

AISI 304 不銹鋼電弧披覆 TiN/CrN 多層膜之耐磨耗性研究
Study on Wear Resistance of AISI 304 Stainless Steel Arc-coated TiN/CrN
Multilayer Films

楊憲任 許正勳 李函寬
S.Z. Yang C.H. Hsu H.N. Lee
 大同大學材料工程研究所

摘要

本研究利用陰極電弧沉積(Cathodic arc deposition)技術在 AISI 304 不銹鋼表面披覆 TiN/CrN 多層膜，並設定不同載台轉速(1, 2, 4, 8 rpm)為鍍膜參數，然後再以 SEM、XRD 及 TEM 進行鍍膜形態觀察與結構分析、利用奈米壓痕檢測鍍膜硬度(H)與彈性係數(E)，以及進行 Ball-on-disk 磨耗試驗，以瞭解此多層膜對 AISI 304 不銹鋼磨耗行為之影響。實驗結果顯示，當載台轉速為 4 rpm 時，所獲得的 TiN/CrN 多層膜結構最緻密(層間距約 42nm)、表面粗糙度最小(Rq 值 = 0.328 μ m)及附著性最佳(壓痕試驗 HF1)，並可同時擁有高硬度(25.8GPa)、高彈性係數(217.6GPa)，因此可降低其摩擦係數(0.78→0.55)及增加耐磨性。

關鍵詞：陰極電弧沉積、AISI 304 不銹鋼、TiN/CrN 多層膜、摩擦係數

Abstract

In this study, the TiN/CrN multilayered coatings were deposited on AISI 304 stainless steel substrates by cathodic arc deposition (CAD) system with the different rotation rates (1,2,4,8 rpm), and then coating morphology and structure were analyzed by using SEM, XRD, and TEM. Using nanoindentation tests to measure hardness and elastic modulus as well as wear tests to obtain friction coefficient were performed for understanding wear behavior of coated AISI 304 stainless steel. The results showed when the rotation rate was set at 4rpm, theTiN/CrN multilayer obtained not only had a dense structure, smallest surface roughness (Rq value = 0.328 μ m), the best adhesion (HF1), but also a higher hardness (25.8GPa) and higher Elastic Modulus (217.6GPa), so that the coated specimen could reduce the friction coefficient (0.78→0.55) and increase wear resistance.

Keywords: Cathodic arc deposition, AISI 304 stainless steel, TiN/CrN multilayer, Friction coefficient

1. 前言

AISI 304不銹鋼因具備良好之耐蝕性、耐熱性、低溫強度和機械性質，而且無熱處理硬化現象、無磁性等，

故常被使用於家庭用品、汽車配件、醫療器具等【1】。然而實際上，不銹鋼並非完全耐蝕不生銹，在海水或是鹽水等含有氯離子溶液中，表面之氧

化鉻(Cr_2O_3)薄膜易發生孔蝕現象，也因此AISI 304屬於沃斯田體系不銹鋼，其硬度及耐磨耗等特性可能無法滿足某些工業上之特定需求。假使這些缺點能藉由表面鍍膜而獲得改善【2-3】，將可以更擴展AISI 304不銹鋼之應用範疇。

本研究的目的，是利用陰極真空電弧(Cathodic arc deposition, CAD)技術，在AISI 304不銹鋼試片表面披覆硬膜，藉以達到表面改質之目的。實驗設計欲披覆的薄膜種類為(Ti,Cr)/N之奈米多層膜，實驗方法則藉由試片載台轉速的改變控制層間膜厚，來探討其耐磨耗行為。

2. 實驗步驟

2.1 材料準備

本研究採用的實驗基材為商用AISI 304 沃斯田體不銹鋼，其試片大小切取為 $40\text{mm} \times 20\text{mm} \times 1.2\text{mm}$ ，並利用輝光放電分析儀(GDS)分析確認其化學組成。分析結果皆符合AISI 304 不銹鋼標準成分【4】，試片成分列於Table 1。為了增加鍍膜的附著性及品質，首先將AISI 304 不銹鋼於鍍膜前先經過研磨、拋光、清洗及烘乾等過程，以確保欲鍍膜之試片表面狀態的一致性。接著使用超音波震盪清潔試片15分鐘，以避免試片表面存在的氧化物、油污及雜質影響鍍膜的附著性。最後再將試片放入真空腔體內進行CAD鍍膜處理。

Table 1 Chemical compositions of AISI 304 stainless steel.(wt%)

Element	Fe	C	Si	Mn	Cr	Ni	W
W%	Bal.	0.045	0.50	1.28	18.52	8.14	0.045
Element	Mo	S	V	N	Cu	Al	P
W%	0.3	0.002	0.172	0.035	0.50	0.02	0.035

2.2 TiN/CrN鍍膜處理

本實驗採用低溫製程之陰極電弧沉積(Cathodic arc deposition,CAD)系統進行鍍膜。

實驗分別使用Cr(99.5wt.%)靶與Zr(99.5wt.%)靶兩個靶材，並通入反應氣體 N_2 ，以期披覆TiN/CrN多層膜於AISI 304 基材上，並且變化不同載台轉速(1,2,4,8 rpm)來作探討。實驗之製程參數詳列於Table 2。

Table 2 CAD processing parameters for TiN/ CrN coatings in this study.

Parameters	Values
Target :	Cr _(99.5wt.%) and Ti _(99.5wt.%)
Cathode current :	60A and 55A
Working pressure :	2.7 Pa
Ar+ Bombardment :	-700 V
Substrate bias :	-100 V
Substrate temperature :	200~230 (°C)
Rotation rate :	1,2,4,8 rpm
Target to substrate distance :	150 mm
Deposition time :	40 mins

2.3 微硬度測試

硬度是材料耐磨耗的先決條件，表面硬度的定義為防止材料表面被穿透的能力，而一般基材硬度低於硬質薄膜的硬度，所以在量測硬質薄膜硬度值會受到基材效應的影響很大，因此在測試方法上，儘可能地降低壓痕荷重，才能求得一準確的硬度值。此次實驗使用維式硬度機量測鍍膜硬度，由於基材硬度低於鍍膜之硬度，所測得之

Hv硬度值會受到基材效應之影響而偏低【5】。

2.4 鍍膜性質分析

為避免基材特徵峰的產生而影響膜層的判定，故本實驗以低角度入射方式對鍍膜表面進行膜層之結構鑑定，掃描速率為 $2^\circ/\text{min}$ ，入射角為 1° 。再以Rockwell-C 試驗機150 kg 之荷重在試片表面作壓痕試驗，並利用SEM 拍攝鍍層破裂型態，並對照標準規範【6】來判斷鍍層的附著性。而硬度與彈性係數是利用德國製萬能微奈米機械性質試驗機，型號為UNAT-M，壓痕荷重15 mN，壓痕深度為 $0.05\sim 0.1\ \mu\text{m}$ ，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。另利用場發SEM的橫截斷面形貌圖可以量測出鍍膜層厚度以及TEM（型號Philips Tecnai G2 F20）進行TiN/CrN多層膜的結構分析。

2.5 磨耗試驗

本研究之磨耗試驗採用Ball-on-disc形式之試驗機，來檢測試片經鍍膜前後摩擦係數的變化，判斷膜層對於表面的保護，另利用SEM 來觀察其經磨耗試驗後試片的表面型態。

3. 結果與討論

3.1 FE-SEM 膜層橫截面形貌觀察

利用FE-SEM 進行膜厚觀察，Fig.1 (a)~(d)分別為TiN/CrN多層膜之橫截面形貌圖。從圖表中可以觀察到在相同製程時間下，轉速為1,2,4,8 rpm 之膜厚分別約為 $2.192\ \mu\text{m}$ 、 $2.377\ \mu\text{m}$ 、 $2.313\ \mu\text{m}$ 及 $1.939\ \mu\text{m}$ ，可以發現膜厚隨

轉速增加先上升，而又在轉速為4rpm時膜層厚度下降，推測其原因為當轉速於4rpm時試片對面Ti 及Cr 靶材時間為7.5 秒，為最佳沉積時間使沉積膜層較為緻密，故膜層厚度下降。

3.2 XRD 膜層結構分析

分析結果如Fig.2所示之XRD 圖形，對於TiN/CrN多層膜而言並非單相之TiCrN膜層，其因鍍膜試片乃採垂直吊掛方式面對靶材，雙靶分別置於相對兩側，故鍍膜為TiN與CrN交替沉積之多層膜。並進一步對照JCPDS 及文獻得知TiN與CrN皆為F.C.C 結構，其特性峰值介於標準峰值之間，且於 62.86° 顯示出有最強之(220)結晶面。然而在不同轉速下之特性峰值於低轉速1rpm與2rpm 時TiN與CrN特性峰因週期膜厚較明顯，故其TiN與CrN之特性峰有明顯分開的小峰值，轉速增加至4rpm與8rpm 時，因週期膜厚較薄使得多層膜之特性峰並沒有明顯差距顯示，但仍介於標準峰值內。

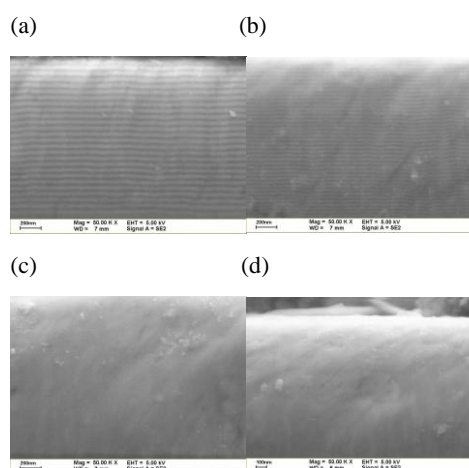


Fig. 1 Cross-sectional micrographs (50000X) of the TiN/CrN coated specimens :(a) TiCrN-1, (b) TiCrN-2, (c) TiCrN-4, and (d) TiCrN-8.

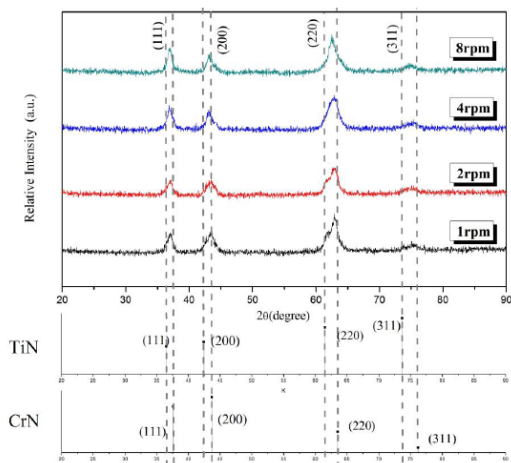


Fig.2 XRD pattern of TiN/CrN multilayered coatings

3.3 TEM 膜層結構分析

Fig.3 (a)與(b)為鍍膜轉速4rpm 與 8rpm 的TEM 橫截面，在TEM 倍率下可以清楚得知多層膜形貌以及週期膜厚(白色區域與灰色區域)分別為14nm 與7nm。Fig.3(c)與(d)分別為TiN/CrN多層膜之明視野與暗視野對照圖，從圖中可以清楚觀察到以CAD 製程沉積之多層膜是以柱狀晶型態垂直膜層向上生長。

Fig.3(e)為TiN/CrN多層膜之繞射環，因選取優選排列多晶之繞射圖

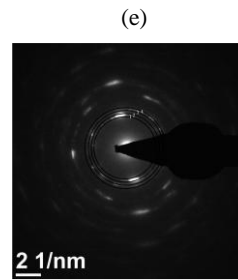
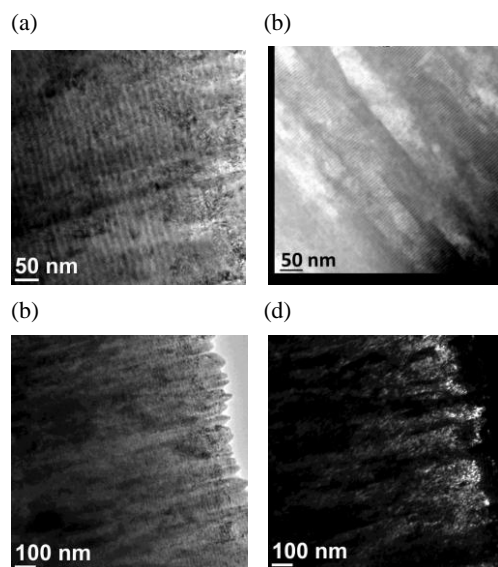


Fig. 3 Cross-sectional TEM images of the TiN/CrN multilayered specimens: (a) TiCrN-4, and (b) TiCrN-8 Cross-sectional TEM images of the TiN/CrN multilayer deposited at 4rpm: (c) bright-field image, and (d) dark-field image. (e) TEM selected area electron diffraction pattern of the TiN/CrN multilayer (4rpm)

形，故TiN/CrN多層膜之優選平面為(220)平面並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，其結果分別對應到TiN與CrN相

3.4 鍍膜特性分析

在附著性方面，本研究係利用 Rockwell-C 壓痕試驗來評估膜層與基材間的相對關係，配合壓痕破裂形貌分級之標準規範進行比對，將Fig.4各參數所得到之壓痕形貌歸類 ASQ (Adhesion strength quality) 值於 Table 3。

看到Fig.4(d)為轉速8rpm的壓痕形貌，發現周圍有出現裂痕，且有些許的剝落，應是轉速過快造成微滴與孔洞過多，所以將其列為HF2，轉速1~4rpm 只有試片周圍有微小的裂縫產生，將其列為HF1之等級。

此外，膜層之硬度與彈性係數之變化會影響其磨耗行為之表現，其硬

Table .3 Adhesion strength quality (ASQ) between the substrate and the coatings.

Specimen	TiCrN-1	TiCrN-2	TiCrN-4	TiCrN-8
HF level	HF1	HF1	HF1	HF2

Table .4 Hardness and Elastic modulus of the coatings.

Specimen	TiCrN-1	TiCrN-2	TiCrN-4	TiCrN-8
H(GPa)	22.42	23.66	25.79	18.79
E(GPa)	210.03	214.64	217.61	194.82
H/E	0.099	0.101	0.103	0.094

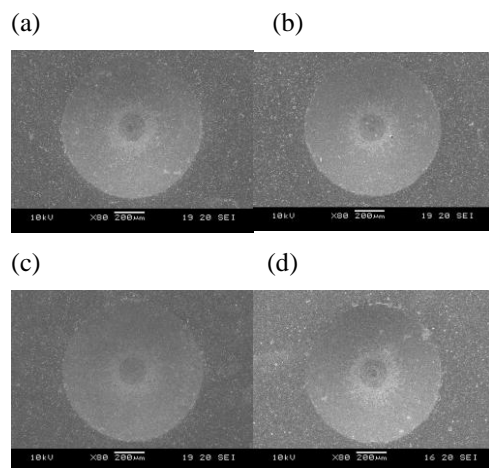


Fig. 4 Fractured surface morphology (80X) of the coated specimens by the Rockwell-C adhesion test : (a)TiCrN-1, (b)TiCrN-2, (c)TiCrN-4, and (d)TiCrN-8.

度值有獲得提升，原因在於多層膜間由於其層間的變化，使得單一膜層其晶粒無法繼續成長，產生晶粒細化，造成強化的現象【7】；另一個原因則是，多層膜的層間改變形成了阻止差排滑移的缺陷。而硬度值代表其塑性變形多寡之基準值，故阻止差排滑移的缺陷變多，則代表不易塑性變形，也就造成硬度質的提高。本研究奈米

壓痕以50mN的荷重，壓痕深度設定在0.2 μ m，及膜層厚度的十分之一，如此才可避免基材效應精準量測膜層硬度和彈性係數，並列於Table 4。

3.5 磨耗試驗分析

本研究利用磨耗試驗中的Ball-on-disc，來檢測鍍膜後其表面摩擦係數的變化，判斷膜層對於表面的保護，而影響磨耗的因素主要有附著力、摩擦力以及表面粗糙度等。另外在經磨耗試驗後，使用SEM觀察其表面形貌變化。Fig.5為摩擦係數對時間做圖，而Fig.6則為經磨耗試驗後用SEM觀察各試片之表面形貌。可以發現摩擦係數值以基材最高(約為0.78)，推測可能原因為基材屬於金屬鍵結，鍵結較弱代表著對於磨耗的抗性較差，而鍍上TiN/CrN之多層膜試片，其摩擦係數值皆降低至0.6~0.5之間，此結果證明了披覆膜層皆能有效地降低基材表面的摩擦係數，以改善AISI 304不銹鋼的耐磨耗性質。

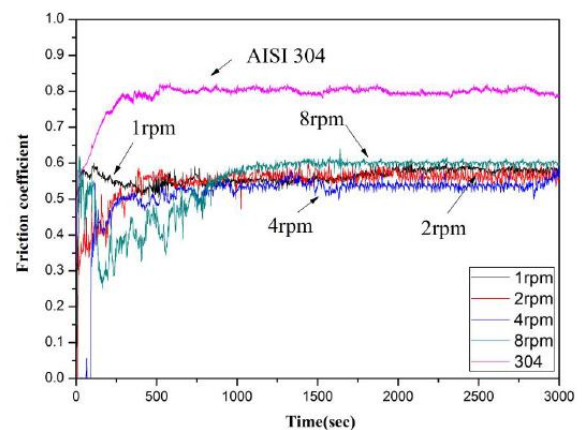


Fig. 5 Comparison of friction coefficient among the substrate and the coated specimens.

另外此結果可透過奈米壓痕所得之硬

度值(H)彈性係數(E)及H/E 值來

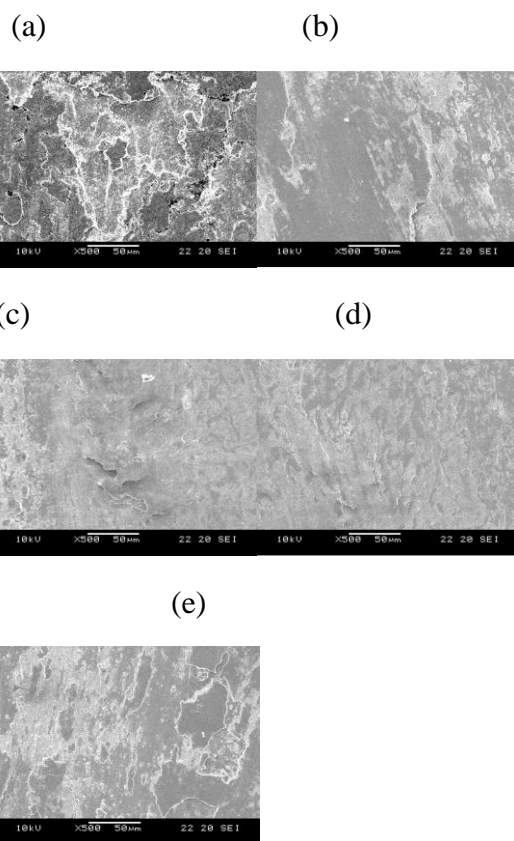


Fig. 6 Surface morphologies of the substrate and the coated specimens after ball-on-disc wear test. (a) AISI 304, (b) TiCrN-1, (c) TiCrN-2, (d) TiCrN-4, and (e) TiCrN-8.

判斷(如Table 3 所示), 推測原因可能為當轉速為4 rpm 時, 膜層附著性佳, 且H/E 值最大(0.103), 因此其摩擦係數較低(0.5)。

4. 結論

1. 附著性方面：在1rpm~4rpm 時, TiN/CrN 多層膜附著性都相當優異, 屬於HF1 等級。但轉速增加至8rpm 時, 因鍍膜微滴與孔洞較多, 使壓痕週圍有些許剝落情況, 使其附著性略差為HF2。
2. 硬度方面：由於多層膜的膜層間距會抑制晶粒成長, 造成晶粒的細化,

使得硬度有所提升。其中又以4rpm 之鍍膜因緻密性最佳, 故可獲得最高的鍍膜硬度值約25.79 GPa。

3. 在耐磨耗性方面: 披覆TiN/CrN多層膜確實有助於AISI 304不銹鋼之耐磨耗性的提升(摩擦係數:0.6~0.5vs.0.8), 其中又以4rpm的鍍膜轉速所沉積之薄膜其H/E值最大, 故可獲得最低摩擦係數(0.5)。

參考文獻

1. 邱江明, “不銹鋼的種類與特性”, 工業材料, 第97 期, 1995, pp.18-98。
2. J. Vetter, R. Knaup, H. Dwuletzi, E.Schneider, S. Vogler, “Hard coatings for lubrication reduction in metalforming”, Surface and Coatings Technology 86-87 (1996), pp.739-747。
3. U. Helmersson, M. Lattemann, J. Bohlmark, A.P. Ehiasarian, J.T.Gudmundsson, “Ionized physical vapor deposition (IPVD): A review of technology and applications”, Thin Solid Films 513(2006), pp.1-24.
4. J. G. Parr, A. Hason: Stainless Steel, ASM, Ohio, 1986, p. 64.
5. P. J. Burnett and D.S. Rickerby, Thin Solid Films, Vol.154, pp.403-416, 1987.
6. W. Heinke, A. Leyland, A. Matthews, G. Berg, C. Friedrich and E. Broszeit, “Evaluation of PVD nitride coatings, using impact, scratch, and Rockwell-Cadhesion test”, Thin Solid Films, 270, 1995, pp.431-438.
7. Z.G. Zhang, O. Rapaud, N. Allain, D.

Mercs, M. Baraket, C.Dong, C. Coddet, "Microstructures and tribological properties of CrN/ZrN nanoscale multilayer coatings", Applied Surface Science, 255(2009), pp.4020~4026