

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究報告

電漿表面改質層應用於精密模具結構機制之特性研究

計畫編號：NL 940011

受委託機關(構)：國立成功大學

計畫主持人：林仁輝

共同計畫主持人：蔡文發

報告日期：2005 12 30

目錄

	頁次
中文摘要	i
英文摘要	ii
第一章 計畫目的與緣起	1
1-1 前言	1
1-2 文獻回顧	2
1-3 研究目的及內容	3
第二章 基本理論	5
2-1 離子植入材料表面改性	5
2-1-1 金屬材料強化原理	5
2-1-2 各種強化機制	6
2-1-3 電漿浸泡式離子植入(PIII)	8
2-1-4 電漿化學(Plasma Chemistry)	9
2-1-5 電子迴旋共振微波電漿源(ECR microwave plasma source)	13
2-2 奈米壓痕試驗之硬度與彈性模數理論建立	14
2-3 破壞韌性理論	20
第三章 實驗方法及步驟	31
3-1 實驗目的	31
3-2 離子植入表面改質	31
3-2-1 離子植入系統設備	31
3-2-2 實驗材料	32

3-2-3 步驟	32
3-3 改質層特性分析及鑑定	34
3-3-1 改質層厚度之檢測	34
3-3-2 改質層硬度、楊氏模數之檢測	34
3-3-3 改質層破壞韌性之檢測	36
3-3-4 抗磨耗性能檢測	37
3-3-5 抗疲勞性能檢測	38
第四章 結果與討論	43
4-1 輝光放電縱深分析結果	43
4-2 抗疲勞性能分析	46
4-3 壓痕試驗與破壞韌性分析	47
4-3-1 壓痕試驗	47
4-3-2 破壞韌性試驗	50
4-4 抗磨耗性能分析	52
4-5 破壞韌性與抗疲勞性能之比較	53
4-6 綜合分析	54
第五章 結論與未來研究方向	90
5-1 結論	90
5-2 未來研究方向	91
參考文獻	92

中文摘要

本報告主要可分為二個部份：第一部份是目前國內極少研究的電漿浸泡式離子植入金屬材料表面改質技術之研究，並針對離子注入之製程參數對改質層之影響做了完整地討論。第二部份為建立微／奈米機械性質的量測方法，藉由奈米壓痕來得到改質層硬度(Hardness)、楊氏模數(Young, s modulus)。探討塑料模具鋼(P20、718、420)與衝壓模具鋼(DC11、DC53、SKH51)共六種材料，以及二個植入參數：植入溫度、氮氫比對改質層厚度、硬度、楊式模數與抗磨耗性能、抗疲勞性能、材料之破壞韌性…等機械性質之影響。

離子植入材料製作部份，選定浸入式離子植入法，將氮離子注入塑料模具鋼(P20、718、420)與衝壓模具鋼(DC11、DC53、SKH51)內以增加其機械性能。利用輝光放電分光儀(Global discharge optical spectrometer, GDOS)的縱深分析來探討改質層厚度。在量測其機械性質時，使用奈米測試機做奈米壓痕、疲勞試驗，可減少底材效應，以得到較正確的改質層機械性質，使用 Vickers 硬度計的適當負載對試件做衝擊實驗，求出各試件的破壞韌性，用多功能磨潤試驗機以 PIN ON DISC 方式來測試其抗磨耗性能，比較各試件磨耗率。並完整地探討植入溫度、氮氫比等製程參數對改質層厚度以及機械性質的影響，以便歸納出最佳的製程條件，來提升離子植入材料表面改性之效果。

英文摘要

The report includes two parts. The analyzing of plasma immersion ion implantation (PIII) applying in surface modification of metal that is rare reached in domestic area is introduced first. The affects of nitriding layers with varying processing parameters of ion implantation are also well discussed. The second part introduces how to create the measuring method of micro and nano mechanical properties. We can get hardness and Young's modulus by using nano indentation test. The materials of specimens include plastic mold, including P20, 718 and 420 and press mold, including DC11, DC53 and SKH51. We find the affects of nitriding properties, including thickness, hardness, Young's modulus, anti-wear performance, anti-fatigue performance and fractural toughness by varying different implantation temperature and flow ratio of nitrogen and hydrogen.

After PIII nitriding process, the nitrogen ion implants into plastic and press molds and can increase their mechanical performance. Then, global discharge optical spectrometer, also called GDOS, is used to measure thickness of nitriding layer. The substrate affects can be avoided by using nano indentation test in measuring depth of nano indent and fatigue performance. From this reason, the exact mechanical properties can be obtained. The other way, we use the Vicker's hardness measurement to process impact test, and obtain the fractural toughness of nitriding specimens. The pin on disc wear test is used to find wear performance of nitriding specimens and comparing their wear rate. Finally, we accomplish the analyses in finding the affects of nitriding layer thickness and mechanical properties in different implantation temperature and flow ratio of nitrogen and hydrogen. So the better processing condition in PIII nitriding process applying in mold steels is found and it can increase the effect in modifying material surface by using ion implantation.

第一章 計畫目的與緣起

1-1 緣起

目前有些廠商將陶瓷薄膜鍍在汽機車引擎的汽缸壁中，以增強其磨耗性質。但實際上這些硬膜在受到撞擊時，容易崩裂產生碎屑，反而加速對汽缸的磨耗，縮短引擎壽命，因此使用離子植入法來得到附着力強、機械性質良好且耐撞擊的改質層，以期能有效解決硬膜容易崩裂而增加磨耗的難題。

優化材料表面性質的方法有很多種，例如電鍍、蒸鍍、濺鍍、物理或化學氣相沈積…等等，都是目前常見的鍍膜方法。然而研究發現利用鍍膜來進行材料表面強化時有著難以解決的問題，例如膜與基材間的殘留應力會使得工件彎曲變形；工件受到撞擊或是膜與基材的材料差異性太大時容易造成膜的附着力不佳而產生崩落…等等，若工件是處於磨耗的工作環境下，這些崩落的膜屑反而成為了研磨粒，會加速對工件的磨耗而影響其壽命。以離子植入法來強化材料表面性質則可避免上述的一些問題。

離子植入技術的發展，早期是集中在與核子相關的物理研究，尤其是加速器(Accelerator)。把這項技術應用在半導體的生產上，則大約是在1965年開始的。經過多年的研究和發展，使得現在的離子束植入技術已可以非常準確地控制摻質的注入量以及分佈，促成了超大型積體電路(Very large scale integration, VLSI)以及現在的極大型積體電路(Ultra-large scale integration, ULSI)的普及[1]。

與半導體離子束植入相比，由於金屬材料的結構和成份都較為複雜，比起結構和成份較為單純的半導體材料，植入離子在金屬材料中所引發的效應更加難以分析，加上可植入的離子種類亦繁多，因此金屬材料離子植入儼然成了一門高深的學問。在應用上由於工件形狀大多複雜且需要大面積植入，因此對製程中各種條件對植入後所形成改質層性質的影響，都必需要有完整地分析研究，例如機械性質分析、磨潤特性分析、腐蝕及抗氧化分析…等等，才能使離子植入表面改質技術趨於實用。

1-2 文獻回顧

在離子植入材料表面改質在國際之間非常流行，已成為了鍍膜之外另一種改善工件表面材料的主流技術之一。目前較為常見的幾種較為常見的離子植入法有以下幾種[13]：

- (1) Ion implantation (II)
- (2) Metal vapor vacuum arc source ion implantation (MEVVA)
- (3) Plasma source/immersion ion implantation (PSII/PIII)
- (4) Ion beam enhanced deposition (IBED)

其中PIII是將工件直接浸泡於電漿中，可使離子從三維方向植入工件表面，因此較適合於工件外型複雜或大面積植入之用[20-22]。

近年來氮離子被廣泛地植入到各種材料中[14-16]，其作用除了硬度的提升

之外[14-17]，還增強了抗磨耗與抗腐蝕的特性[17]。在製程氣體方面 Priest 等人[18]發現氮離子植入 316 不鏽鋼前先用氫離子進行前處理可增加氮改質層的厚度，而植入時以氮氣、氫氣混合比為 1：4 時所得到的氮改質層為最厚，此舉有助於材料表面機械性質的提升。

在製程參數方面植入溫度最被廣泛研究。就溫度而言 300°C 到 500°C 為較常見的植入溫度[17, 19]，植入溫度愈高者，由於熱擴散的效果與溫度成正比，其生成之氮改質層則愈厚[19]，機械性質也跟著提升[23]。但植入溫度一超過 673K(400°C)，不鏽鋼的抗腐蝕性能便會隨著氮化鉻(CrN)的形成而下降[22]。

1-3 研究目的及內容

本論文主要目的有二：一在於建立量測改質層機械性質之理論與方法，並配合實驗以量測得到改質層之正確的機械性質；第二在探討塑料模具鋼(P20、718、420)與衝壓模具鋼(DC11、DC53、SKH51)共六種材料，以及二個植入參數：植入溫度、氮氫比對改質層厚度、硬度、楊式模數與抗磨耗性能、抗疲勞性能、材料之破壞韌性…等機械性質之影響。

在製程的實驗方面，製程機器使用的是核能研究所所提供之電漿浸入式離子植佈機，工件材料選擇是塑料模具鋼(P20、718、420)與衝壓模具鋼(DC11、DC53、SKH51)。植入離子則選擇植入材料中能提高材料強度與增強抗腐蝕特性的氮離子，並分別探討製程參數如工件溫度、氮氫比兩者對於改質層生成之厚

度、機械性質之影響。

至於改質層的機械性質量測部份，利用奈米測試機(Nano tester)來進行奈米壓痕與抗疲勞性能試驗。奈米壓痕試驗可即時紀錄壓痕過程中壓痕作用力與壓痕深度的關係，材料在受壓之後會發生塑性變形與彈性回復，此現象為材料之塑性與彈性行為的表現，利用紀錄此過程所得之曲線可推得材料之硬度與楊氏模數，抗疲勞試驗是由破壞時間和壓深的關係圖，根據破壞時間來評估改質層之抗疲勞性能。破壞韌性是利用 Vickers 硬度計的適當負載對試件做衝擊實驗，以求得壓痕角落之裂紋長度，量測出裂紋長度與壓痕中心至裂紋末端的距離。同時配合可程式化奈米試驗機 Nano Tester 所得到改質層之楊氏模數與硬度值，代入破壞韌性之理論公式求出各試件的破壞韌性。用多功能磨潤試驗機以 PIN ON DISC 方式來測試其抗磨耗性能，改變其轉速與負載，在相同的磨耗距離下，比較各試件磨耗率。

第二章 離子植入強化、摩擦力定性分析與奈米機械性 質量測之理論

2-1 離子植入材料表面改性

將各種不同的離子植入到材料表面之後，材料的表層與次表層在物理、化學和冶金的特性會產生變化，來達到強化或優化材料表面的目的。用此種技術處理後的材料，不但能提升如硬度、降低摩擦係數、增加抗磨損特性等機械性質，也有能提升如抗氧化、抗腐蝕等化學性質。利用離子植入加工時，工件的尺寸並不因此發生變化，因此它也特別適用於需要高精度的精密機械加工。目前此種技術已經廣泛應用於軍事工業、機械工業、紡織業、醫療業以及航太工業等等[1~3]。

2-1-1 金屬材料強化原理

欲提高材料機械性質的強度有兩種途徑：一是製造出完全不含任何缺陷的金屬晶體，以目前的科技水準即使是金屬薄膜亦難以達成此目的；二則是盡可能地增加材料中晶格的缺陷密度，在金屬材料中製造更多阻滯錯位運動的障礙，當缺陷密度達到某種程度之後，要再增加新的缺陷便變得相對困難，如此也能提高材料的強度，材料的加工硬化即屬於此類強化的方法。

如圖 2-1-1 所示，當材料晶體沒有缺陷時，其變形抗力最高，達到理論強

度值。一但隨著晶體內缺陷密度的增加，材料的強度快速地下降，直到最低值 σ_{bm} 之後慢慢回升。透過合金化、冷加工和熱處理…等等手段，都可使材料中的缺陷密度增加，從而使材料的機械強度增大。

金屬材料中形成強化缺陷的分類如表 2-1-1 所示。主要的強化機制有四類：固溶強化(Solid-solution strengthening)、錯位(dislocation strengthening)強化、晶界強化(Grain boundary strengthening)與析出強化(Precipitation strengthening)。同樣一種合金相(Alloy phase)往往依據其成分、熱處理方法的不同，而形成不同的結構，因此可透過上述某類甚至數種強化手段的合併產生，而達到優化其特性的目的。

2-1-2 金屬材料強化機制

◆ 固溶強化

固溶種類分為兩種：置換固溶與間隙固溶(如圖 2-1-2 所示)。當溶質原子大於溶劑原子時，屬於置換固溶；然而當溶質原子小於溶劑原子時，除了置換固溶之外，尚有間隙固溶的現象產生。圖 2-1-3 說明了在材料中刃差排(Edge dislocation)的結構示意圖[5]，圖 2-1-4 則為溶質在刃差排附近原子分佈的示意圖[4]。

一般的金屬滲氮處理時，提高處理溫度可增加氮固溶的濃度。使用離子植入氮時，不但能有效提高氮固溶的濃度，甚至可以達到過飽和的程度。植入間

隙溶質所引起的晶格應力大於置換溶質所引起的晶格應力，例如植入 (Implantation) 氮、碳離子比把錳、矽離子植入不鏽鋼中還來得有更好的效果。而溶質原子的大小和電性與基材原子差別大者比差別小的在效果上更為有利。隨著植入量的增加，在基材內固溶的濃度跟著增加，則強化的效果也會提升。另外在植入時因有離子轟擊的效果，會使基材內的缺陷密度提升。

◆ 錯位強化

離子植入時植入離子會與基材原子發生劇烈地碰撞，過程中改質層形成超高密度的點缺陷，這些缺陷可加強植入原子的超飽和固溶 (Super saturated solid-solution) 並形成極高的晶格應力 (Lattice stress)，引發了錯位的形成。當錯位密度到達一定程度，這些密集的錯位便形成了錯位釘扎點 (Stationary point)，有阻止差排線運動的效果。故要再增加新的缺陷或新差排線傳播時便相對地困難，如此抑制裂紋的發展和塑性流流動的結果，自然是強化了金屬材料的抗疲勞特性。

◆ 晶界強化

如表 2-1-1 所示，晶界是金屬材料中的二維缺陷，在晶界兩側的晶粒其結晶方向是有差異的。因此在發展中的錯位如差排線一但達到晶界便會受到阻滯而在其附近堆集起來，晶界成為錯位運動無法逾越的障礙，晶粒的每個晶面都

是錯位密集的地方。用細化晶粒來提高材料強度的方法，其原理是增大了晶界面積，這是改善材料機械性能的最好手段之一。因為細化晶粒在提高材料強度的同時，也改善了材料的塑性和韌性。離子植入時的激烈撞擊將導致基材的晶粒細化，隨著晶粒的細化，晶界面積增加，相對地錯位的密度也大幅增加，錯位的運動將更加地困難，材料的硬度便明顯地提高。

◆析出強化

許多金屬都具有溶解其他元素的能力，其溶解度則隨著溫度的上升而增加。通溫溶解再經過淬火和快速冷卻將高溫狀態下的固溶體保持至低溫而形成過飽和固溶體，然後再進行適當的低溫熱處理使第二相析出(Educt)。由於在合金基材中出現了第二相，他們都有阻滯錯位在晶格中運動的作用。當金屬中注入碳、氮、氧、磷等非金屬元素時，有可能在金屬中析出碳化物、氮化物、氧化物、磷化物等硬化物的質點，當錯位運動無法剪切通過這些硬化物時，便會被這些質點阻擋下來而在其附近堆集，因此也可提高錯位密度，進而提升了金屬材料的強度。

2-1-3 電漿浸泡式離子植入(PIII)

離子植入應用在金屬工業與半導體工業最大的不同處，在於半導體製程的摻雜植入要求精確的注入範圍與注入量的控制，因此使用的是離子束掃描

(Scanning ion beam)植入系統；然而在金屬工件植入的應用上，要求的是大面積與複雜外型的三維方向植入，離子束掃瞄植入在此便不再適用。因此電漿浸泡式離子植入(Plasma immersion ion implantation, PIII)便相應而生。此實驗所使用的PIII系統構造示意圖如圖 2-1-3 所示。

其原理是將工件浸泡於電漿中，並對工件表面施加負壓，而機台腔體則接地，電漿中帶正電的離子在被電場加速後，便會植入到工件表面。由於工件是浸泡於電漿中，離子是三維方向同時植入，因此外型複雜的工件也可以進行表面改質。如此便突破了離子束不適合加工複雜外型工件的障礙，使得離子植入表面改質的應用範圍增大了不少。

其與離子束掃瞄系統最大的區別有二：

1. 在設備上它省略了質量 - 電荷分析磁鐵、離子束聚焦系統與掃瞄系統，因此造價低、構造簡單、操作簡便、易於維護以及推廣。
2. 在植入方法上它並非離子束掃瞄，而是三維方向同時植入，因此可適用於大面積且外型複雜的工件來進行材料表面改質。

2-1-4 電漿產生原理

電漿(Plasma)，由 Langmuir 於 1928 年所提出[7]。它是一團帶正、負電荷之粒子所形成的氣體，在正常狀況下，正電荷總數等於負電荷總數。帶正電荷之粒子為失去電子之氣體原子及分子，而帶負電荷之粒子主要為電子及少許氣

體負離子；除此之外，電漿中也含有中性的氣體原子、分子和自由基。在整團氣體粒子中，正離子(或電子)所佔的濃度比例，定義為離子化程度(Ionization degree)；基於電漿產生的方法和維持狀態(如氣壓、電源供應器之功率等)的不同，離子化程度由小於 0.1%到接近 100%都有[8]。圖 2-1-4[8]為 Ar 電漿與一些較常用在電漿的參數。

一般產生電漿的方式是將結構簡單的陰極與陽極置於低壓力之氣態介質中，由橫跨兩電極之電場引起氣體崩潰(Breakdown)，並且使電子及正離子向相反電性之電極加速，如圖 2-1-5[9]所示；當氣體開始放電時，兩電極間的電壓與電流關係如圖 2-1-6[9]，大致上可區分為六個區域：

- ◇ AB，暗光放電區 (Background ionization)
- ◇ BC，飽和電流區 (Saturation regime)
- ◇ CE，湯遜放電區 (Townsend regime)
- ◇ EFG，正常輝光放電區 (Normal glow discharge)
- ◇ GH，異常輝光放電區 (Abnormal glow discharge)
- ◇ HIJ，弧光放電區 (Arc glow discharge)

當電壓由零開始增加時，就會開始產生一極小之電流，此即暗光放電。此極小之電流，是由於腔體內的氣體受到來自宇宙 γ -Ray 照射而產生極微小游離導致。因此，只要稍微再施加電壓，即可產生飽和之極微電流。之後，隨著電壓增加，這些原先微小解離的帶電荷粒子(正離子及電子)在高電場中吸收足

夠的動能，並充當火種的角色，藉由急劇的碰撞，使其週遭氣體更加迅速產生游離，此時，大量正負電荷的產生使得電流穩定增加，而外在電源的輸出阻抗一直限制著電壓值，此即為湯遜放電。在經過 E 點的崩潰電壓(Breakdown voltage)後，電流突然地增大，而兩電極間的電壓迅速降低。在 EF 區，為正常輝光放電區的前段過渡時期。在 F 點後，電流與電壓無關，此時兩電極間出現輝光。在氣體產生崩潰放電之後，必須將電壓值稍微降低，否則電流將無法控制地急速增加，可能會導致電源供應器燒壞。當電壓下降後，電子被電場加速的能力也會稍減，以達到電子離子對的生成速率和結合速率相等，形成一穩定狀態的電漿，此時就已經完成點火(Ignition)步驟。當電漿達穩定狀態之後，在電壓不變或微微增加下，電流可快速地增加，此即為正常輝光放電(Normal glow discharge)；在此區域，電極板上電流密度保持固定，而電流的增加來自於電極板上放電面積增加，因為電壓大小取決於電流密度，與放電面積無關，因此電壓保持不變。至於低電流時，無法以低電流密度全面積放電，因為氣體一旦被解離後，電阻就會下降，導致電漿會有集中的現象，電流會選擇走最低電阻的路線。當放電面積增加到飽和，即整個電極表面皆在放電，若要提高電流值，唯有增加電流密度，此時，就必須開始增加電壓，而陰極的溫度也隨著電流密度的增加而上升，此稱之為異常輝光放電(Abnormal glow discharge)，一般半導體製程中的濺鍍、乾式蝕刻都操作在此區域。若增加電壓使得電流密度升高，則陰極溫度將上升到可放出熱電子的程度，而電流值可望更急劇上升。

此時，電漿內的電子主要來源是熱電子，並不再是經高能量電子碰撞中性氣體分子而解離的電子，因此，再也不需要高壓來加速電子，故電壓反而下降，呈現一負電阻的現象，此即稱之為電弧放電(Arc glow discharge)[8]。

所有的電漿都會發光，這大都是由於電漿中的激發態粒子(Excited state)返回基態(Ground state)時，將其能量以光子的形式放出所造成的，此稱為弛豫反應(Relaxation reaction)。電漿放出的光一般都在可見光及紫外光範圍，其光波長和電漿內的氣體種類有著密切關係[7]。

此外，電漿是由電子、正離子、中性原子及自由基等組成，在電漿內部的反應極為繁雜，包含氣體分子之激發(Excitation)、解離(Dissociation)、離子化(Ionization)及結合(Recombination)等作用，其可能發生的反應如表 2-2-1[10]所列。

電漿中由於富含中性自由基、高能粒子與帶電粒子，使得其反應與傳統化學反應有所不同：

- ◆ 傳統化學反應中，即使在熱力學理論上可行，也可能會因反應活化能太大而難以發生；然而，在電漿狀態下，反應物當中可能呈現激發態，相對地減少了反應所需的活化能，因此，反應更易進行。
- ◆ 分子可藉由電子解離(Dissociation)或離子化(Ionization)為活性物種。所以，在熱力學上所不可行的反應，也可能因為新生反應物的介入而變為可行。

2-1-5 電子迴旋共振微波電漿源(ECR microwave plasma source)

本實驗所採用的電漿產生方法為電子迴旋共振 (Electron cyclotron resonance, ECR)，屬於微波電漿設備的一種。其原理是以頻率為 2.45GHz 的微波源激發氣體分子使之部份解離而形成微量電漿，並且另外加磁場於腔體產生一軸向磁場，腔體內之電子因磁場的加速而產生有一迴旋頻率的圓周運動，當電子的運動角頻率與微波的波向量變化頻率接近或相同時，則達到“電子迴旋共振”的情形，也就是電子可被電磁波之電場加速或減速，此時電子能最有效地吸收微波能量，加強了與腔體內部氣體分子的有效碰撞，因此大大增加了解離效率(Dissociation efficiency)。

電子迴旋共振所產生的微波電漿源有以下的特性：

- ◇ 低的工作壓力，工作壓力範圍可在 $10^{-2} \sim 10^{-5}$ torr 之間，平均自由徑較大。
- ◇ 低的沈積溫度，對於不耐高溫的基材應用性大幅提升。
- ◇ 低的離子能量，解離出來的離子平均動能較低，減少有效濺射可望降低對工件表面的損傷。
- ◇ 高的離子密度及解離度，電子迴旋共振是目前所知解離率最高的微波電漿源。
- ◇ 高的操作控制性，電漿設備可獨立於製程設備之外，因此製程的變化性可大幅提升。

2-2 奈米壓痕試驗之硬度與彈性模數理論建立

奈米壓痕分析儀(nano-indenter)是目前科學研究領域中，少數可用來分析在奈米尺度下，測試工件表面及微小結構機械性質之工具。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紀錄，並在量測的過程中，得到壓痕作用力與壓痕深度的關係圖。應用所得到的關係圖，可以進一步的分析極薄薄膜的硬度(hardness)、彈性係數(elastic modulus)與破壞韌性(fracture toughness)等機械性質[11]。

由一般的硬度定義：

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad (2-3-1)$$

其中：

P_{\max} ：最大壓痕力(Peak indentation load)

A ：正向接觸投影面積

在正向接觸投影面積的計算上，我們必須由壓痕作用力與壓痕深度的關係圖來進行計算。當進行壓痕分析量測時我們可以得到完整地壓痕曲線，其中可分為負載(loading)過程與卸載(unloading)過程兩個階段(如圖 2-3-1 所示)。在壓痕過程中，下壓負載過程剛剛轉為上拉卸載過程時的卸載曲線，即剛開始卸下負載時的曲線斜率為試件彈性性質的表現。定義上拉曲率(一般都定義上拉曲線段前 20%)為卸載剛性 s (unloading-stiffness)；其值如下：

$$S = \frac{dP}{dh} \quad (2-3-2)$$

其中：

P ：壓痕作用力(indentation load, N)

h ：壓痕深度(indentation depth, m)

Sneddon[24]在假設壓頭為完全剛性(perfect rigid)，即量測過程中，不考慮壓頭的彈性變形，針對圓柱形(cylinder)壓頭提出壓痕作用力與壓痕深度之關係為：

$$P = \frac{4\mu a}{1-\nu} h \quad (2-3-3)$$

其中：

a ：圓柱半徑(m)

μ ：試件之剪模數(shear modulus, GPa)

ν ：試件之浦松比(Poisson ratio)

由楊氏模數與剪模數之關係式為：

$$E = 2\mu(1+\nu) \quad (2-3-4)$$

利用(2-3-4)式代入(2-3-3)式中，並將壓痕作用力 P 對壓痕深度 h 微分可得：

$$\frac{dp}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{A} \frac{E}{(1-\nu^2)} \quad , \quad A = \pi a^2 \quad (2-3-5)$$

其中 A 為試件壓痕垂直表面的投影面積。

由(2-3-5)式可知，彈性模數可經由量測卸載曲線斜率得到。必須注意的是，雖然壓頭的材料為鑽石(diamond)，但在量測時仍必須將壓頭的彈性行為列入考慮，因此此處所計算得到的彈性模數為試件與壓頭(indenter)共同的複合效應，所以修正(2-3-5)式成為：

$$\frac{dp}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{A} \left(\frac{E}{(1-\nu^2)} + \frac{E_i}{(1-\nu_i^2)} \right) \quad (2-3-6)$$

其中下標“*i*”是指壓頭(indenter)，對鑽石壓頭而言， $E_i = 1141 \text{ GPa}$ 、 $\nu_i = 0.07$ [25]； ν 與 E 即為試件本身之浦松比與楊氏模數(Young modulus)。定義複合彈性模數 E_r ：

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad (2-3-7)$$

因此將(2-3-5)式改寫成：

$$\frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{A} E_r \quad (2-3-8)$$

上式是針對圓柱形壓頭所推導出的關係式，但是如果對薄膜做壓痕試驗，圓柱形的壓頭是不適用的。一般是應用三角錐(triangular-based pyramid)或四角錐(square-based pyramid)的壓頭，因為這兩種形狀的壓頭，在做壓痕分析時，與試件的接觸面積很小，較易穿入試件的表面中。1992年Pharr[26]等人利用Sneddon[24]的方式，針對圓錐形(conical)的壓頭得到其負載剛性 $S = dP/dh$ 與試件彈性模數的關係式，所得到之結果與Sneddon的結果相同，因此(2-3-5)式亦可應用在圓錐形壓頭。

King[27]經由有限元素分析，得到一個壓頭幾何形狀修正因子 β ，使得卸載段曲線的卸載剛性(unloading stiffness)關係式為：

$$\frac{dP}{dh} = \beta \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{A} E_r \quad (2-3-9)$$

其中，壓頭幾何修正因子 β ，在

球形壓頭： $\beta = 1.000$

三角錐壓頭： $\beta = 1.034$

四角錐壓頭： $\beta = 1.012$

Oliver[28]提出另一個重要的參數，將會影響量測到的卸載剛性，此參數為量測儀器的負載結構柔性 (compliance of load frame) C_f 。柔性 (compliance) C 之定義為剛性 (stiffness) S 的倒數，由(2-3-2)式可以得知： $C = dh/dP = 1/S$ 。負載結構柔性 C_f 會與試件的卸載柔性 C_s 產生疊加的作用，使得量測得的卸載柔性不完全是試件本身的柔性，因此必須將其效應去除。定義壓痕試驗量測到的柔性為 C_t ，所以可以得到：

$$C_t = C_s + C_f \quad (2-3-10)$$

其中：

C_t ：壓痕試驗量測到的卸載柔性 (unloading-compliance, m/N)

C_s ：試件之卸載柔性 (compliance of unloading specimen, m/N)

C_f ：負載結構柔性 (compliance of load frame, m/N)

在(2-3-9)式中得到的是試件本身負載剛性 $S = dP/dh$ 與複合彈性模數 E_r 間的關係，也就是說(2-3-9)式是將所量測到的負載剛性 S ，假設完全由試件所造成的，但實際上必須考慮負載結構柔性的疊加作用。因此我們先利用柔性 (compliance) 為剛性 (stiffness) 倒數的關係，將(2-3-9)式等號兩邊取倒數，即可以得到試件的卸載柔性 C_s ，再代入(2-3-10)式中，則可以得到：

$$C_t = C_f + \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta E_r} \frac{1}{\sqrt{A}} \quad (2-3-11)$$

在正向接觸投影面積 A 的求得上，利用幾何關係可以得到理想的三角錐 (perfect triangular-based pyramid) 壓頭垂直表面的壓痕投影面積為[26]：

$$A(h_c) = 24.5h_c^2 \quad (2-3-12)$$

其中 h_c 為接觸壓深，其定義為壓頭與試件之真實接觸深度，如圖(2-3-2)所示。

Oliver 利用壓痕作用力與壓痕深度關係圖，如圖(2-3-3)所示，得到接觸壓深與最大壓痕深度 h_{max} (最大壓痕力 P_{max} 下之壓痕深度，如圖 2-3-3)的關係式為

[29]：

$$h_c = h_{max} - \chi \frac{P_{max}}{S} \quad (2-3-13)$$

其中：

S ：卸載剛性 $S = dP/dh$ (unloading stiffness, N/m)

χ ：幾何常數 (geometric constant)，三角錐形壓頭 $\chi \approx 0.75$ 。由(2-3-13)式代入(2-3-12)式，可得：

$$A(h_c) = 24.5 \left(h_{max} - \chi \frac{P_{max}}{S} \right)^2 \quad (2-3-14)$$

再將上式帶入硬度的基本定義式(2-3-1)式，可得出硬度為：

$$H = \frac{P_{max}}{24.5 \left(h_{max} - \chi \frac{P_{max}}{S} \right)^2} \quad (2-3-15)$$

$$H = \frac{P_{max}}{2.45A(h_c)^2} \quad (2-3-16)$$

在實際上，壓頭的尖端並不會是完全為一個尖點，因此必須將(2-3-12)式做修正。Oliver[28]是利用較低硬度的材料(例如鋁)，以較大負載的實驗方式得到卸載柔性 C_t 。而且因為材料較軟且負載較大，所以可以忽略壓頭尖端不為尖點所造成的誤差，因此可以利用(2-3-12)與(2-3-13)兩式得到正向投影面積 A ，將所得到的 C_t 與 A 代入(2-3-11)式中，繪出 C_t 與 $A^{-1/2}$ 線性的關係圖。利用

關係圖中的截距與斜率分別可以得到儀器的負載結構柔性 C_f 與複合彈性模數 E_r 。將這兩個求得的常數代回(2-3-11)式中，並以小負載測相同的試件，利用實驗得到的壓痕作用力與壓痕深度圖得到不同負載下的卸載柔性 C_i ，因此利用(2-3-11)式可以計算得到正向投影面積 A ：

$$A = \frac{\pi}{4\beta^2} \frac{1}{E_r^2 (C_i - C_f)^2} \quad (2-3-17)$$

接著再利用實驗得到的壓痕作用力與壓痕深度圖，以(2-6-12)式計算出不同負載下的接觸壓深 h_c ，再以回歸(fitting)的方式得到正向壓痕投影面積 A 與接觸壓深 h_c 的關係式[28]：

$$A(h_c) = 24.5h_c^2 + C_1h_c + C_2h_c^{1/2} + C_3h_c^{1/4} + \dots + C_8h_c^{1/128} \quad (2-3-18)$$

其中， $C_1 \sim C_8$ 皆為常數。右邊第一項為描述理想的三角錐壓頭，而從第二項開始至第九項則是為修正壓頭尖端誤差，使計算之正向投影面積更接近真實的壓痕面積。本實驗所用之 NanoTester 在正向投影面積的計算上，使用了第一修正項，即

$$A(h_c) = 24.5h_c^2 + C_1h_c \quad (2-3-19)$$

來作做真實的壓痕正向投影面積。

在壓頭的彈性模數 $E_i/(1-\nu_i^2)$ 與壓痕試驗機的負載結構柔性 C_f 為已知下，以實驗所得之壓痕作用力與壓痕深度曲線圖，可以得到卸載柔性 C_i ，以(2-3-18)式得到壓痕的正向投影面積 A ，利用(2-3-7)及(2-3-11)兩式則可以得到薄膜的彈性模數 $E/(1-\nu^2)$ 為：

$$\frac{E}{1-\nu^2} = \left[(C_t - C_f) \frac{2\beta\sqrt{A}}{\sqrt{\pi}} - \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \right]^{-1} \quad (2-3-20)$$

2-3 破壞韌性理論

奈米壓印可以被用來求得材料的破壞韌性，且它和慣用的較大尺度測試有一相似模式介面。負載時，當試片的塑性區域增加，則試片材料內會產生張應力；卸載時，當受到彈性應變的材料在塑性區外試圖恢復它原先的形狀，則額外的應力就會產生，但透過與塑性區相關的永久變形可以被抵消。關於利用維克氏和其它形狀的壓頭所得到的壓痕裂紋方面的研究已有許多文獻在探討。主要是量測表面的裂紋長度來求得材料的破壞韌性。

一般來說裂紋型式分為三種(如圖 2-3-1)，Radial cracks 是“垂直”的 half-penny 型式的裂紋，主要發生在試件表面且位於壓痕位置的角落。Lateral cracks 是“水平”式的裂紋，發生於表面下方且與負載軸線成對稱，Lateral cracks 是由張應力產生，常由下方延伸至表面。Median cracks 是“垂直”的 circular penny 型式的裂紋，發生於表面下方且和殘餘壓痕的角成一直線方向並對稱。

Radial cracks 和 Lateral cracks 是特別重要的，因為它們接近表面因此對於試件的破壞強度有顯著的影響。這些型式的裂紋其破壞機制理論提供一個表面裂紋長度作為量測出破壞韌性的基礎。經常是從壓痕的角落量得裂紋長度，且這些裂紋是往外延著表面延伸(如圖 2-3-2)。

Palmqvist[31]提到裂紋長度“ l ”是隨著壓印負載成一線性函數變化。

Lawn[32]從 median/radial crack 找出 $P/c^{3/2}$ 的比例關係為一常數(c 是由壓痕中心至角落裂紋末端所量得的長度)。

破壞韌性被定義為：

$$K_c = k \left(\frac{E}{H} \right)^n \frac{P}{c^{3/2}}$$

其中 k 是一個經驗常數其值為 0.016， $c=a+l$ 。Chantikul[33]確定 $n=2/3$ 而 $k=0.0098$ 。Laugier[31]發表他的實驗結果確定了破壞韌性的公式：

$$K_c = x_v \left(\frac{a}{l} \right)^{1/2} \left(\frac{E}{H} \right)^{2/3} \frac{P}{c^{3/2}}$$

其中 $x_v=0.015$ ，Laugier 提到當 $x_v=0.015$ 時 Radial 和 half-penny 模式對於裂紋長度和負載的關係得到幾乎相似的結果。

晶體中缺陷及障礙物的維度	缺陷及障礙物名稱	強化機制
0 維	溶質間隙原子、空位等	固溶強化
1 維	錯位線	位錯強化
2 維	晶界、亞晶界、相界面	晶界及晶面強化
3 維	析出質點、彌散沈積物	析出強化

表 2-1-1 金屬中形成強化的缺陷類型

表 2-1-2 電漿中離子與電子的碰撞效應[9]

Electrons	
$e + A \rightarrow A^+ + 2e$	Ionization
$e + A \rightarrow A^* \rightarrow e + A + h\nu$	Excitation
$e + A^* \rightarrow 2e + A^+$	Penning ionization
$e + A \rightarrow e + A$	Elastic scattering
$e + AB \rightarrow e + A + B$	Dissociation
$e + AB \rightarrow 2e + A^+ + B$	Dissociative ionization
$e + AB \rightarrow A^- + B$	Dissociative attachment
$e + A^+ + B \rightarrow A + B$	Recombination
Ions	
$A^+ + B \rightarrow A + B^+$	Charge exchange
$A^+ + B \rightarrow A^+ + B$	Elastic scattering
$A^+ + B \rightarrow A^+ + B^+ + e$	Ionization
$A^+ + B \rightarrow A^+ + B^* \rightarrow A^+ + B + h\nu$	Excitation
$A^+ + e + B \rightarrow A + B$	Recombination
$A^+ + BC \rightarrow A^+ + B + C$	Dissociation
$A + BC \rightarrow C + AB$	Chemical reaction

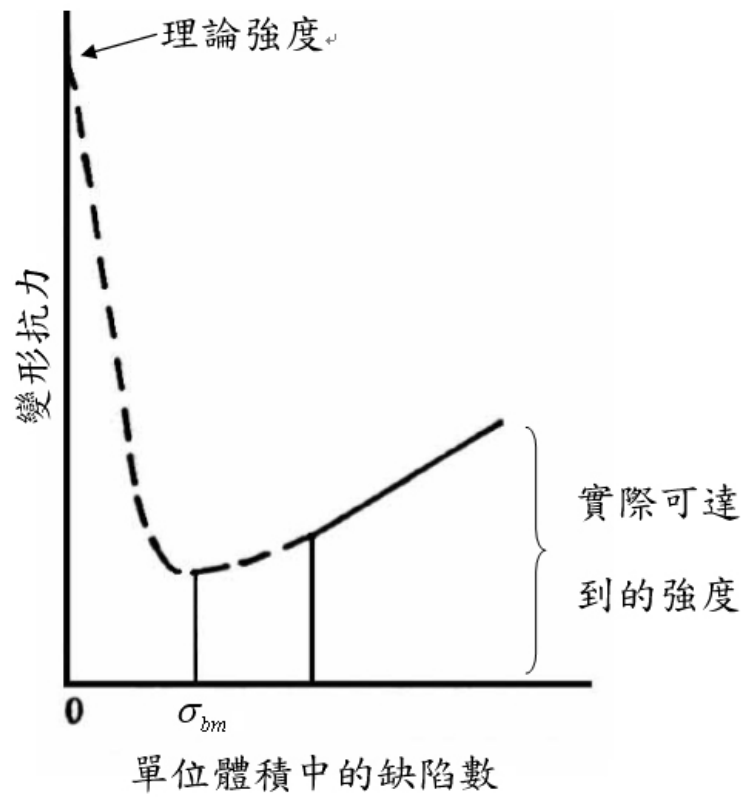


圖 2-1-1 晶體的塑性變形抗力與晶格缺陷密度的關係。其中 σ_{bm} 為變形抗力最小時單位體積中的缺陷數[4]。

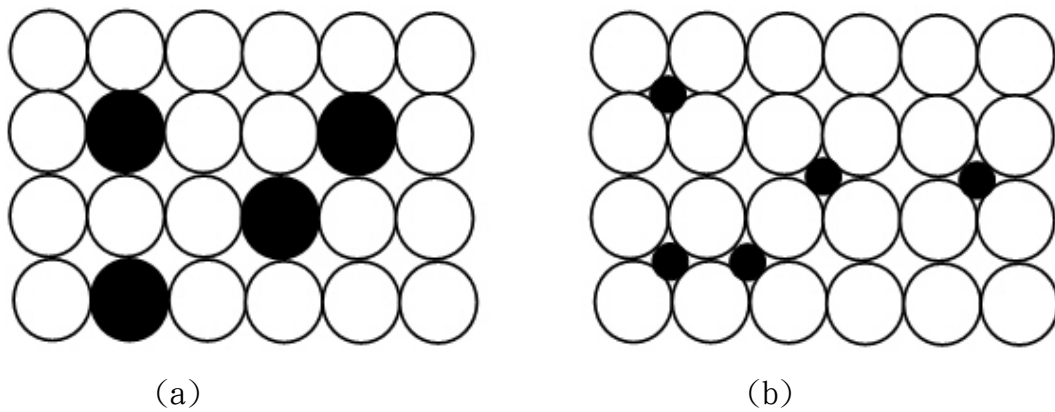


圖 2-1-2 (a)置換固溶示意圖(b)間隙固溶示意圖

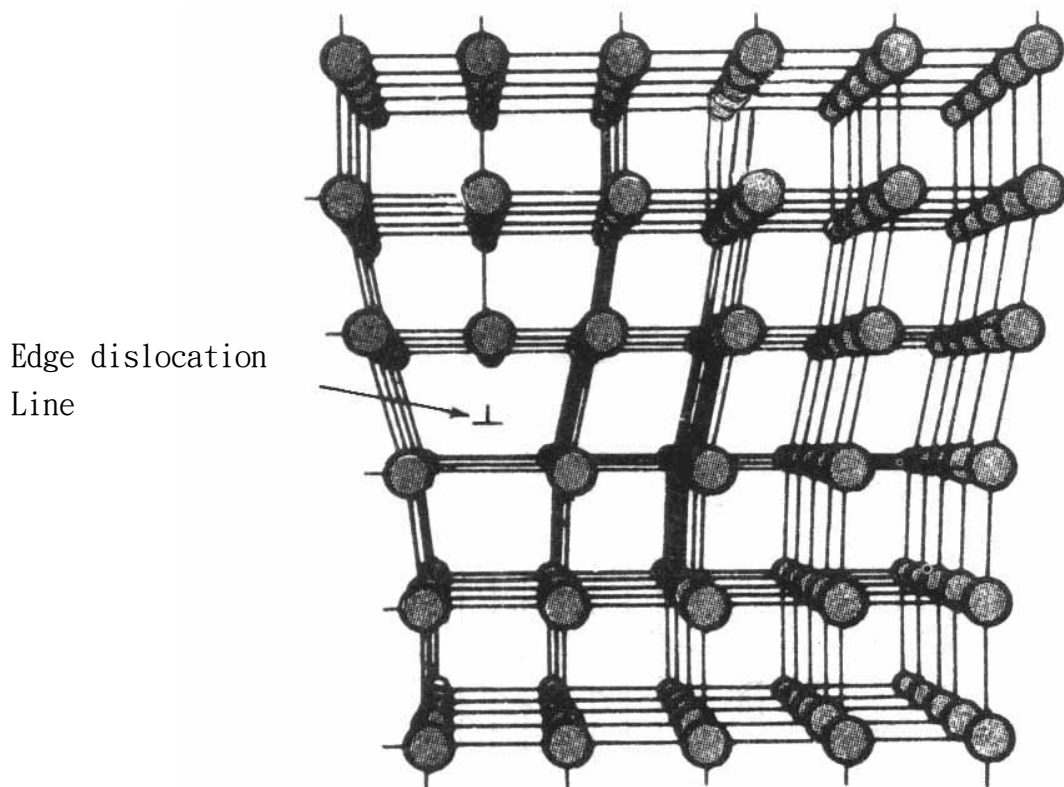
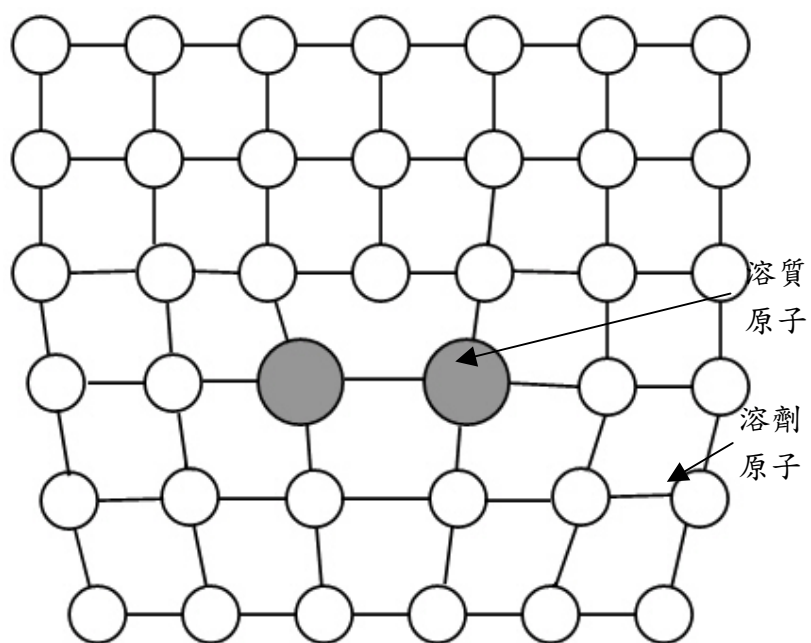
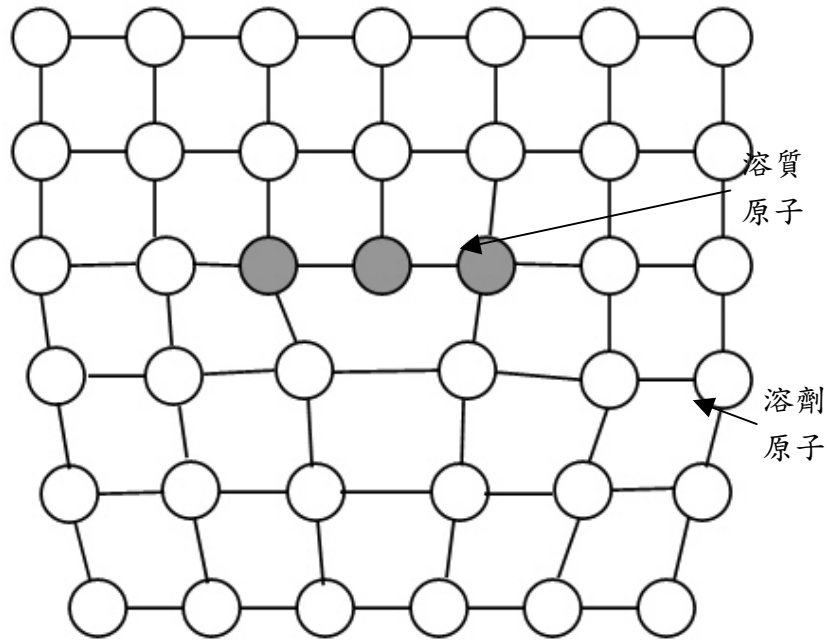


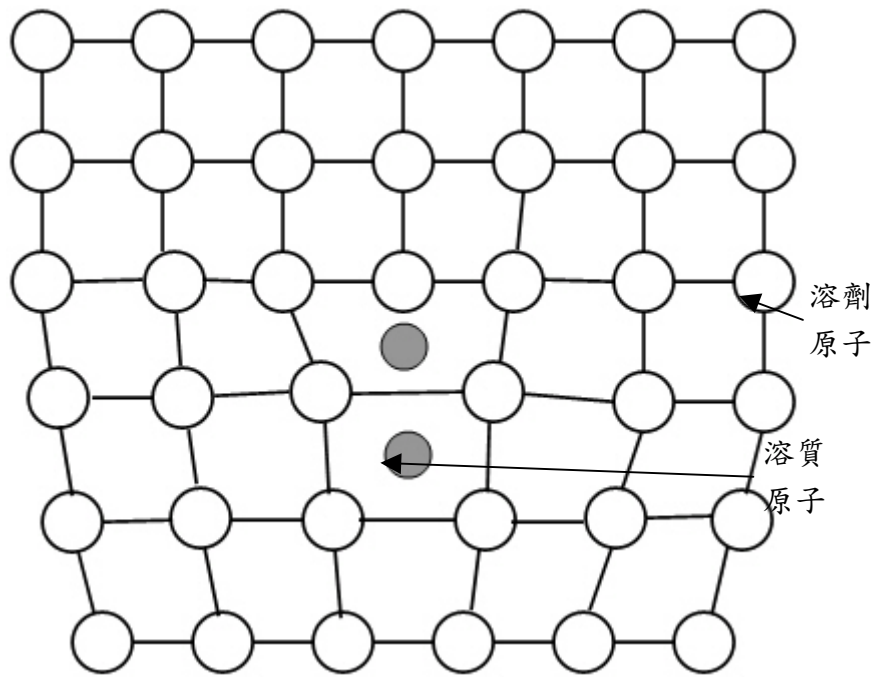
圖 2-1-3 正刃差排。額外半原子平面插入在上半部區域的線缺陷。[5]



(a)



(b)



(c)

圖 2-1-4 刃差排附近原子固溶分類示意圖(a)溶質原子大於溶劑原子時的置換固溶 (b)溶質原子小於溶劑原子時的置換固溶 (c)間隙固溶[4]

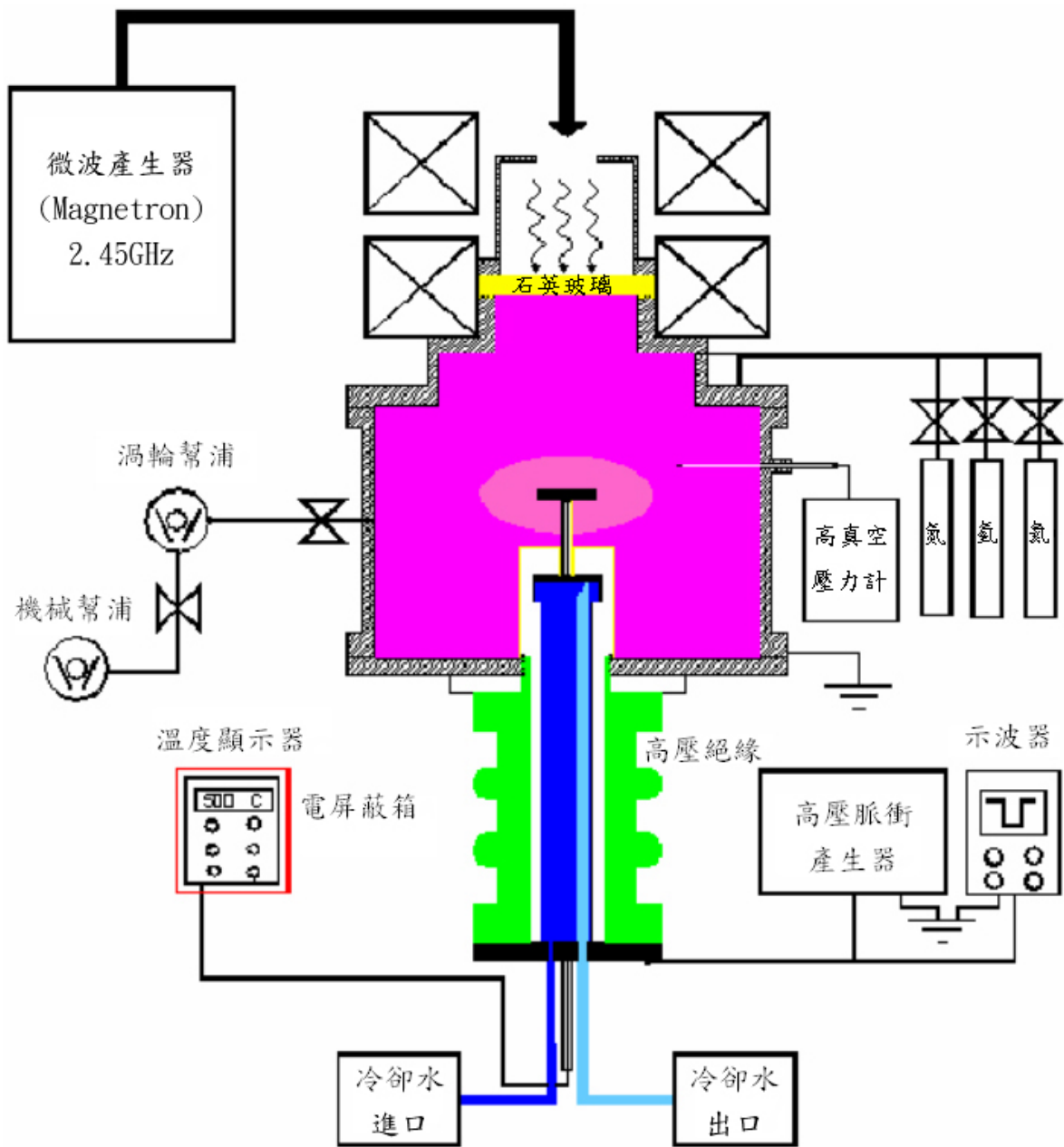


圖 2-1-5 核能研究所 PIII 系統構造示意圖

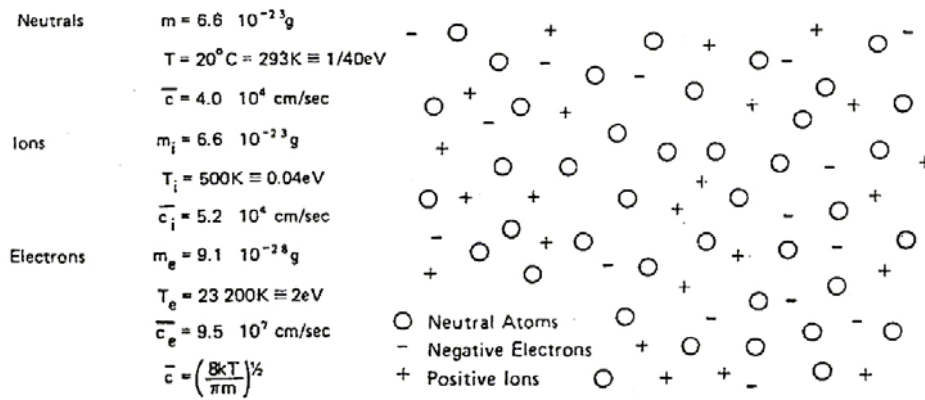


圖 2-1-6 Ar 電漿及其產生電漿之參數[8]

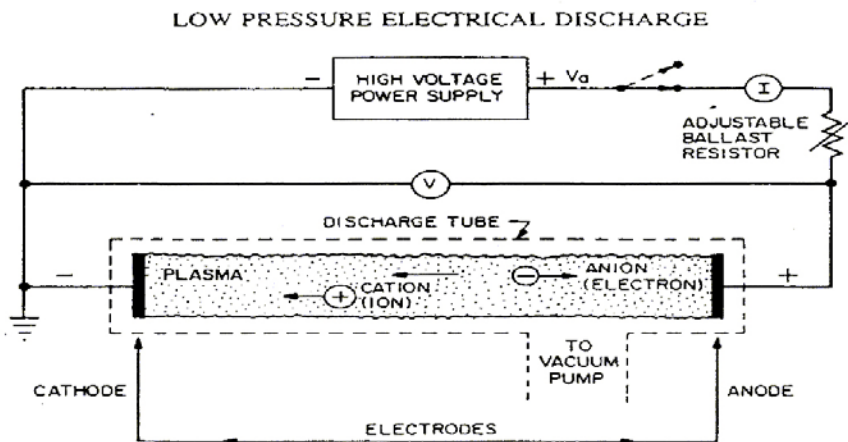


圖 2-1-7 低壓氣體因橫跨兩電極電場所引起之崩潰現象[9]

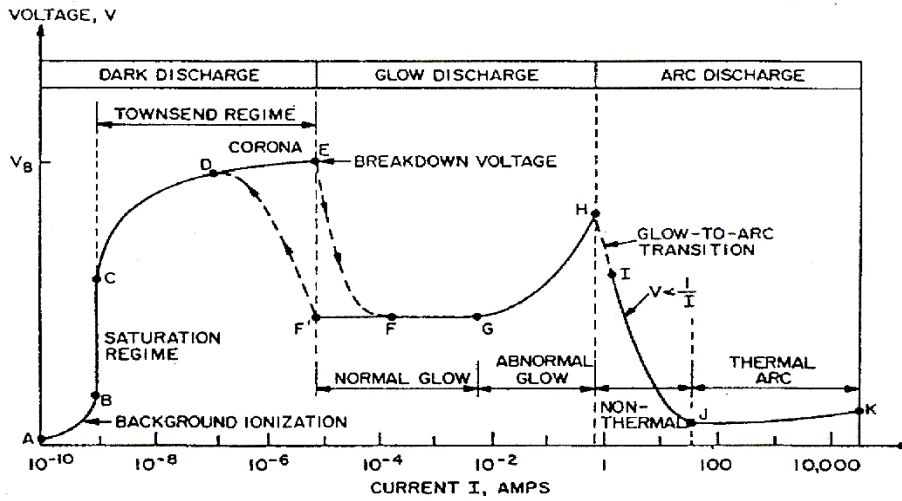


圖 2-1-8 產生電漿時兩電極間電壓與電流之關係[9]

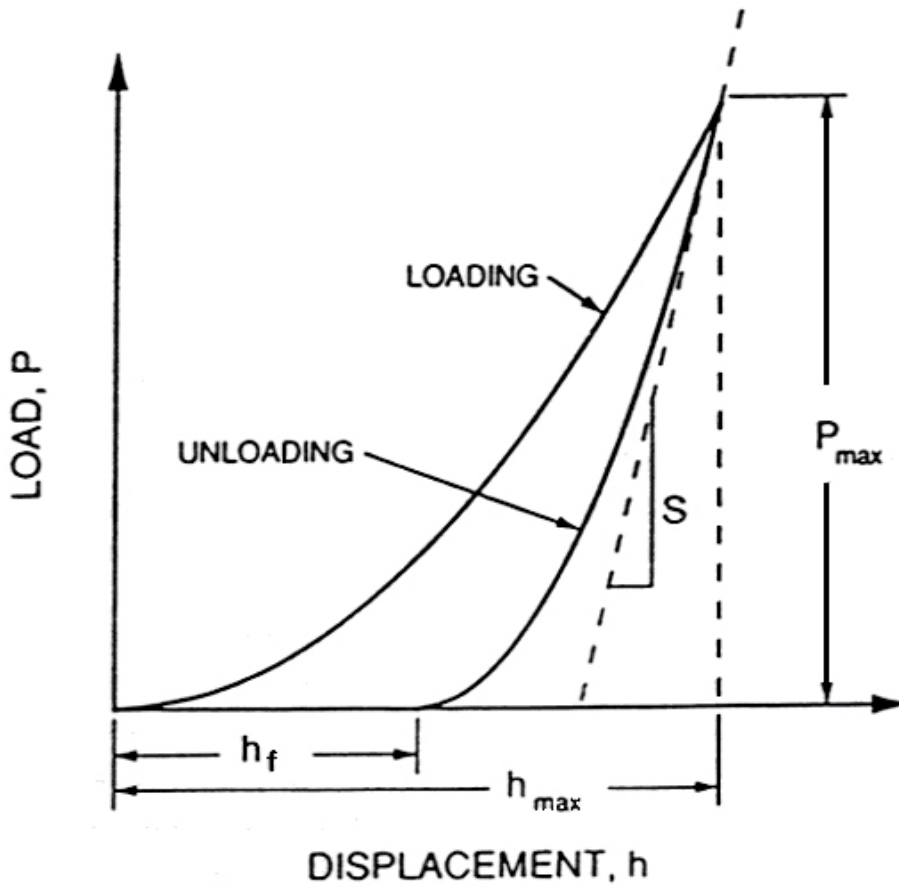


圖 2-3-1 壓痕作用力與壓痕深度關係圖

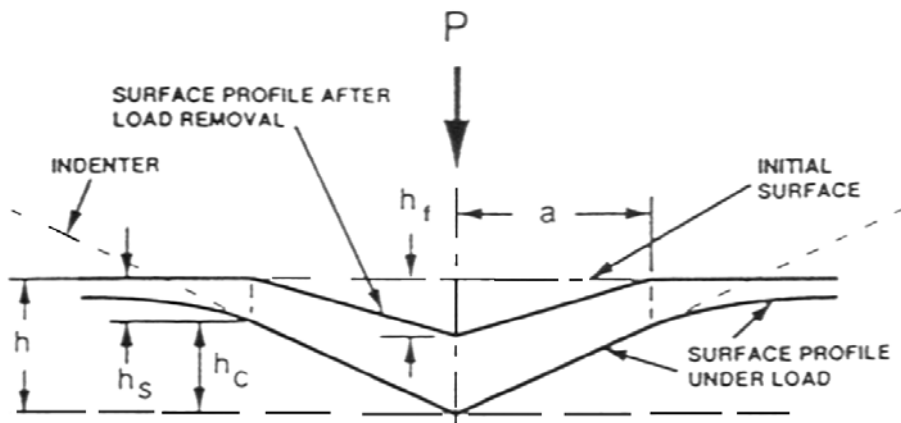


圖 2-3-2 接觸痕深 h_c 之示意圖

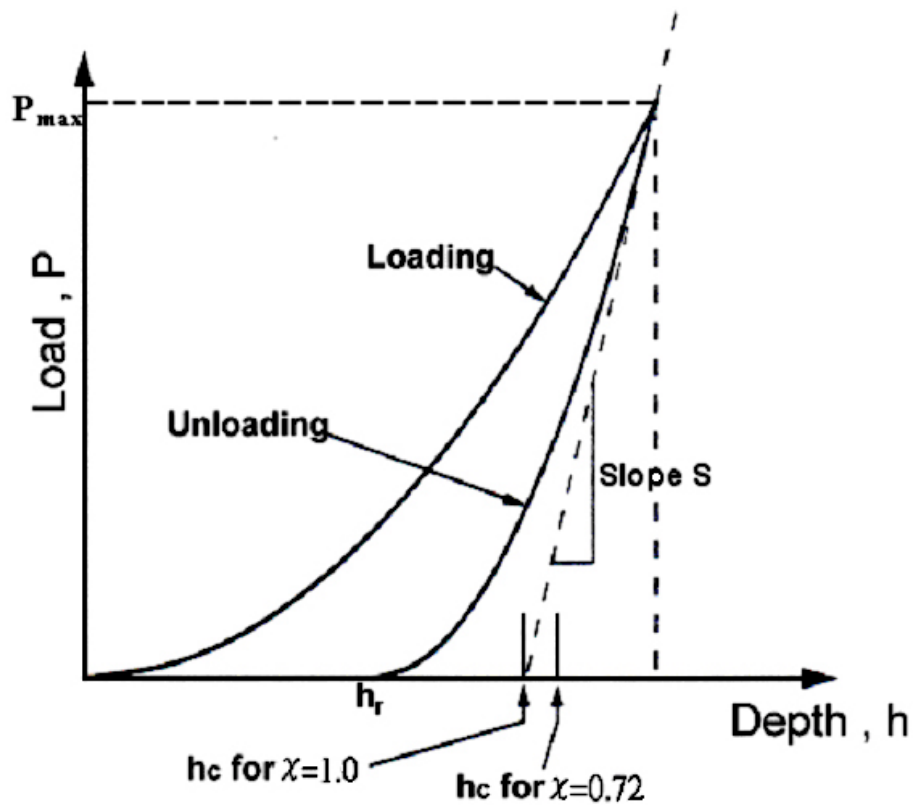


圖 2-3-3 接觸壓深 h_c 與最大壓痕深度 h_{max} 之示意圖，對圓柱形壓頭而言，幾何常數 $\chi = 1.0$ ；對圓錐形壓頭而言，幾何常數 $\chi = 0.72$ ；對三角錐壓頭而言，幾何常數 $\chi = 0.75$ [34]

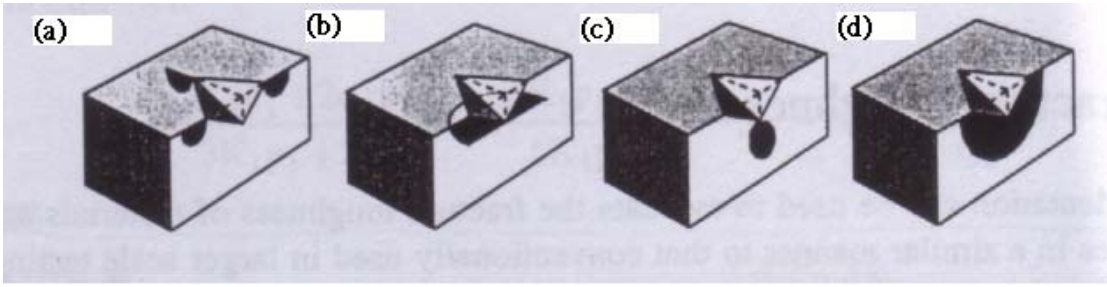


圖 2-3-1 Vickers 壓頭之裂紋型式：(a)radial cracks, (b)lateral cracks, (c)median cracks, (d)half-penny cracks

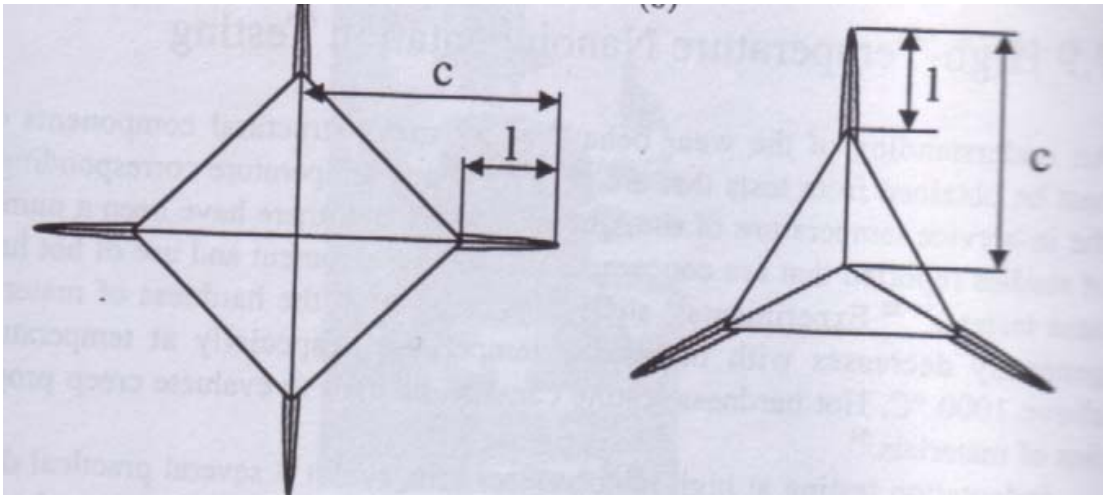


圖 2-3-2 Vickers 和 Berkovich 壓頭的裂紋參數

第三章 實驗方法及步驟

3-1 實驗目的

本次實驗目的主要可分為製程與檢測兩個部份。製程方面主要是探討以電漿浸泡式離子植入法對塑料模具鋼(P20、718、420)與衝壓模具鋼(DC11、DC53、SKH51)進行表面改質時，製程參數對改質層機械性質之影響。在固定其它製程條件的情況下，分別針對工件溫度、氮氫比等二個重要參數，規劃出數組不同製程之試件。檢測方面利用奈米試驗機以壓痕試驗求得改質層之硬度與楊式模數、以疲勞試驗分析抗疲勞破壞特性，利用維克式硬度計求得材料之破壞韌性，利用磨耗機臺分析抗磨耗性能。再使用輝光放電分光儀所得縱深分析之結果求得改質層厚度、氮濃度峰值與氮峰值位置，和壓痕實驗所得之硬度與楊式模數做一比較探討其相關性。

3-2 離子植入表面改質

3-2-1 離子植入系統設備

本實驗所用之離子植入系統簡圖見圖 2-1-3，而試件植入參數請見表 4-3-1 與表 4-3-2(六種材料：P20、718、420、DC11、DC53、SKH51，三種氮氫比：N:H=1:1(28sccm:28sccm)、N:H=1:3(13sccm:37sccm)、N:H=4:1，三種植入溫度：400°C、460°C、520°C)。使用此植入系統有以下幾個優點：(1)由於使用 ECR

微波電漿源，因此電漿濃度高，解離後離子的平均動能較低，易於控制；(2)

工件浸泡於電漿中，將負偏壓接在工件上，可使電漿中之離子對工件表面做三維方向植入，因此複雜外型之工件也可得到均勻的表面改質；(3)有別於離子束掃瞄植入，浸泡式離子植入為大面積植入，節省大量的時間與能源；(4)植入之脈衝頻率可線上調變，可準確控制工件溫度。

3-2-2 試驗材料

◆ 工件

塑料模具鋼：P20、718、420／面積： $\frac{\pi * 2^2}{4} \text{ cm}^2$ ／厚度：0.5 cm

衝壓模具鋼：DC11、DC53、SKH51／面積： $\frac{\pi * 2^2}{4} \text{ cm}^2$ ／厚度：0.5 cm

◆ 製程氣體

Ar：純度 99.99%

N₂：純度 99.99%

H₂：純度 99.99%

3-2-3 製程步驟

◆ 工件植入前處理

將工件拋光面護膜撕下，以酒精、丙酮等有機溶劑將護膜之殘膠清除乾淨後，使用拋光機以 320 號之砂紙在不破壞拋光面的條件下，將工件周圍磨至圓

弧狀，以免植入時因高偏壓與工件形貌的因素產生尖端放電而污染真空腔體。

清洗後以氮氣吹乾，置入真空腔體中。

◆ 植入系統之開機步驟

啟動機械幫浦(mechanical pump)開始粗抽，待真空度達到 1×10^{-2} torr 後，再將渦輪分子幫浦(trubo-molecular pump)啟動，使其持續抽氣達 1×10^{-6} torr 之後，始為工作狀態。

◆ 植入流程

雖然基材事先有經過清洗，但仍然會殘留一些無法洗淨之污染物或微塵，因此在未植入氮離子之前，先使用非活性氣體氬氣(Ar)對試件表面濺射來清潔表面。首先將系統總電源開啟，調整 ECR 微波電漿源之磁場電流與微波發射管之電流，使氬電漿點燃。開啟脈衝電壓之總電源，並設定脈衝之偏壓、頻率與脈衝寬度，利用氮離子轟擊來去除工件表面污染物並使其溫度上升。通入的氮氣流量控制為 20 SCCM，此時腔體內之壓力約為 2.0×10^{-3} torr。當工件預熱達製程指定溫度後，將通入之製程氣體切換成氮氣與氬氣，控制其流量分別為 28 SCCM 與 28 SCCM (N:H=1:1)、13 SCCM 與 37 SCCM (N:H=1:3)、(N:H=4:1)，並調整脈衝偏壓與頻率，使工件維持指定溫度。處理時間結束後，立即關閉脈衝電壓、離子源電源與氮氣，待工件溫度降低至室溫，破真空取出處理完成之試件。

3-3 改質層特性分析及鑑定

3-3-1 改質層厚度之檢測

本實驗利用輝光放電分光儀(Glow discharge spectrometer, GDS)對改質後之試件做表面縱深 (Depth profile) 分析，我們可以得知從試件表面至次表層之氮濃度變化，並推算出氮離子植入後所生成之改質層厚度。

分析樣品時，樣品與陰極接觸，將激發源出口完全遮蔽，利用 o-ring 使樣品與陰極完全氣密，以真空幫浦將激發源抽至真空後充入氬氣到壓力為 10^{-3} torr，並在陽極與陰極間施加 600-1500V 之偏壓產生氬電漿，利用此電漿為激發源進行陰極濺射(Cathode sputtering)。而分析的原理即以電漿將樣品表面之原子激發至活化態(Excited state)後，利用分光儀將原子之發射光譜(Emission spectrum)解析，再以光電管(Photocell)倍增，將此光線轉換成電子訊號並擷取為數據。對照已知各類材質之元素檢量線(強度 v. s. 濃度)，即可決定待測物之元素含量，進而得到成份分佈。

3-3-2 改質層硬度、楊氏模數之檢測

本實驗使用英國 Micro Materials 公司的可程式化奈米試驗機 NanoTester，如圖 3-3-1 所示。其功能包含了奈米壓痕試驗(Nano-indentation)、刮痕試驗(scratch)、磨耗試驗(wear)及衝擊試驗(impact)，圖 3-3-3 為 NanoTester 施負載之主要結構圖。施力是由上方磁力線圈所控制，並利用單擺原理對試件做壓痕、利用 Impulse 模式做抗疲勞性能實

驗。我們分別使用奈米壓痕試驗及疲勞試驗量測薄膜之微/奈米機械性質、抗疲勞性能。其詳細規格如下：

壓痕深度(Depth)	範圍：	0–50 μm
	解析度：	0.04nm
負載(load)	範圍：	0–500mN
	解析度：	100nN
壓頭幾何形狀	Berkovich：	R = 100 ~ 150nm
	Rockwell：	R = 25 μm 、10 μm
X/Y/Z 三軸平台位移解析度：		0.02mm
X/Y/Z 三軸平台最大位移：		50mm
最大量測面積：		50mm × 50mm

◆ 改質層機械性質檢測

在薄膜硬度與楊氏模數求得上，我們先使用奈米壓痕試驗功能對改質層進行壓痕試驗以獲得各組試件之壓痕作用力與壓痕深度圖，並藉以理論分析此圖以計算得到改質層之楊氏模數與硬度值。以奈米壓痕試驗檢測改質層機械性質之實驗參數如下：

負載：	0.1 ~ 500mN
壓痕深度：	10nm ~ 2000nm
負載進給率/卸載率：	1.1mN / s
壓頭：	Berkovich
量測壓痕點數：	8×8點
環境溫度：	25°C
環境溼度：	50%

3-3-3 改質層破壞韌性之檢測

本實驗使用 Vickers 硬度計對塑料模具鋼(P20、718)以及衝壓模具鋼(DC11、SKH51)做衝擊實驗(共四種材料：P20、718、DC11、SKH51，兩種製程參數：植入溫度與植入氮氫比)，Vickers 硬度計的負載範圍為 1 公斤至 50 公斤。我們先將離子植佈好的試件以酒精清洗過後，選擇 Vickers 硬度計的適當負載對試件做衝擊實驗，以求得壓痕角落之裂紋長度，衝擊試驗的負載實驗參數如表 3-3-1，再以三朋公司的光學顯微鏡做觀察，量測出裂紋長度與壓痕中心至裂紋末端的距離。同時配合可程式化奈米試驗機 Nano Tester 所得到改質層之楊氏模數與硬度值，代入破壞韌性之理論公式求出各試件的破壞韌性。光學顯微鏡詳細規格如下：

倍率：

MF5=7.5 倍

MF10=15 倍

MF20=30 倍

MF40=60 倍

M100=150 倍

3-3-4 抗磨耗性能檢測

先將預測量之試片分組放入燒杯中，燒杯內加入丙酮，將裝著試片與丙酮的燒杯放入內有少許水的超音波震盪器清洗 5 分鐘，再利用多功能磨潤試驗機以 PIN ON DISC 方式來測試其抗磨耗性能，改變其轉速與負載，在相同的磨耗距離下，分別量測 20 組試件(1 種製程參數：植入時間 2 種材料)，製程參數如表 3-3-2。各種參數的試片在實驗進行到結束期間，仔細記下試片的溫度與扭矩變化，以用來計算磨耗率比較各試片的抗磨耗性。

我們使用 Kosaka ET-4000 型超微細表面形狀及粗糙度測定器(如圖 3-3-2 所示)來量測各試件之磨耗體積，其規格詳述如下：

探針驅動方式：	直動式 LVDT
Z 軸力量：	最小 0.05mgf
探針尖端半徑：	0.1 μ m
Z 軸解析度：	0.02nm
X 軸解析度：	最小 0.1 μ m
真直度	0.005 μ m / 5mm
平台大小	210mm × 210mm
平台驅動長度	100mm × 150mm
測量長度	100mm × 100mm (三次元)

3-3-5 抗疲勞性能檢測

利用奈米測試機在試件表面同一點重覆以正弦函數周期波試驗來模擬疲勞破壞，在平均負載施加完畢後，設置一段時間停滯使負載維持在平均負載之後再施加電壓為 5(v) 頻率為 100Hz 的正弦函數震盪負載，直到試片產生破壞。以相同實驗條件量測植入溫度及植入氮氫比對疲勞之影響。

表 3-3-1：各試件之負載參數

材料	N:H	溫度(°C)	負載
p20	1:1	400	1kg(9.8 N)
p20	1:1	460	5kg(49 N)
p20	1:1	520	10kg(98 N)
p20	1:3	400	1kg(9.8 N)
p20	4:1	400	5kg(49 N)
718	1:1	400	1kg(9.8 N)
718	1:1	460	1kg(9.8 N)
718	1:1	520	5kg(49 N)
718	1:3	400	1kg(9.8 N)
718	4:1	400	1kg(9.8 N)
dc11	1:1	400	5kg(49 N)
dc11	1:1	460	5kg(49 N)
dc11	1:1	520	5kg(49 N)
dc11	1:3	400	10kg(98 N)
dc11	4:1	400	1kg(9.8 N)
skh51	1:1	400	5kg(49 N)
skh51	1:1	460	5kg(49 N)
skh51	1:1	520	5kg(49 N)
skh51	1:3	400	5kg(49 N)
skh51	4:1	400	5kg(49 N)

表 3-3-2：各試件之負載參數

材料	固定參數	變動參數		
420 520°C	40lb	500rpm (10min)	1000 rpm (15min)	1500 rpm (30min)
	1000rpm (15min)	30 lb	40 lb	50 lb
420 650°C	40lb	500 rpm (10min)	1000 rpm (15min)	1500 rpm (30min)
	1000rpm (15min)	30 lb	40 lb	50 lb
dc53 520°C	40lb	500rpm (10min)	1000 rpm (15min)	1500 rpm (30min)
	1000rpm (15min)	30 lb	40 lb	50 lb
dc53 650°C	40lb	500 rpm (10min)	1000 rpm (15min)	1500 rpm (30min)
	1000rpm (15min)	30 lb	40 lb	50 lb



圖 3-3-1 可程式化奈米量測試機(NanoTest)



圖 3-3-2 三維表面微細形貌量測儀

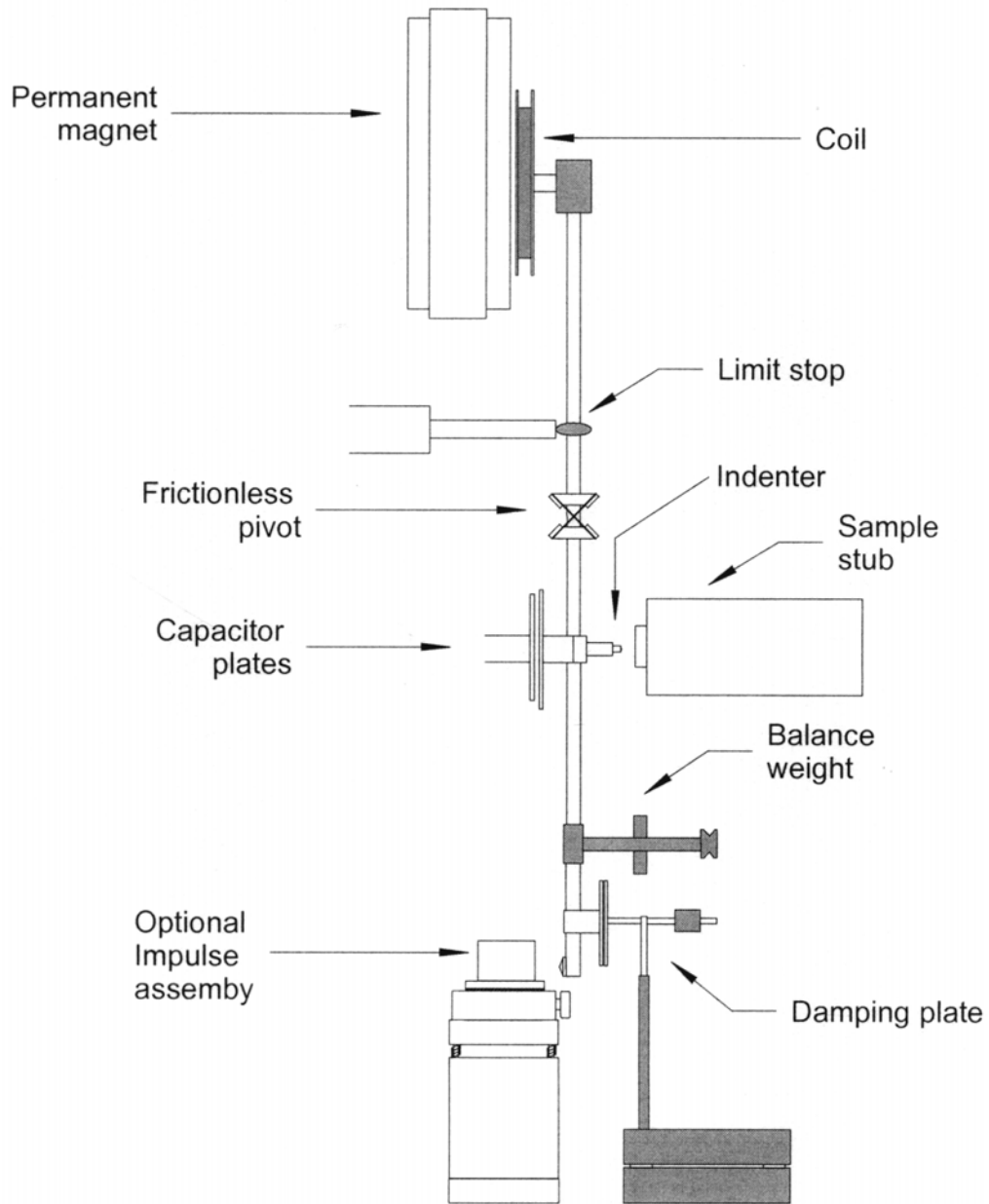


圖 3-3-3 可程式化奈米試驗機(Nanotest)施負載之主要結構圖[11]

第四章 結果與討論

4-1 輝光放電縱深分析結果

我們利用輝光放電分光儀(GDS)對改質層做氮元素之縱深分析，藉由氮濃度變化來判定改質層的厚度，各試件之製程參數與其所形成之氮改質層厚度(Formation layer thickness)、改質層峰值位置(Peak position)、改質層峰值濃度(Atomic ratio of nitrogen peak)如表 4-1-1 及 4-1-2 所示。以下我們就溫度、氮氫比與材料三方面來討論其對改質層厚度與氮濃度之影響：

◆ 溫度方面：

比較 P20(400°C)、P20 (460°C)與 P20 (520°C)三組試件的改質層深度(6.023 μm 、8.005 μm 與 14.0 μm)，可以得知改質層的厚度與植入時工件所維持的溫度成正比的關係，這是因為高溫離子植入時，所植入的離子會隨著溫度往底材內部進行擴散，而溫度愈高，增強擴散的效應愈大，故氮離子所能達到的深度亦愈深。

比較三者之氮濃度分佈，可以發現試件編號 P20(400°C)的氮改質層雖薄，但其次表層之氮含量峰值與試件編號 P20 (460°C)和 P20 (520°C)的氮含量峰值相較起來較高出甚多(如圖 4-1-1 與 4-1-2 所示)。其可能的原因為所植入之氮離子在 400°C 的試件中，熱擴散的能力較弱，往試件內部擴散移動的氮不如高

溫植入時來得多，所植入之氮離子大多堆集在試件的次表層，造成了試件次表層的氮含量高，但改質層厚度較薄的情形；然而在 520°C 的試件中，其熱擴散的能力較 400°C 來得強，增強了氮由高濃度的次表層往低濃度的試件內部移動的效應，使得次表層氮的濃度下降，而分佈的距離上升，形成較厚的氮改質層。

由於高溫離子植入時熱擴散的機制是決定改質層厚度的重要關鍵，植入時間愈長，試件處於高溫的時間也愈久，植入之氮離子可擴散的距離愈深，因此所生成之氮改質層亦愈厚。

我們進一步比較改質層峰值位置與氮濃度的關係(如圖 4-1-3)，我們可以發現 P20 (460°C) 所得的改質層峰值位置比 P20 (520°C) 遠，其可能的原因在於 P20 (520°C) 與其他材料表面濺射程度不同的關係。進行離子植入時，當高能離子射入試件表面時，表面的部份原子也會因為一連串的碰撞而濺飛離開試件表面，我們稱此現象為濺射(Sputtering)。因此在植入的過程中，氮離子被打進材料的次表層，並藉著溫度往材料的內部進行熱擴散的同時，材料表面也因為離子濺射的效應而逐漸消失退後，一般離子植入改質層的濺射速率是固定的，但是 P20 (520°C) 產生氮化鉻(CrN)，氮化鉻(CrN)的析出主導了濺射速率。

◆ 材料方面：

比較編號 P20(460°C)、420(460°C)與 SKH51(460°C)三組試件三組試件的改質層深度(8.005 μm 、61.35 μm 與 117.0 μm)。此現象可能的原因有三：

1. 當氮離子獲得動能射入材料的表面之後，會與材料中之原子發生碰撞而減速，最後完全靜止，而每個材料的晶格結構不同，對於阻止氮離子的能力不相同，因此會產生不同的改質層厚度。
2. 當高能離子撞擊並植入試件的同時，與材料中的原子發生劇烈碰撞，讓一些原子脫離了原有的晶格並有足夠的能量再去碰撞其它晶格中的原子，造成了晶格損傷，使得材料中的缺陷密度上升。這些材料中的缺陷對於氮在材料中的熱擴散有正面的幫助，讓氮在材料中更易於移動，進而形成了較厚的氮改質層。
3. 對於不同材料其濺射能力也不相同，不同材料因晶格結構影響其濺射速率，也會影響表面侵蝕快慢程度。

◆氮氫比方面：

比較編號 P20 N:H=1:1 (400°C)、P20 N:H=4:1 (400°C)與 P20 N:H=1:3 (400°C)三組試件的峰值位置(0.3058 μm 、0.3057 μm 、0.3208 μm)及峰值濃度(43%、43.45%、39.97%)(如圖 4-1-4)，可以發現 P20 N:H=4:1 (400°C) 峰值位置最靠近表面及峰值濃度最高，而 P20 N:H=1:3 (400°C) 峰值位置遠離表面及峰值濃度最低。比較硬度也可發現 P20 N:H=4:1 (400°C) 硬度是最高的，P20 N:H=1:3 (400°C) 而硬度是最低的，氮氫比會是影響其氮進入塊材的重要關鍵，氮越多越能幫助氮進入塊材，使的氮濃度增加，相同的植入溫度代表氮離子植

入試件表面之後，在基材內部擴散的能力是一樣的；而相同的氮氫比代表相同的離子植入能力。

4-2 抗疲勞性能分析

利用奈米測試機在試件表面同一點重覆以正弦函數周期波試驗來模擬疲勞破壞，在平均負載施加完畢，設置一段時間停滯使負載維持平均負載之後再施加電壓為 5(V) 頻率為 100Hz 的正弦函數震盪負載，直到試片產生破壞。以相同實驗條件量測植入溫度及植入氮氫比對疲勞之影響。

◆ 溫度方面：

比較 P20 N:H=1:1 (400°C)、P20 N:H=1:1 (460°C) 與 P20 N:H=1:1 (520°C) 三組試件的改質層深度(6.023 μm 、8.005 μm 與 14.0 μm) 我們可以發現抗疲勞性能與改質層深度成正比(如圖 4-2-1)，即改質層深度愈深，抗疲勞性能則愈佳。改質層梯度對其疲勞也有影響，梯度越大越能改變其與底材鍵結能力，鍵結能力越小，改質層與底材材料性質越不相同，越類似複合材料，也因此越能夠產生破壞。

◆ 氮氫比方面：

比較 P20 N:H=4:1 (400°C)、P20 N:H=1:3 (400°C) 二組試件的改質層深度(5.624

μm 、 $5.158\mu\text{m}$)峰值濃度(43.45%、39.97%)(如圖 4-2-2)，N:H=4:1 抗疲勞性能略為好些，但兩者改質層深度與峰值濃度皆很接近，因此抗疲勞效果很類似。

4-3 壓痕試驗與破壞韌性分析

4-3-1 壓痕試驗

關於薄膜的機械性質分析方面，使用奈米壓痕試驗機分別量測 26 組試件(六種材料，二種製程參數：植入溫度與植入氮氫比如表 4-3-1 所示)，得到壓痕作用力與壓痕深度關係圖，計算出改質層之硬度(Hardness)與複合彈性模數(Reduced modulus)，為了避免底材效應影響量測改質層機械性質的正確性，計算上只取改質層厚度前 20%的數據，以下就六種材料與兩種參數分別討論：

◆ 溫度方面：

比較六種材料(P20、718、420、DC11、DC53、SKH51)N:H=1:1 下個別之三種溫度(400°C 、 460°C 、 520°C)(如圖 4-3-1 至圖 4-3-6 所示)，可以發現當植入溫度越高時，所量得改質層的硬度並沒有因為溫度越高其改質層越厚，底材效應越不明顯；以及析出強化的效果越強這兩個原因而造成硬度也越高，反而溫度較低的 400°C 所得之硬度較大，可能原因是溫度越高熱擴散效應越明顯，氮離子多數往底材擴散，使得次表層的氮濃度峰值下降，氮峰值位置可能也往後移，因此硬度變小。影響硬度大小較大的原因有二：一是氮濃度峰值位置(peak

position)離試件表面的遠近；二是氮濃度峰值(atomic ratio of nitrogen peak)高低。

◆ 氮氫比方面：

比較四種材料(P20、718、DC11、SKH51)個別之三種氮氫比(1:1、1:3、4:1)(如圖 4-3-7 至圖 4-3-10 所示)，可以發現除了 DC11 外其它三種材料最高硬度都發生於氮氫比 4:1；以及除了 718 外最低硬度都發生於氮氫比 1:3。這可能是植入還境中氮氣多被植入進試件的氮離子就多，使得硬度變大，氮氣少硬度可能變小，但從 DC11、718 這兩組試片可知氮氣多寡只是可能影響硬度大小的因素之一，而非絕對之因素。主要還是依氮濃度峰值位置(peak position)及氮濃度峰值(atomic ratio of nitrogen peak)之高低。

◆ 氮峰值位置(Nitrogen peak position)方面：

比較 P20、718、420、DC11、DC53 八組試片(如圖 4-3-1 至圖 4-3-5，圖 4-3-7 至圖 4-3-9)，可以發現氮峰值位置(Nitrogen peak position)越靠近表面則改質層硬度越大；反之，離表面越遠則改質層硬度越小。可能的原因是計算硬度時只取改質層厚度前 20%，若氮峰值位置較靠近表面而在 20%內時，顯現出來的改質層硬度較大；若氮峰值位置太遠而不在 20%內時，所顯現的改質層硬度自然較小。再深入比較 420、DC11 兩組試片(如圖 4-3-3 至圖 4-3-4)，理論上

來說，溫度越高氮離子越往底材擴散，氮峰值位置應往後移，且氮濃度峰值降低，但由實驗結果可發現 520°C 時氮峰值位置卻比 460°C 時靠近表面，這可能是 520°C 進行植入時離子的轟擊與濺射會損傷試件表面，而表面各元素的結合能並不相同，因此在受到離子轟擊時低結合能的元素容易因轟擊產生濺射而飛離試件表面，導至 520°C 的氮峰值位置變的較靠近表面。

由 SKH51 兩組試片來看(如圖 4-3-6、圖 4-3-10)，可以發現 400°C 時氮峰值位置最遠，但改質層硬度卻最大，和圖 4-3-19 相對照，其硬度變大的可能原因是 400°C 時其氮濃度峰值(Atomic ratio of nitrogen peak)比 460°C、520°C 時高很多，所以氮峰值位置影響變小，所顯現的改質層硬度才會變大。同理可證 4-3-10 中 N:H=1:1 氮峰值位置較 N:H=1:3 時稍遠一點，但硬度較高。

◆ 氮濃度峰值(Atomic ratio of nitrogen peak)方面：

1. 濃度高，且氮峰值離表面近

比較 P20、420、DC11 四組試片(如圖 4-3-11 至圖 4-3-14)，可以發現在次表層的氮濃度峰值越高，所得到之改質層硬度越大；另外再和這四組試片的氮峰質位置做對照(圖 4-3-1、圖 4-3-3 至圖 4-3-4 及圖 4-3-7)，這四組試片氮濃度峰值越高者，其氮峰值位置離表面也就越近，因此在增加硬度上有正面的影響。這四組試片中在低溫 400°C 時氮濃度最高，可能原因是溫度越高，熱擴散效應越明顯，氮都往底材方向擴散，使得氮濃度峰值降低，改質層越厚。

2. 濃度低，氮峰質離表面近

比較 DC11、718、DC53 這四組試片(如圖 4-3-15 至圖 4-3-18)，可以發現氮濃度峰值高的不一定改質層硬度大，濃度低的改質層硬度有可能會較大，可能原因是氮濃度峰質較高，但其所對應之氮峰值位置離表面較遠(如圖 4-3-2、圖 4-3-7、圖 4-3-8 至圖 4-3-9)，在計算硬度時只取改質層前 20%，且試件應用於工業上多是施力於表面，雖然氮濃度高，但峰值距離表面太遠，因此氮濃度高低的效應在此不是影響硬度大小的決對因素，主要是決定於氮峰值位置。

3. 濃度高，氮峰值離表面遠

比較 SKH51 的兩組試片(如圖 4-3-19 至圖 4-3-20)，隨著氮濃度峰值越高，改質層硬度也越大。值得注意的是，和這兩組試片的氮峰質位置相比(如圖 4-3-6、圖 4-3-10)，以溫度來看，400°C 時氮峰值離表面最遠，但因 400°C 氮濃度峰值高出 460°C、520°C 時許多，因此使得改質層硬度平均來說仍是較高的。以氮氫比來看，N:H=1:1 時的氮峰值位置比 N:H=1:3 時稍遠一點，但其氮濃度峰值卻是高出較多的，因此降低了氮峰值位置對改質層硬度的影響。由以上這些結果可發現氮峰值位置對改質層硬度的影響似乎比氮濃度峰值大小還顯著。

4-3-2 破壞韌性試驗

關於離子值入表面改性後試件的破壞韌性分析方面，使用維克氏硬度機分

別量測 20 組試件(共四種材料：P20、718、DC11、SKH51，兩種製程參數：植入溫度與植入氮氫比)，得到裂痕長度與壓痕關係，以及奈米壓痕試驗機量測出的改質層之硬度〈Hardness〉與複合彈性模數〈Reduced modulus〉，再代入破壞韌性理論公式，求出各試件的破壞韌性，破壞韌性值越大表示試件越不容易破壞產生裂痕(如圖 4-3-31 至圖 4-3-32)。

比較植入溫度對破壞韌性的影響(請參照表 4-3-3 至表 4-3-6)，我們可以發現破壞韌性與植入溫度成正比，即植入溫度越高，抗破壞的性能則越好，改善效果最佳的是 520°C。以溫度分組來看，進一步比較破壞韌性與機械性質(硬度、楊氏模數)的關係，由 P20 這組試片，可發現破壞韌性和改質層硬度成反比，即溫度越高，改質層硬度越小，則破壞韌性越大，可能原因是溫度高氮峰值位置離表面較遠，且氮濃度峰值降低，硬度小則韌性越大。在此硬度影響的效應較大因此與楊氏模數似乎沒有呈一比例關係(如圖 4-3-25)。由 SKH51 這組試片發現破壞韌性和硬度成反比，和楊氏模數成正比，即溫度越高，氮峰值位置離表面較遠，且氮濃度峰值降低故改質層硬度越小，再加上楊氏模數越大，因此破壞韌性當然越大(如圖 4-3-26)。由 DC11 這組試片可以發現破壞韌性隨著楊氏模數的增加而跟著提升，520°C 時其硬度並不比 460°C 時小但破壞韌性最大，可能原因是 520°C 的楊氏模數比 460°C 時的大很多，因此硬度效應變小(如圖 4-3-27)。

比較氮氫比對破壞韌性的影響(請參照表 4-3-7 至表 4-3-10)，我們可以

發現對塑料模具鋼(P20、718)來說氮氣流量若較高則破壞韌性越大，因此最大的破壞韌性發生於 N:H=4:1 時，最小的破壞韌性發生於 N:H=1:1，可能原因是這兩組試片中 N:H=4:1 情況下所得之楊氏模數較高，使得硬度效應影響變小，因此破壞韌性隨著楊氏模數增加而變大(如圖 4-3-28 至圖 4-3-29)。對衝壓模具鋼(SKH51、DC11)來說，最大的破壞韌性發生於氮氣較少時(N:H=1:3)，SKH51 試片中破壞韌性和楊氏模數成正比(如圖 4-3-30)。

4-4 抗磨耗性能分析

磨耗率(w)計算公式如下：

$$W=V/d$$

V 為試片之磨耗體積 d 為磨耗距離

試件的磨耗率(wear rate)定義為每單位距離因磨耗所減少的體積，由實驗知 DC53(650°C)500rpm 401b 的抗磨耗性最好。

比較負載對磨耗特性的影響(請參照圖 4-4-2 與 4-4-3)，我們可以發現抗磨耗性能與負載成反比，即負載愈低，抗磨耗性能則愈佳。同時負載越大也會造成材料溫度升高扭矩變大。

由轉速的方面來看(如圖所示 4-4-4)，抗磨耗性能與轉速成反比關係，這可能是因為轉速愈快溫度越高使改質層峰值位置向後移動，而峰值的位置向後移動對磨耗性能有不良的影響。

由植入溫度的方面來看(如圖 4-4-5 所示)，抗磨耗性能與植入時間成正比關係，這可能是因為植入溫度愈大改質層峰值百分比愈大，而改質層峰值百分比愈大對機械性質有正面的幫助。

較令人意外的是不同材料對磨耗試驗的影響(如圖 4-4-6 所示)，高植入溫度的抗磨耗性能比低的植入溫度還來得好，因改質層峰值百分比愈大。但試件 420(520°C)的氮濃度也比試件 DC53(520°C)高出 1.65% (見表 4-3-1 與表 4-3-2)，比較 GDS 圖可知 420(520°C)之試件的確在次表層擁有較高的氮濃度，可見在抗磨耗的性能上濃度效應可能比厚度效應還要有影響力。然而其抗磨耗性能並沒有超越 DC53 (520°C)，可能的原因是植入溫度 520°C 氮化鉻(CrN)的析出強化主導了次表層的機械性質，彌補了氮濃度不足的效應。

4-5 破壞韌性與抗疲勞性能之比較

◆ 溫度方面：

比較 P20 試片 400°C、460°C、520°C 三種溫度(破壞韌性： $0.00409\text{Mpa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 、 $0.0174\text{Mpa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 、 $0.02106\text{Mpa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ，疲勞破壞時間：102.87s、356 s、501 s)，由圖 4-5-1 可發現破壞韌性與抗疲勞性能都與溫度成正比，即溫度越高，破壞韌性越大抗疲勞性能越好，可能原因是溫度越高改質層厚度越厚，氮峰值位置較遠離表面，氮濃度峰值下降，改質層硬度變小，故破壞韌性大且抗疲勞性能好。

◆ 氮氫比方面：

比較 P20 試片 N:H=1:1、N:H=1:3、N:H=4:1 三種氮氫比(破壞韌性： $0.00409\text{Mpa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 、 $0.00603\text{Mpa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 、 $0.01746\text{Mpa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ，疲勞破壞時間：102.87s、1596 s、1608 s)，由圖可發現破壞韌性與抗疲勞性能都與氮氫比成正比，即氮氫比越高，破壞韌性越大抗疲勞性能越好。

4-6 綜合分析

綜合以上的實驗結果，可以得知增加溫度、氮氣流量皆可使改質層厚度增加，但對離子植入表面改性後改質層各種機械性質並沒有絕對的影響。氮濃度峰值與其距表面的位置才是影響大部份試件之機械性質(硬度、楊式模數)的主因，氮濃度峰值高且氮峰值離表面近才可使硬度增大，若氮濃度高一些，但氮峰值位置離表面太遠，則改質層硬度變小，實驗結果發現除了一種衝壓模具鋼(SKH51)，其它塑料模具鋼(P20、718、420)及衝壓模具鋼(DC11、DC53)都是硬度隨著氮峰值位置靠近表面而變大(如圖 4-3-21 至圖 4-3-24)。

破壞韌性與溫度成正比，即溫度越高硬度會較小，塑料模具在 N:H=4:1，衝壓模具在 N:H=1:3 的情況下破壞韌性較大，破壞韌性同時受硬度與楊氏模數相互影響，何者效應大破壞韌性即與其成比例關係。在抗疲勞方面發現植入溫度越高，抗疲勞性越好，抗磨耗方面使用低負載低轉速及植入溫度越低抗磨耗性越好。

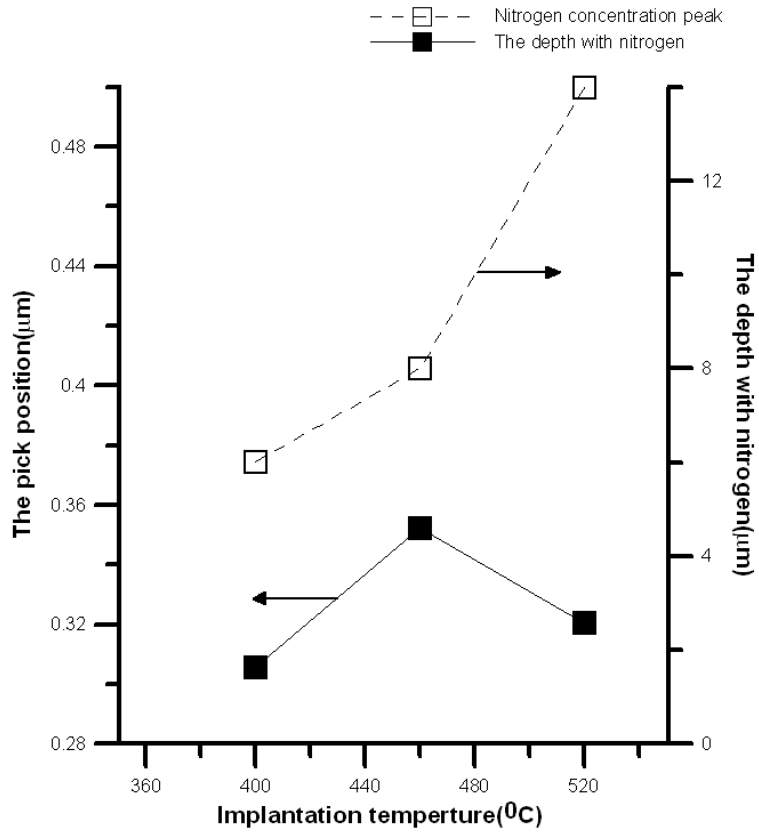


圖 4-1-1 P20 N:H=1:1 不同溫度改質層峰值位置與改質層深度的關係

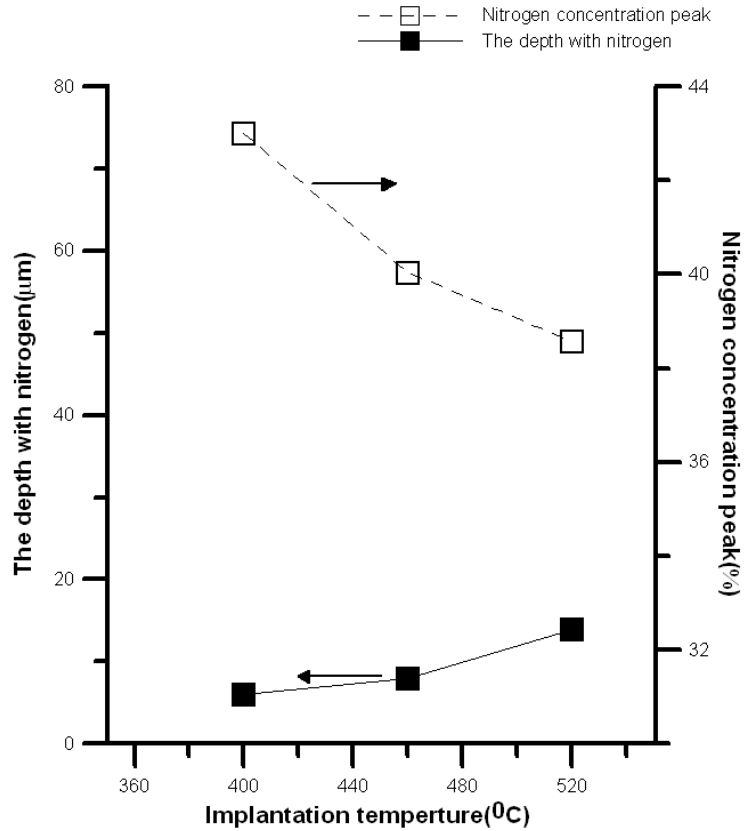


圖 4-1-2 P20 N:H=1:1 不同溫度改質層峰值濃度與改質層深度的關係

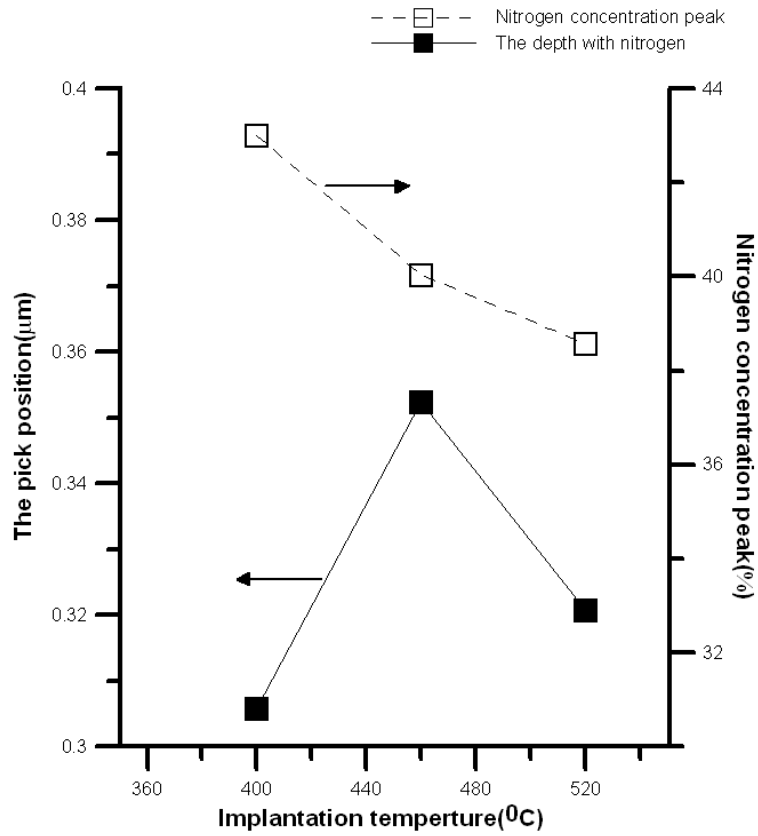


圖 4-1-3 P20 N:H=1:1 不同溫度改質層峰值位置與氮濃度的關係

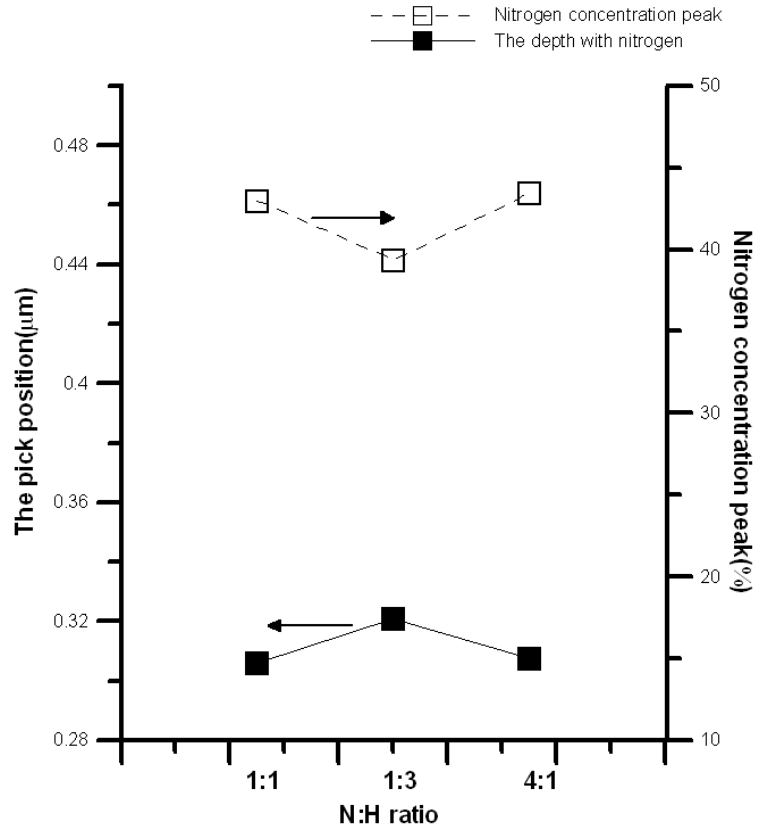


圖 4-1-4 P20 不同氮氫比改質層峰值位置與氮濃度的關係

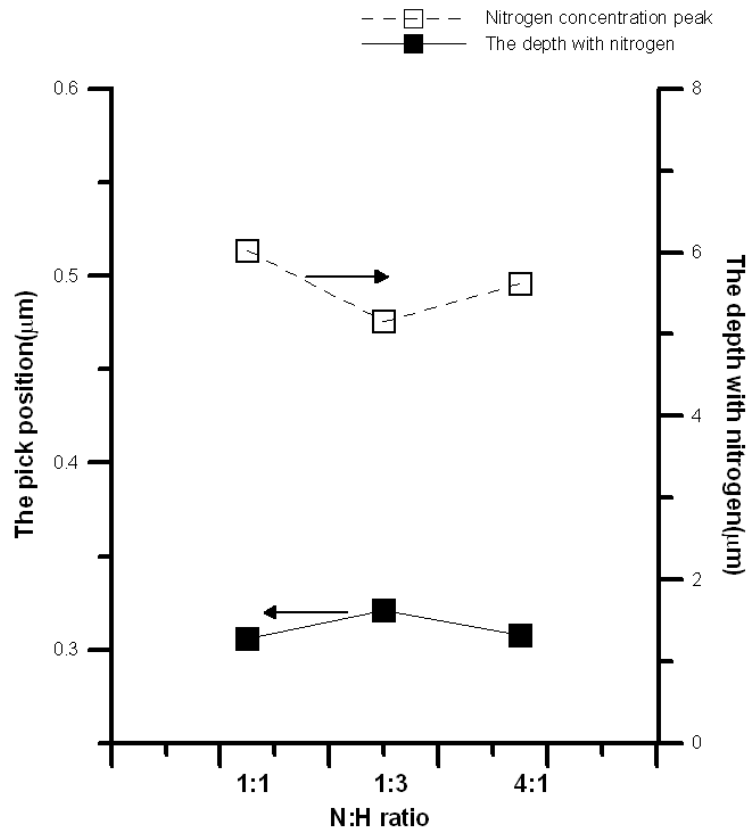


圖 4-1-5 P20 不同氮氫比改質層峰值位置與改質層深度的關係

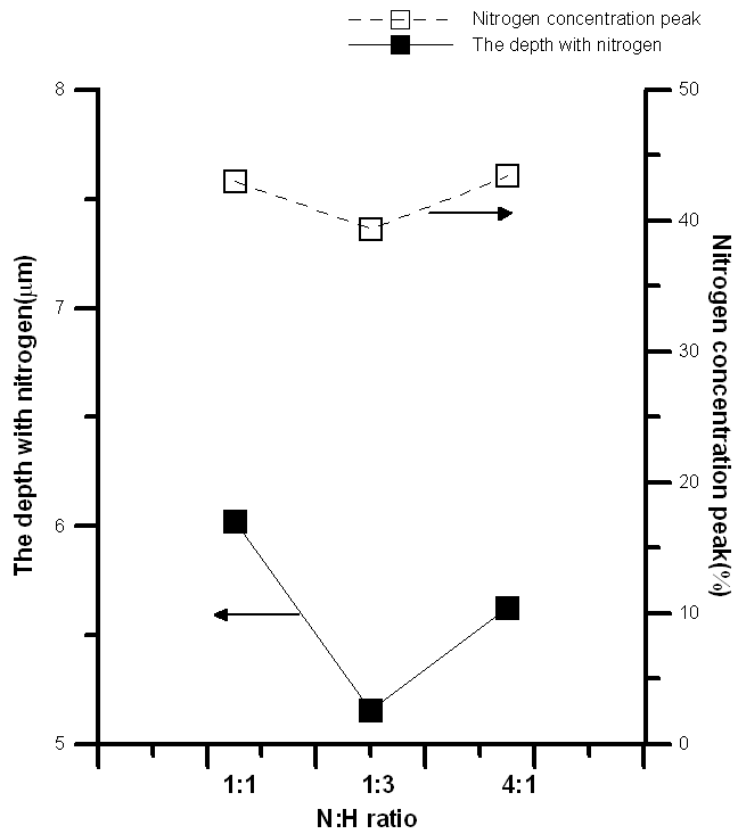


圖 4-1-6 P20 不同氮氫比改質層峰值濃度與改質層深度的關係

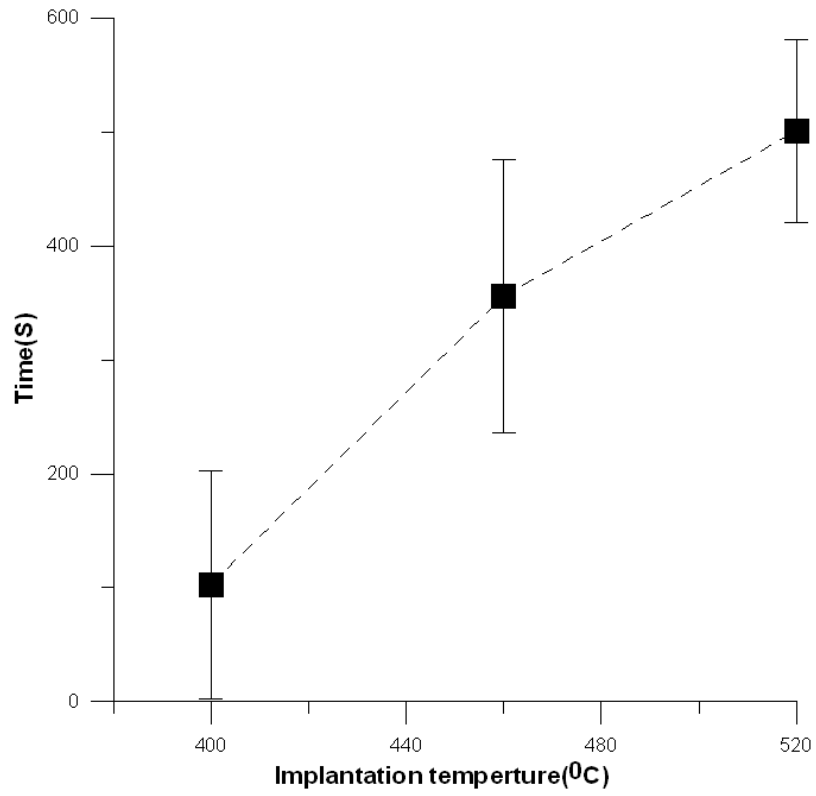


圖 4-2-1 不同離子植入時間破壞時間關係

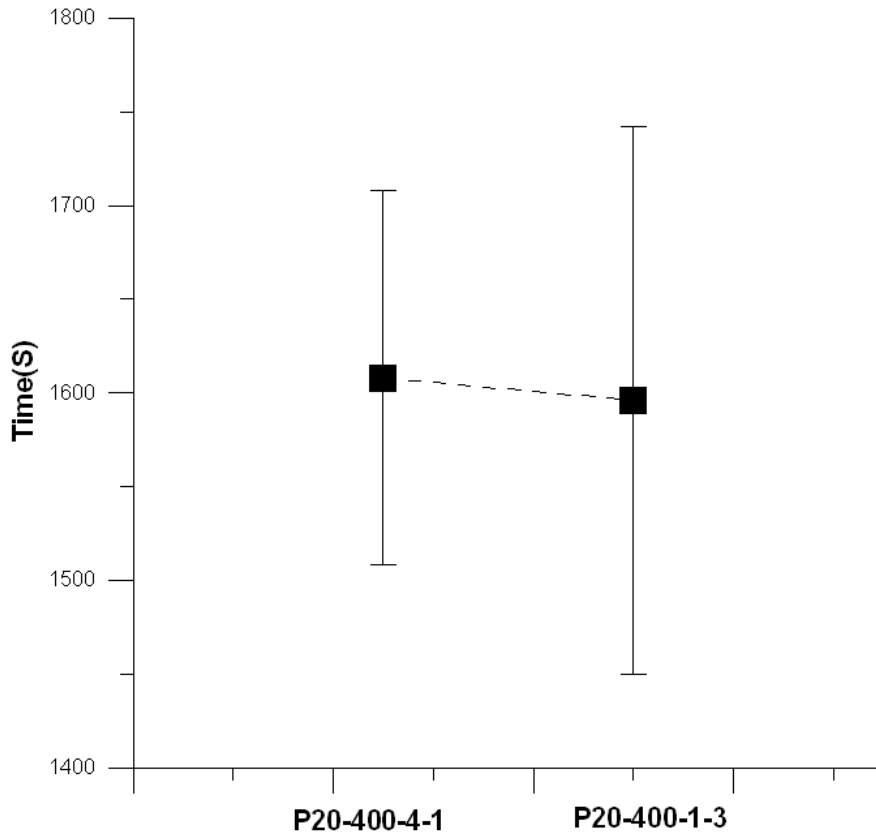


圖 4-2-2 不同離子氮氫比破壞時間關係

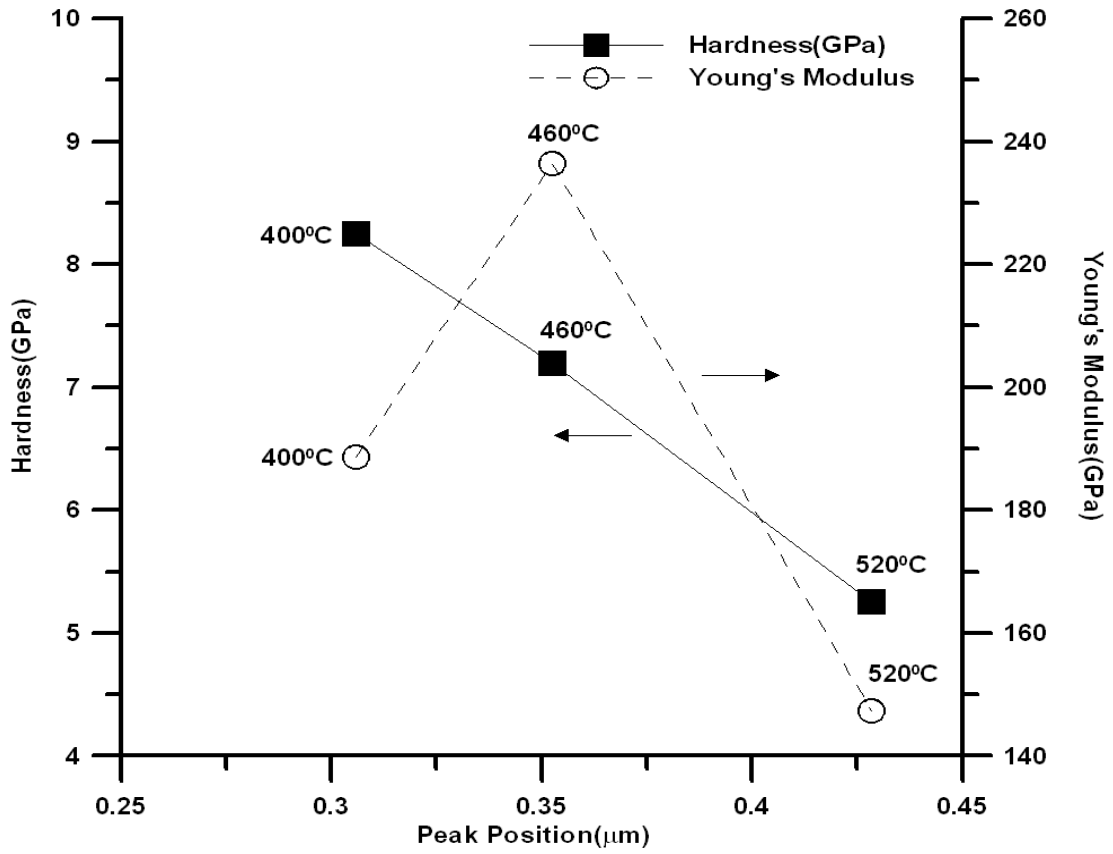


圖 4-3-1 p20N:H=1:1, Nitrogen peak position 對各溫度硬度楊氏模數之影響

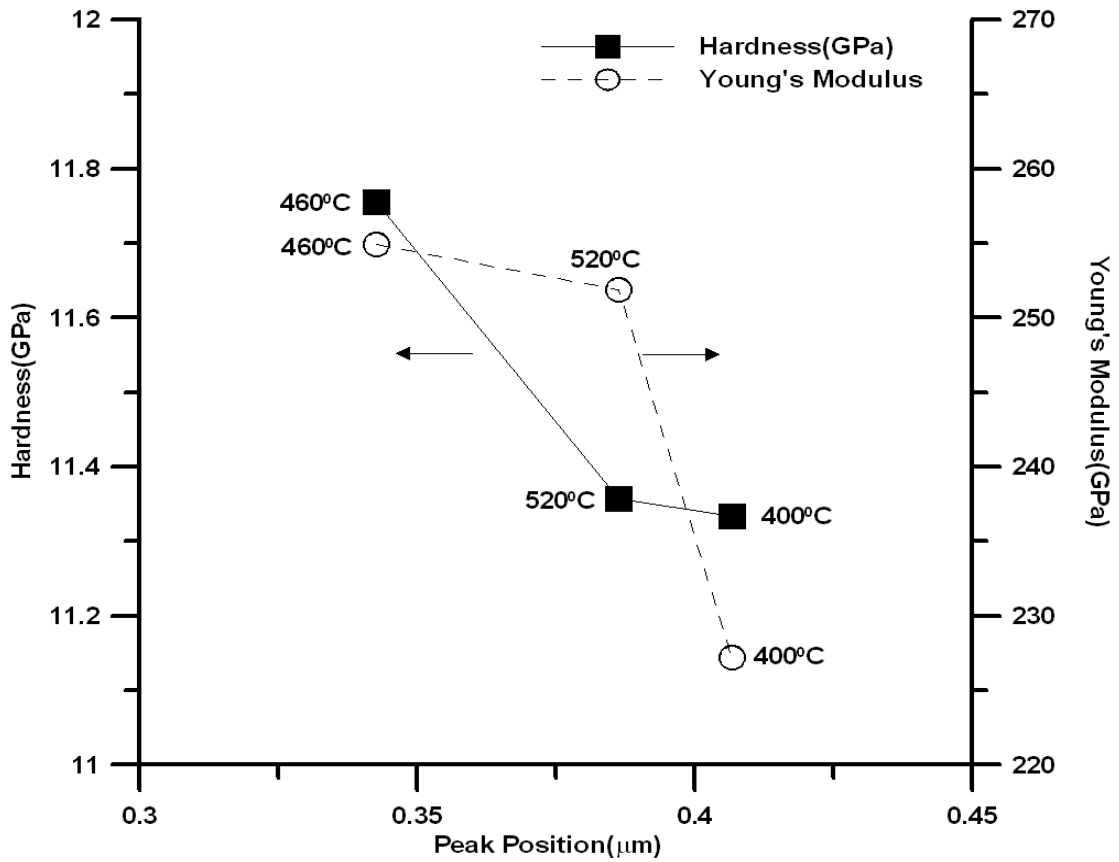


圖 4-3-2 718N:H=1:1, Nitrogen peak position 對各溫度硬度楊氏模數之影響

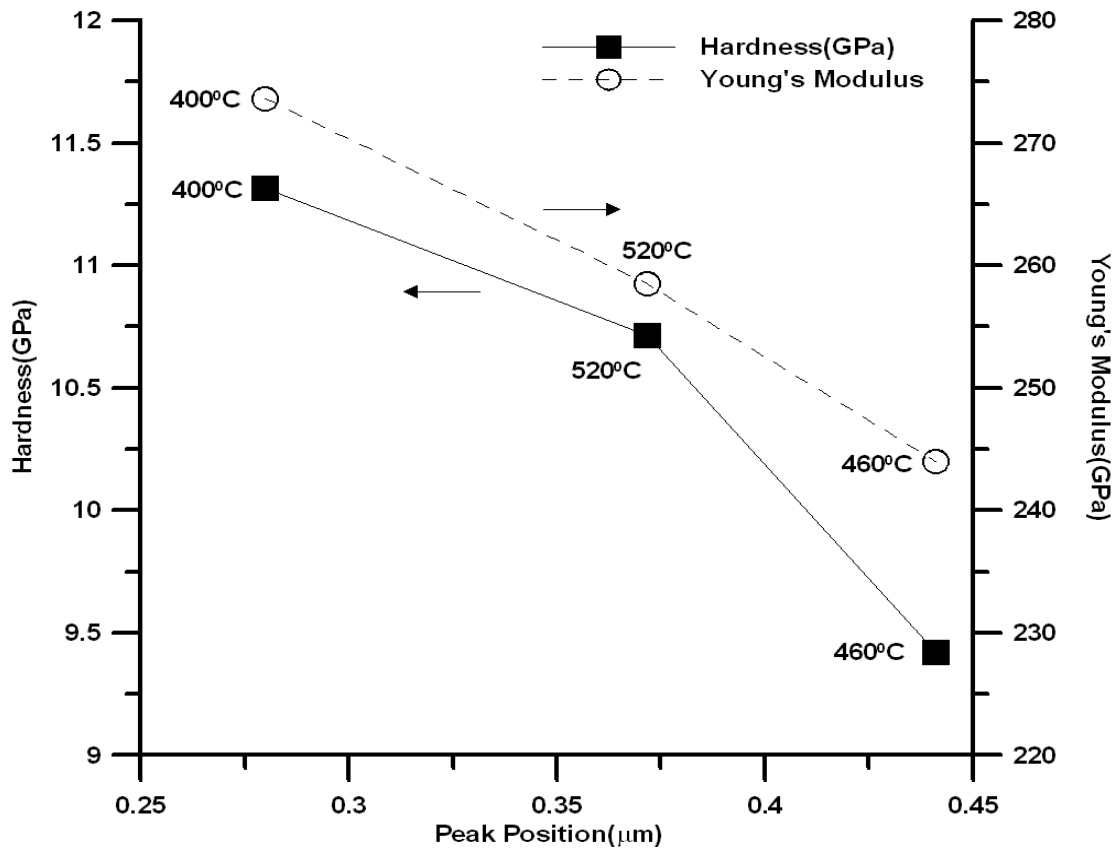


圖 4-3-3 420 N:H=1:1, Nitrogen peak position 對各溫度硬度楊氏模數之影響

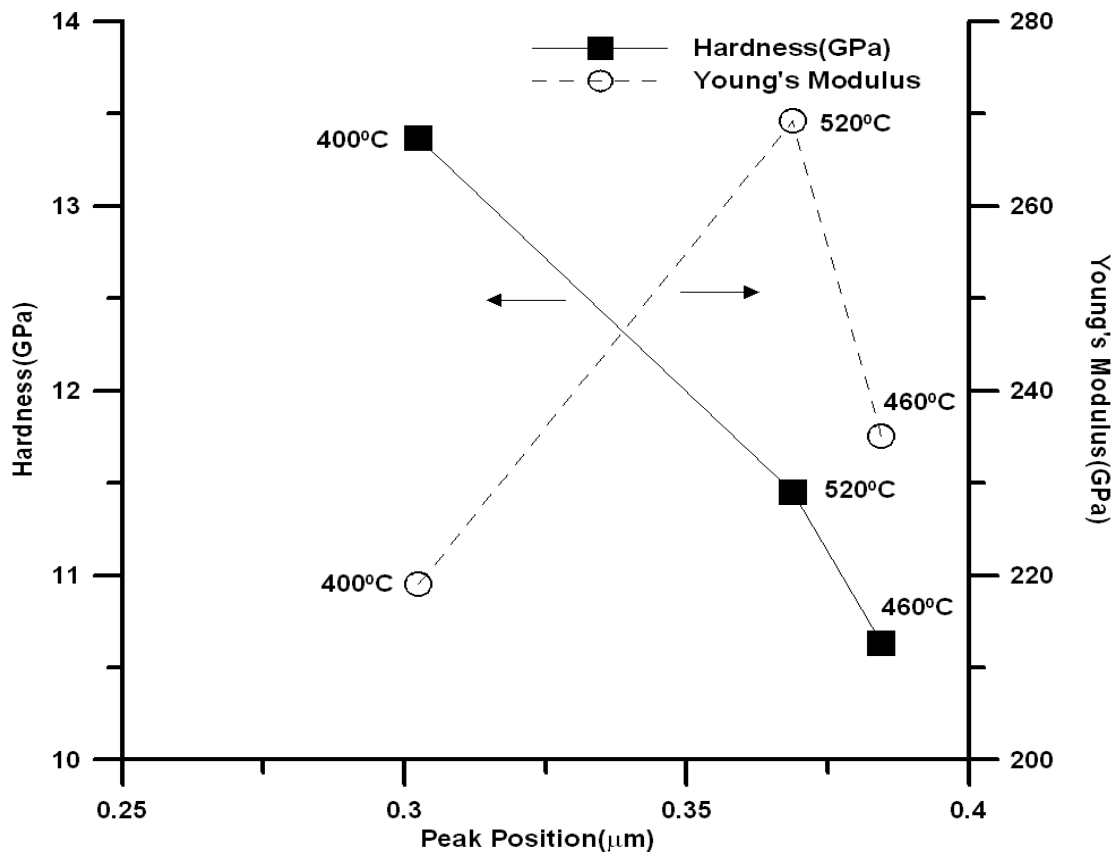


圖 4-3-4 DC11 N:H=1:1, Nitrogen peak position 對各溫度硬度楊氏模數之影響

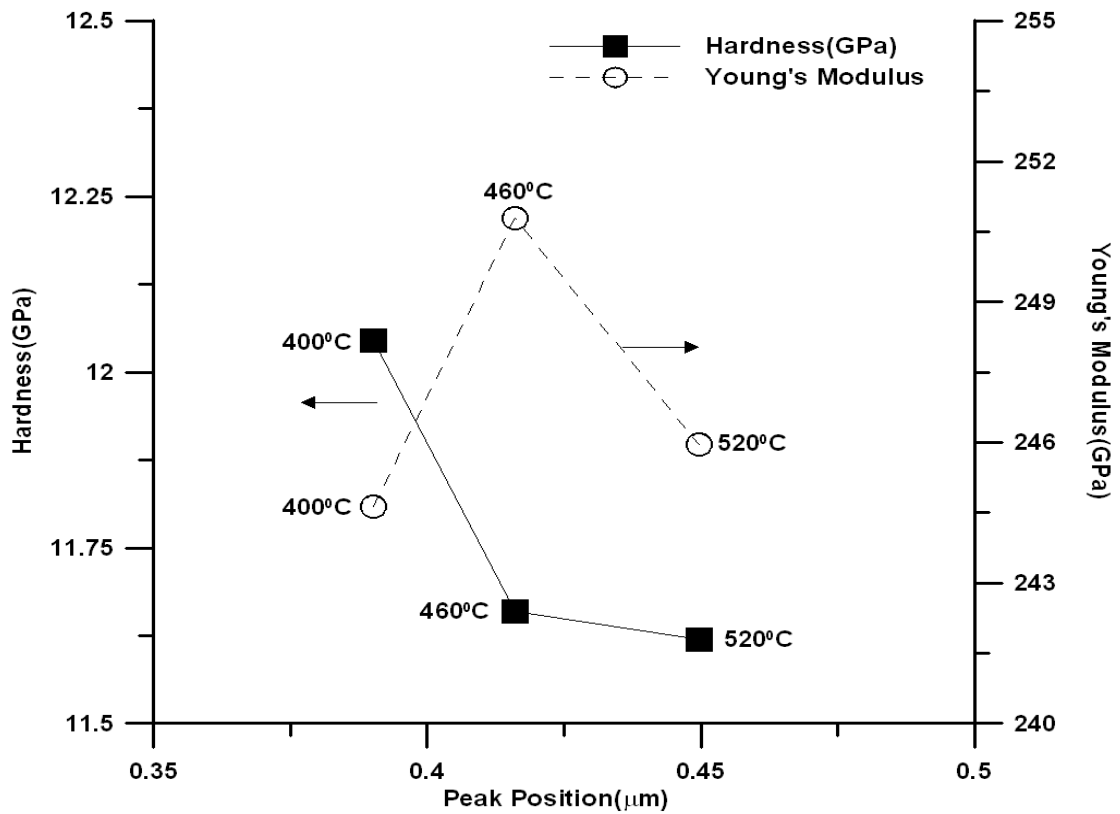


圖 4-3-5 DC53 N:H=1:1, Nitrogen peak position 對各溫度硬度楊氏模數之影響

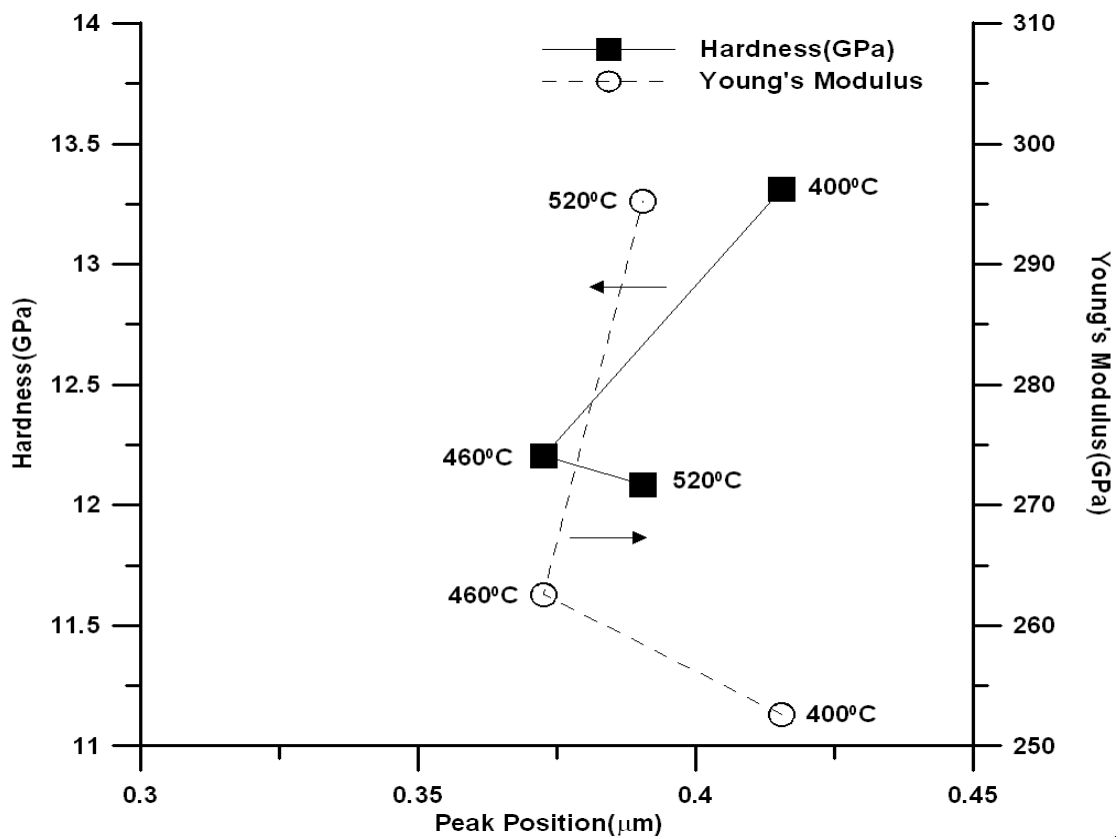


圖 4-3-6 SKH51 N:H=1:1, Nitrogen peak position 對各溫度硬度楊氏模數之影響

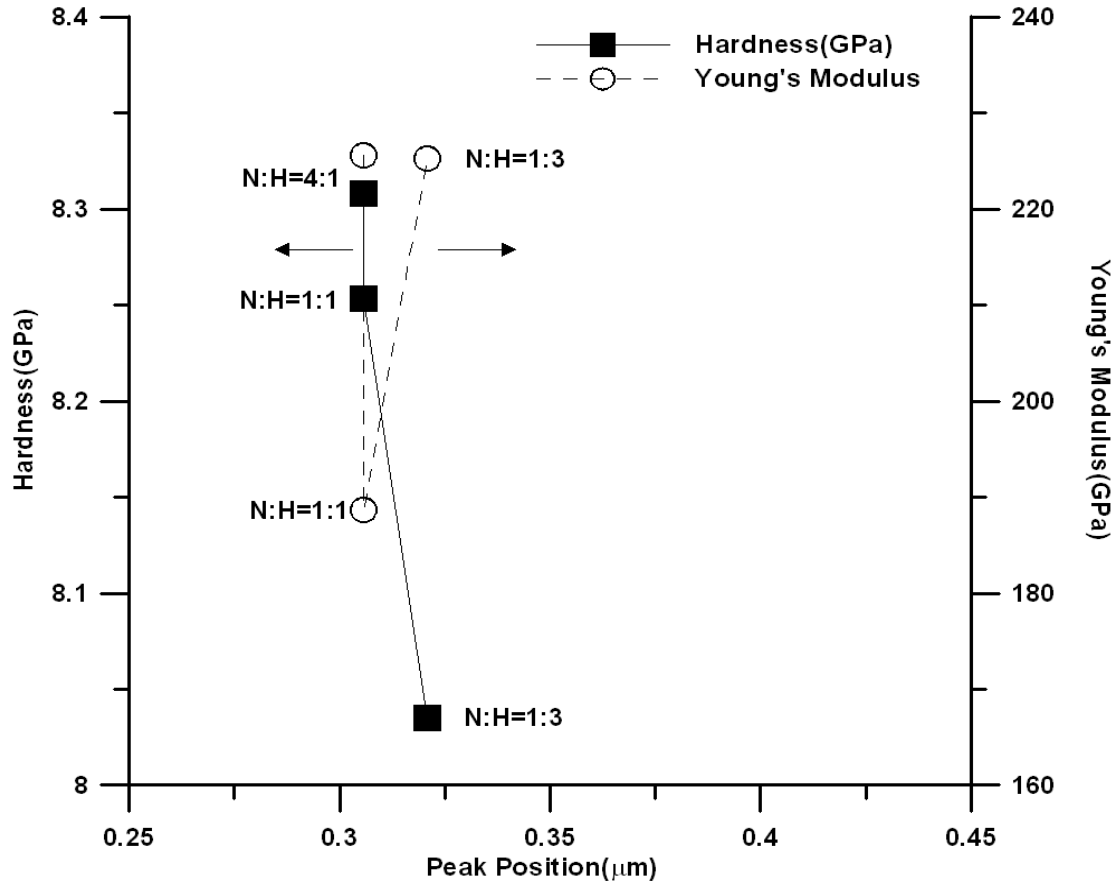


圖 4-3-7 P20 400°C，Nitrogen peak position 對各氮氫比硬度楊氏模數之影響

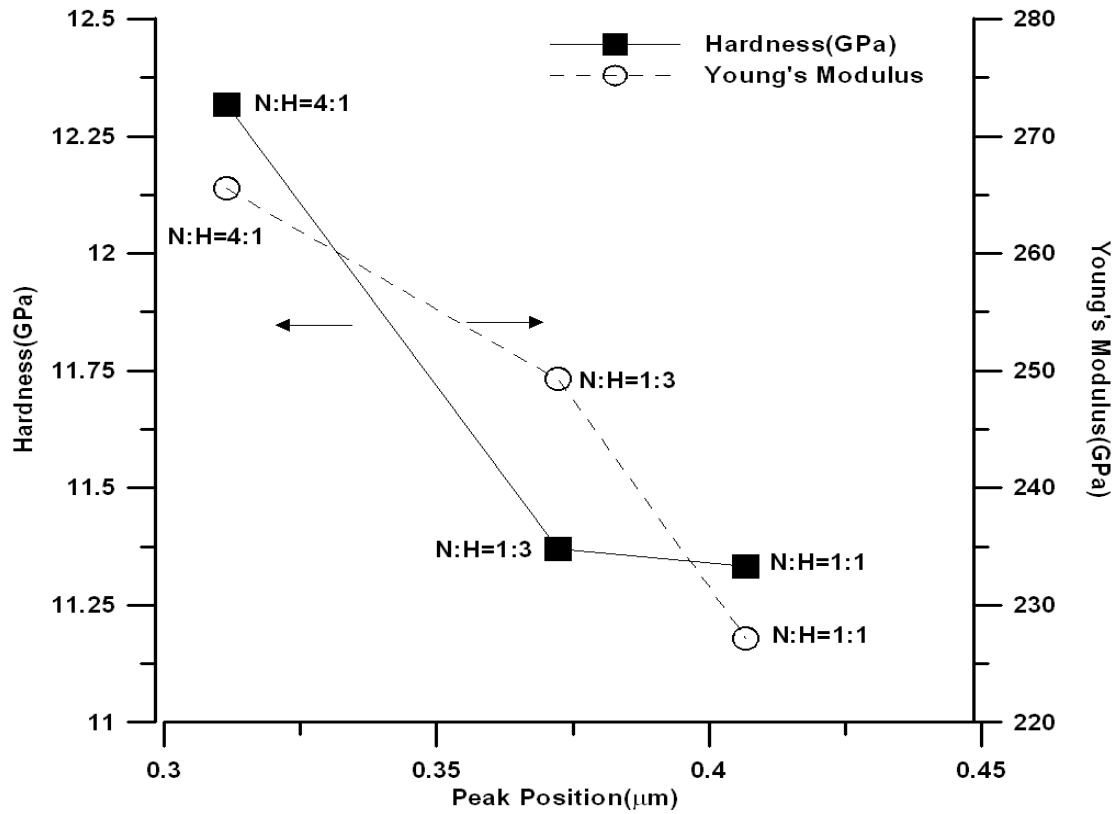


圖 4-3-8 718 400°C，Nitrogen peak position 對各氮氫比硬度楊氏模數之影響

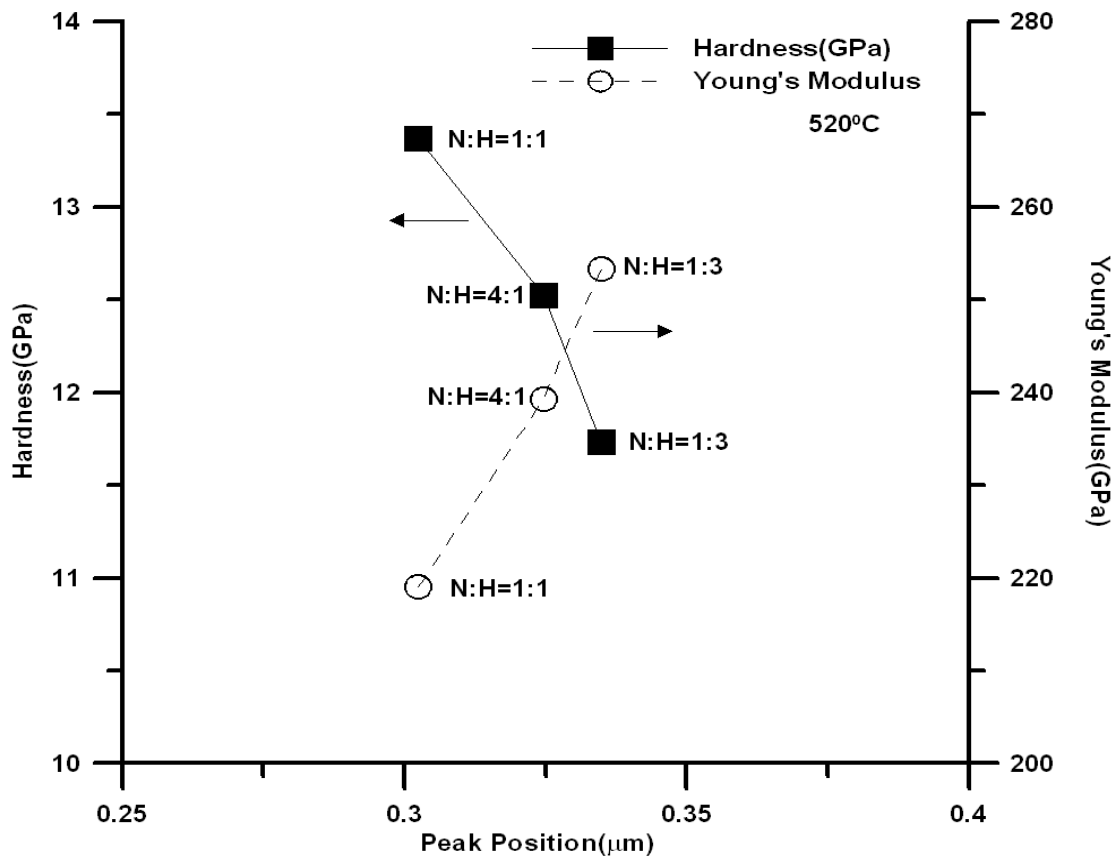


圖 4-3-9 DC11 400°C，Nitrogen peak position 對各氮氫比硬度楊氏模數之影響

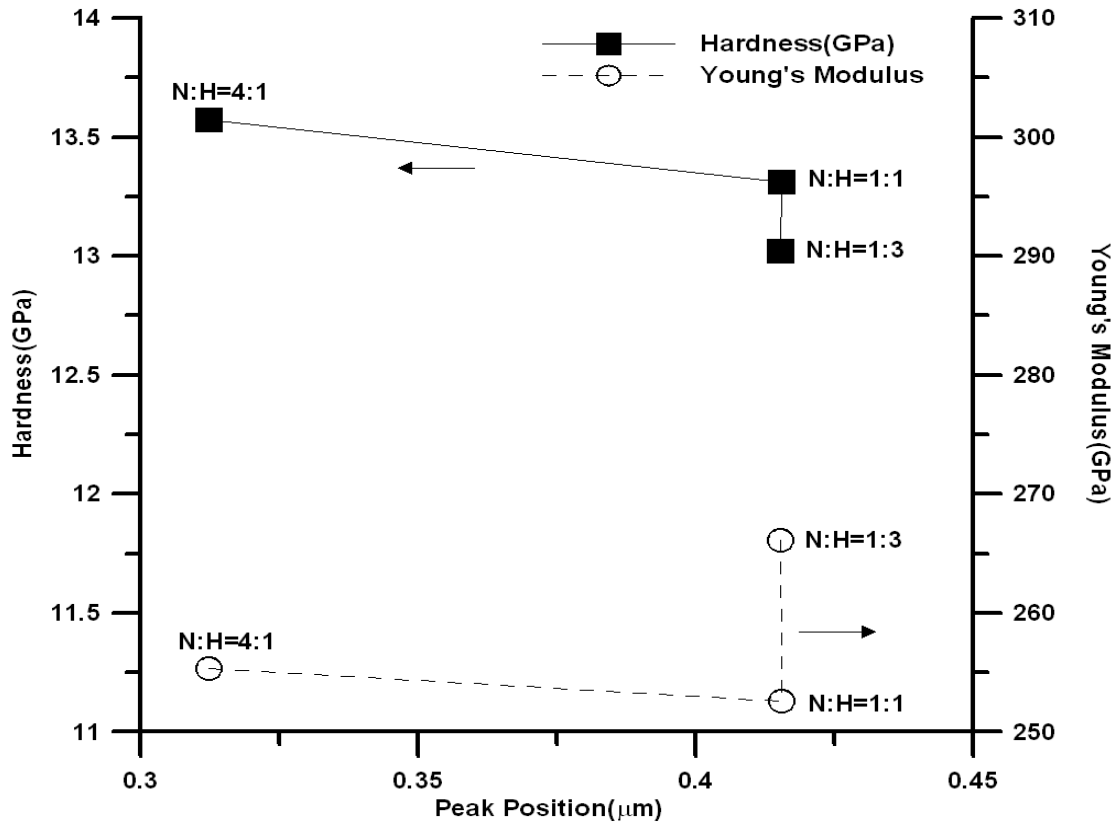


圖 4-3-10 SKH51 400°C，Nitrogen peak position 對各氮氫比硬度楊氏模數之影響

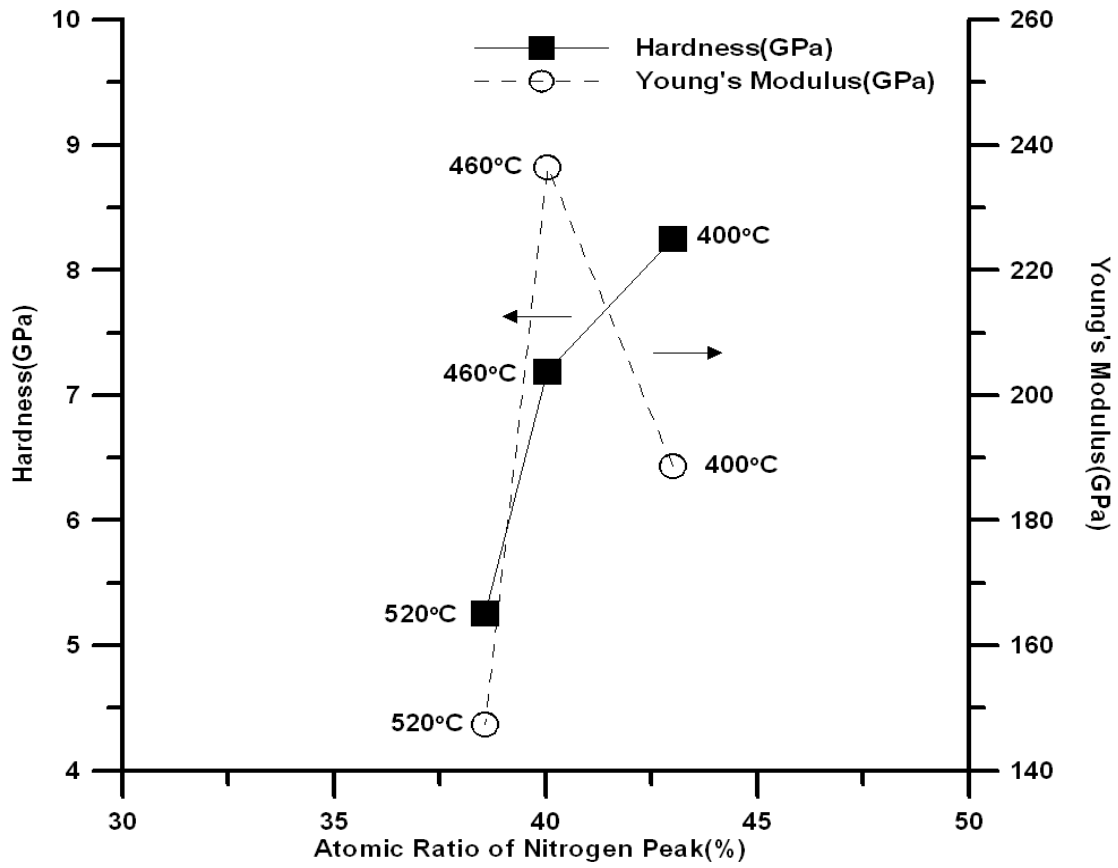


圖 4-3-11 P20 N:H=1:1，Atomic ratio of nitrogen peak 對各溫度硬度楊氏模數之影響

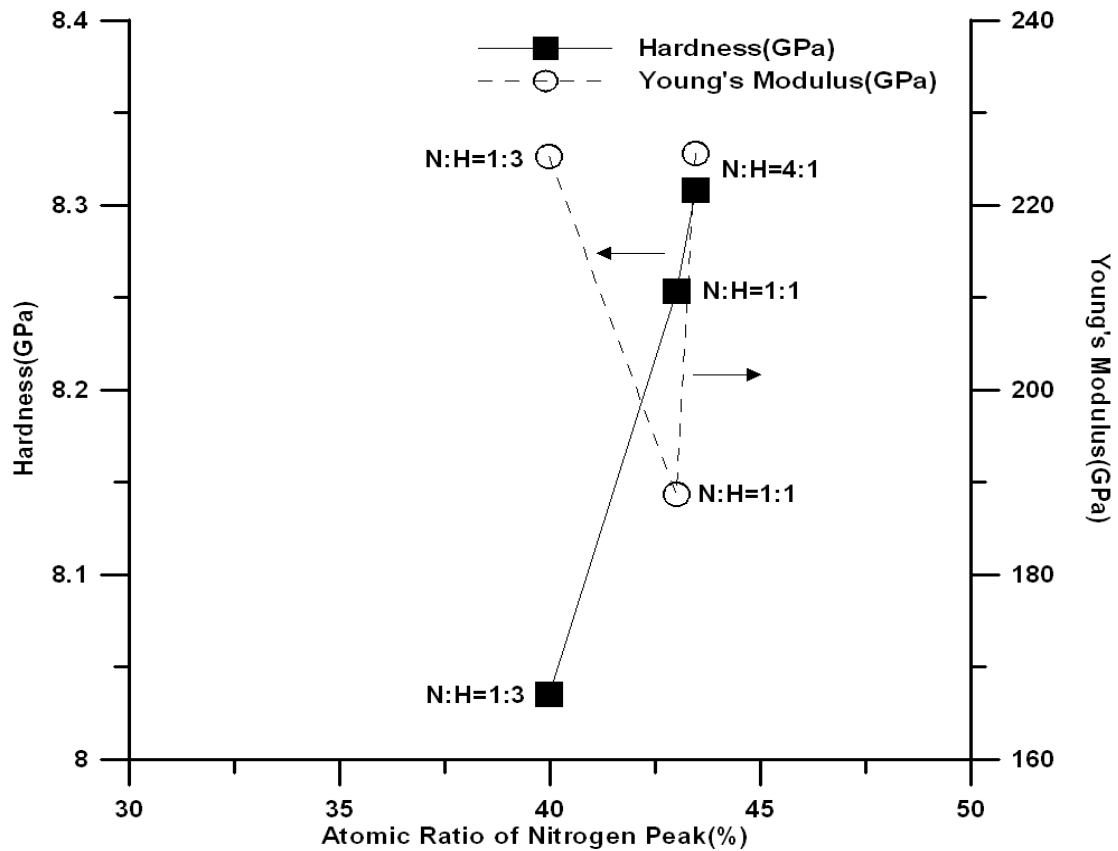


圖 4-3-12 P20 400°C，Atomic ratio of nitrogen peak 對各氮氫比硬度楊氏模數之影響

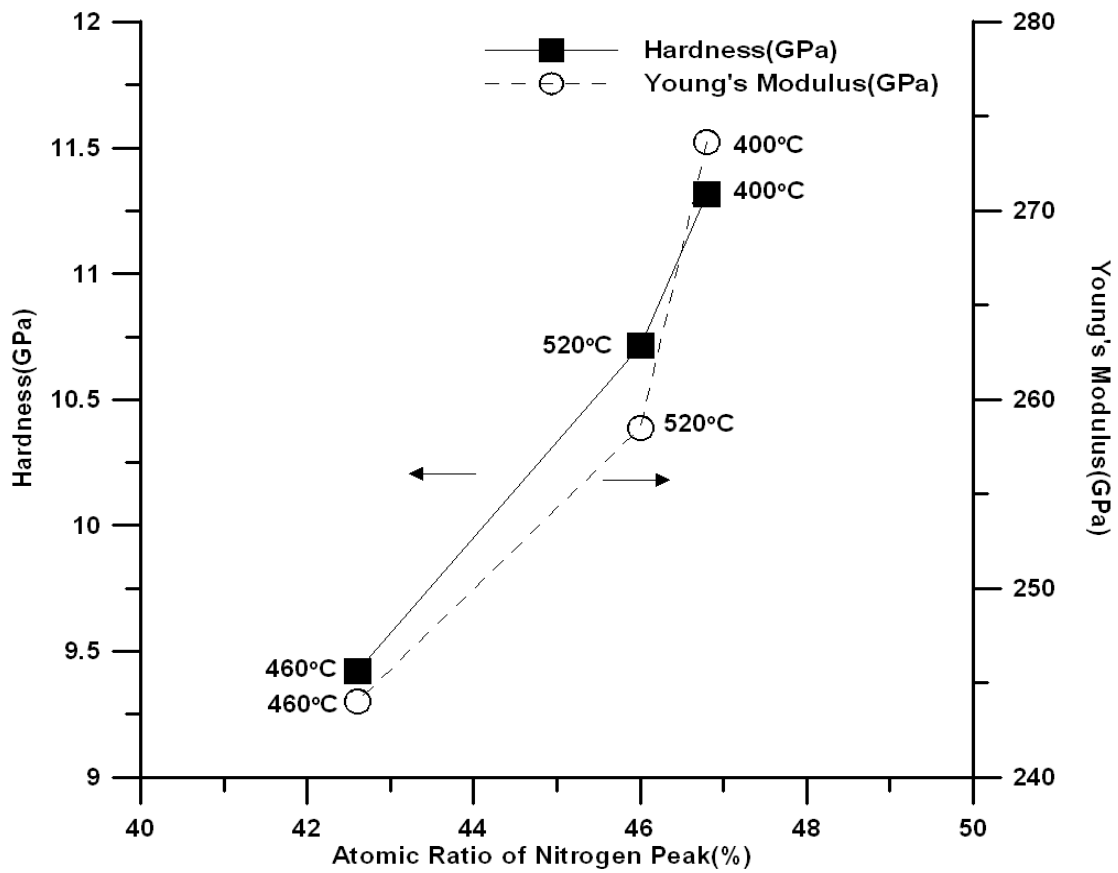


圖 4-3-13 420 N:H=1:1, Atomic ratio of nitrogen peak 對各溫度硬度楊氏模數之影響

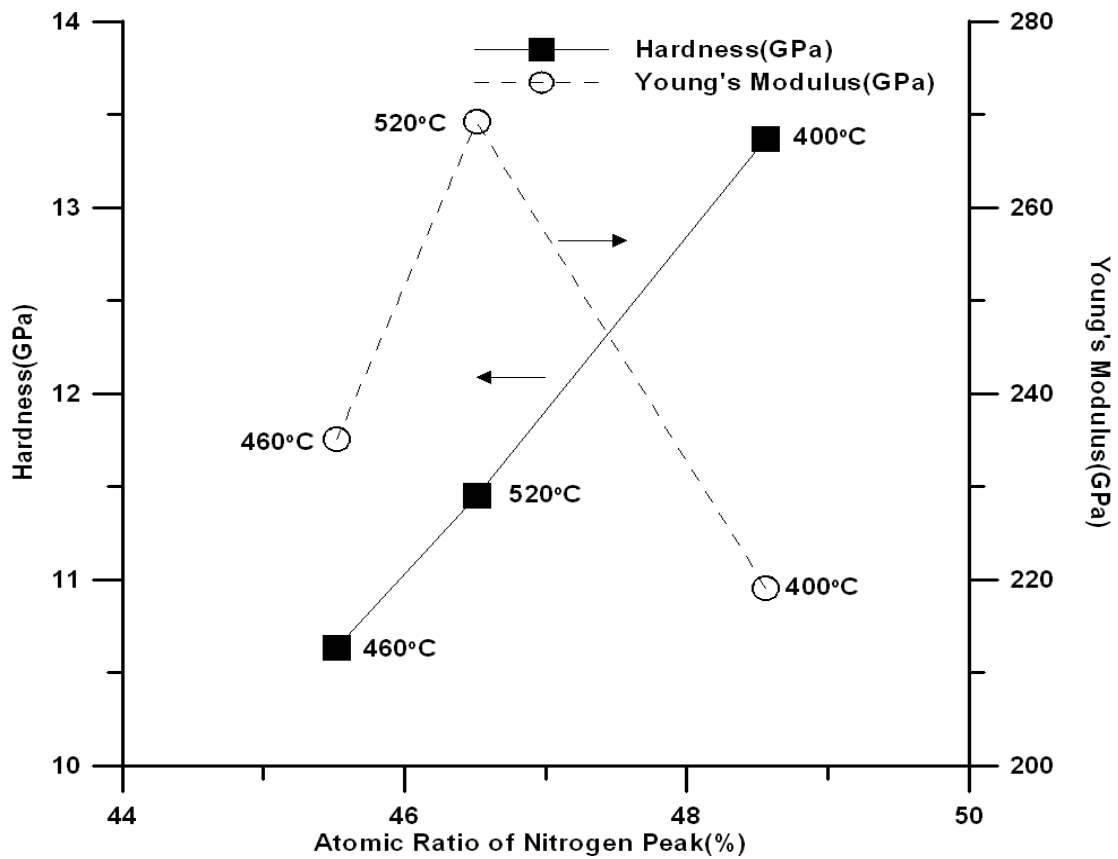


圖 4-3-14 DC11 N:H=1:1 Atomic ratio of nitrogen peak 對各溫度硬度楊氏模數之影響

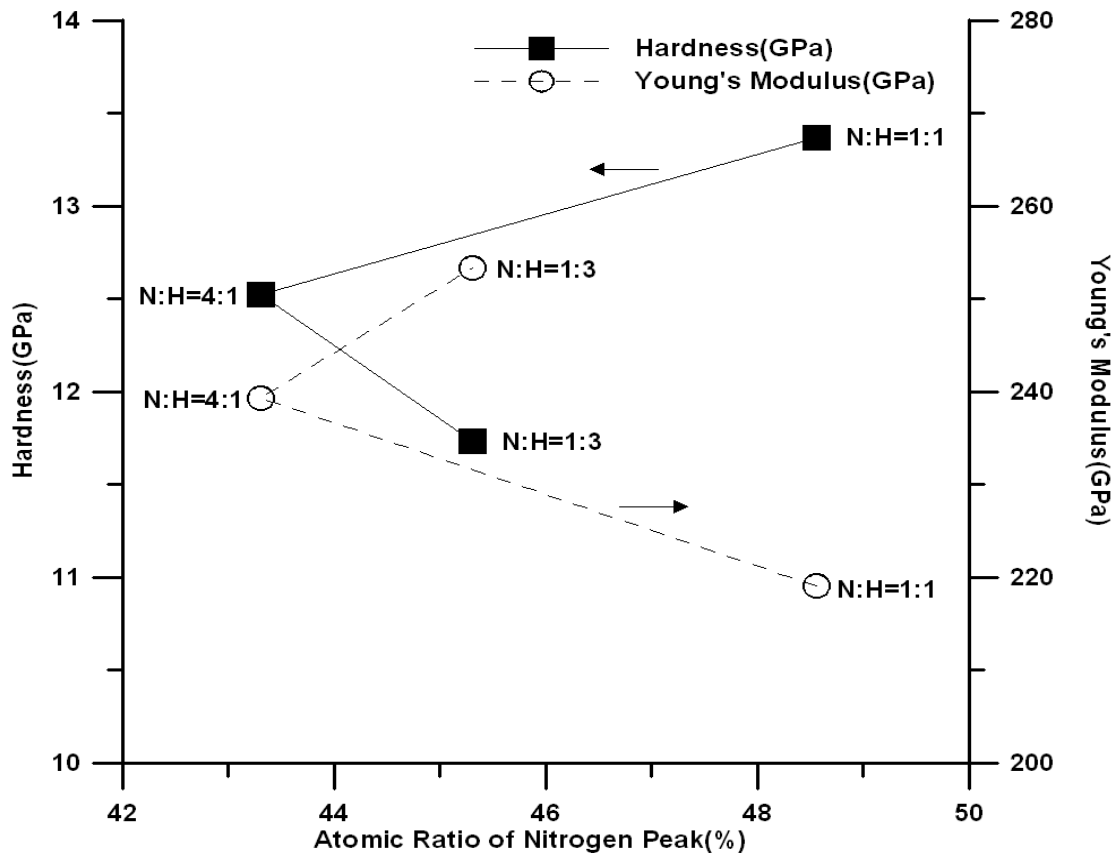


圖 4-3-15 DC11 400°C，Atomic ratio of nitrogen peak 對各氮氫比硬度楊氏模數之影響

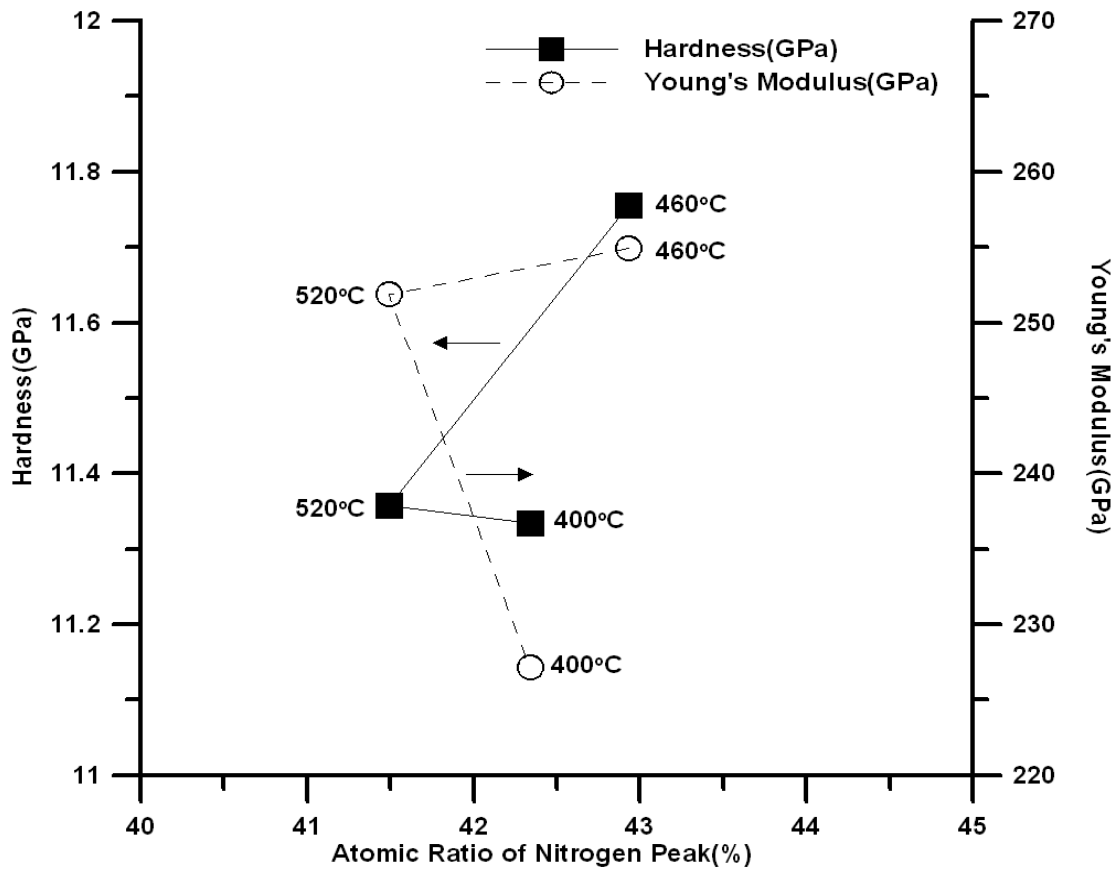


圖 4-3-16 718 N:H=1:1，Atomic ratio of nitrogen peak 對各溫度硬度楊氏模數之影響

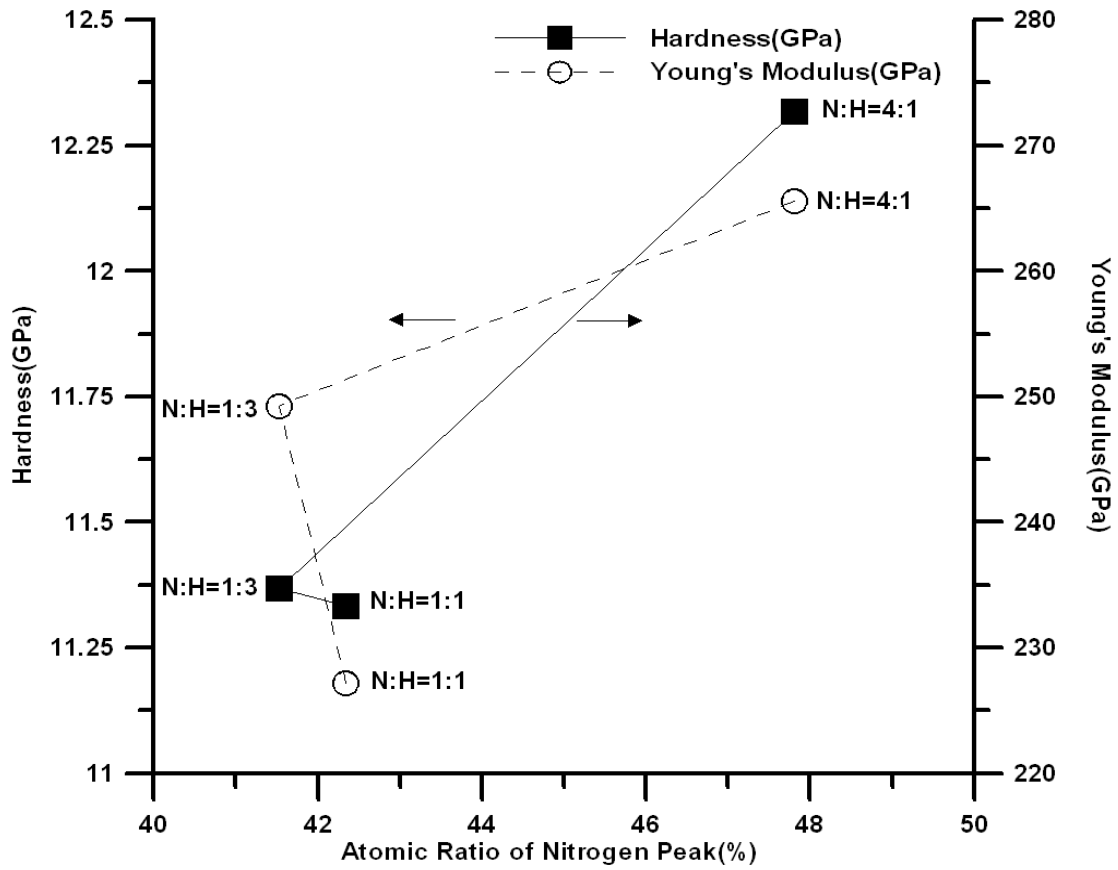


圖 4-3-17 718 400°C , Atomic ratio of nitrogen peak 對各氮氫比硬度楊氏模數之影響

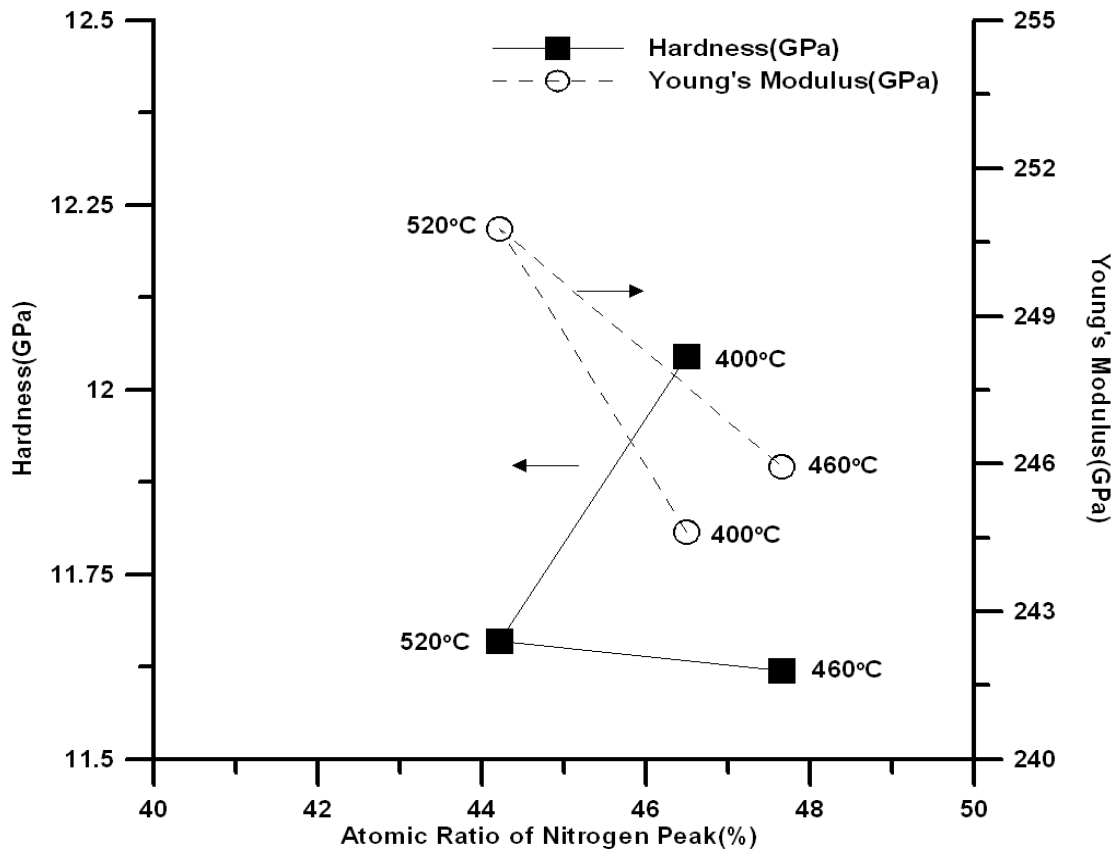


圖 4-3-18 DC53 N:H=1:1 Atomic ratio of nitrogen peak 對各溫度硬度楊氏模數之影響

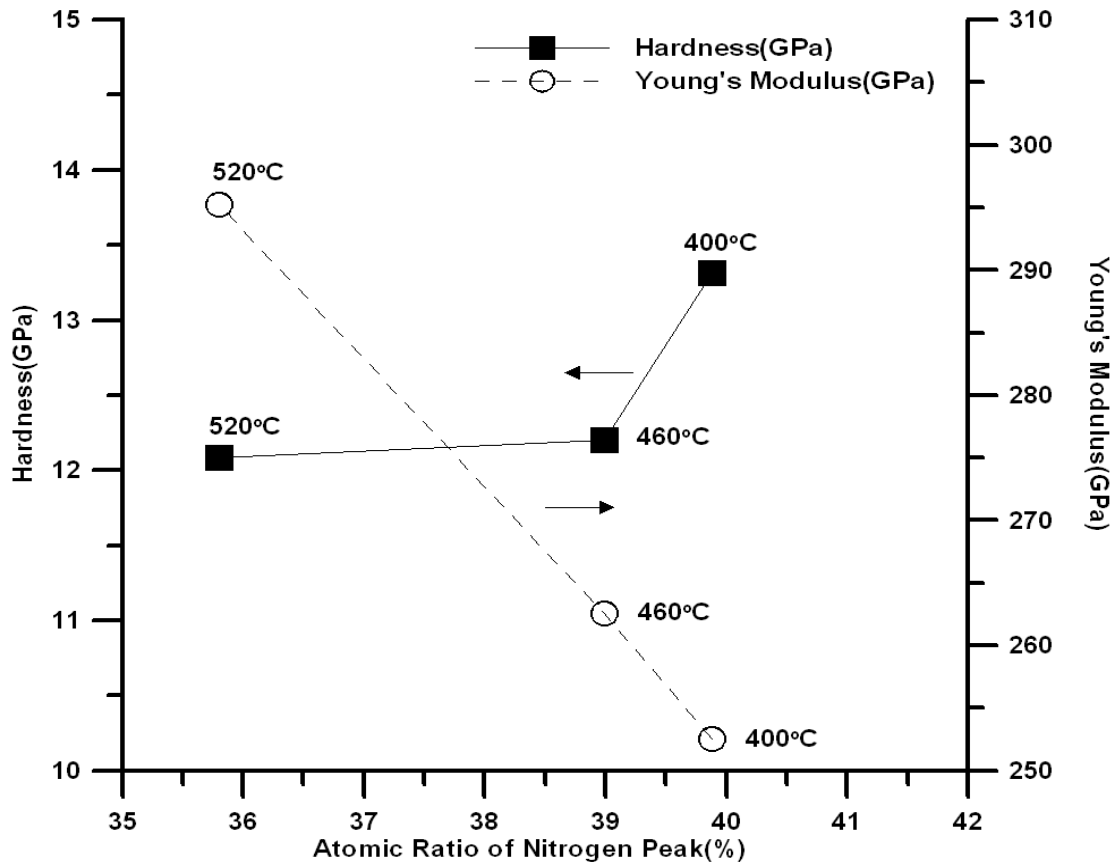


圖 4-3-19 SKH51 N:H=1:1 Atomic ratio of nitrogen peak 對各溫度硬度楊氏模數之影響

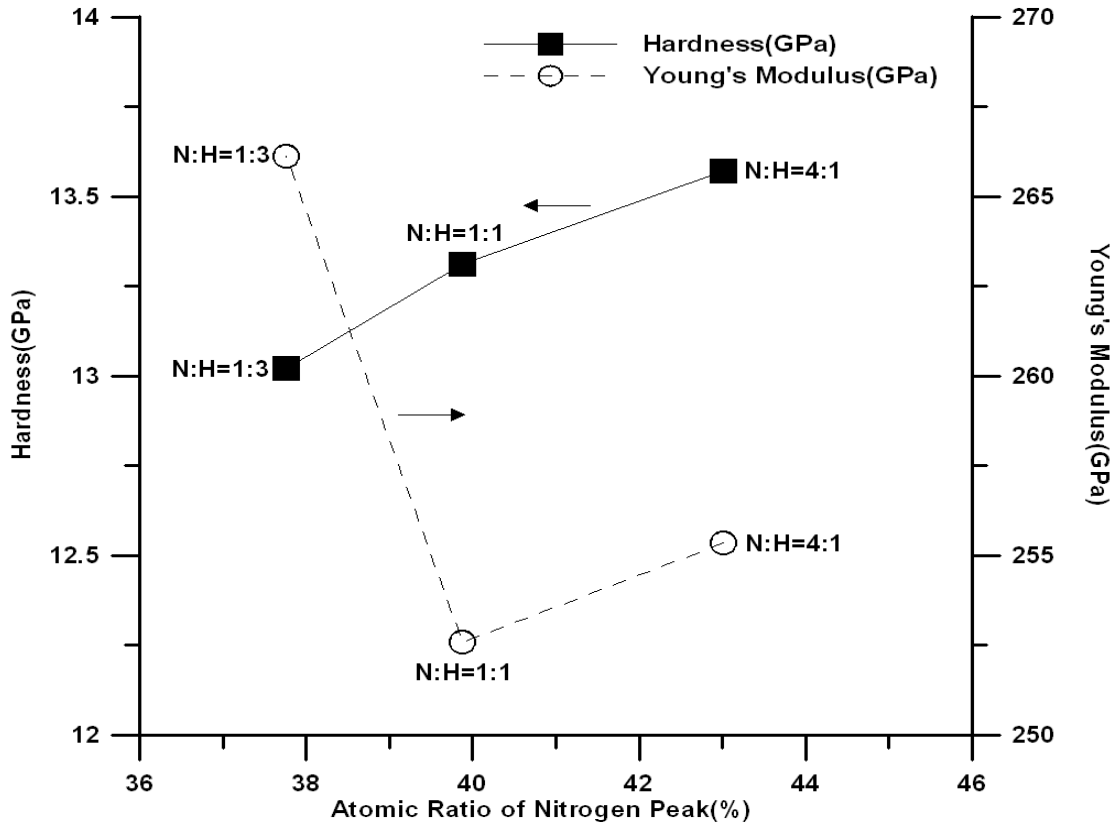


圖 4-3-20 SKH51 400°C Atomic ratio of nitrogen peak 對各氮氫比硬度楊氏模數之影響

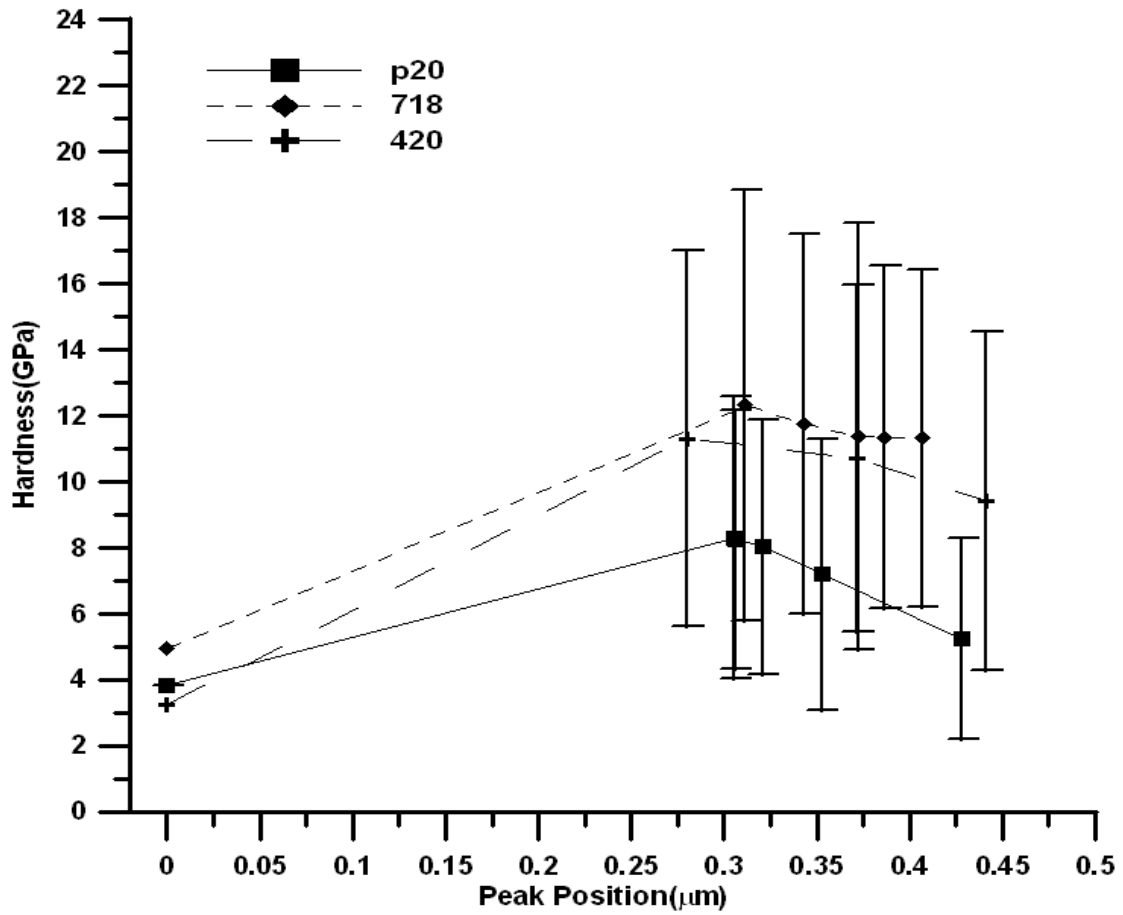


圖 4-3-21 塑料模具鋼所有試件氮濃度峰值位置對硬度之影響

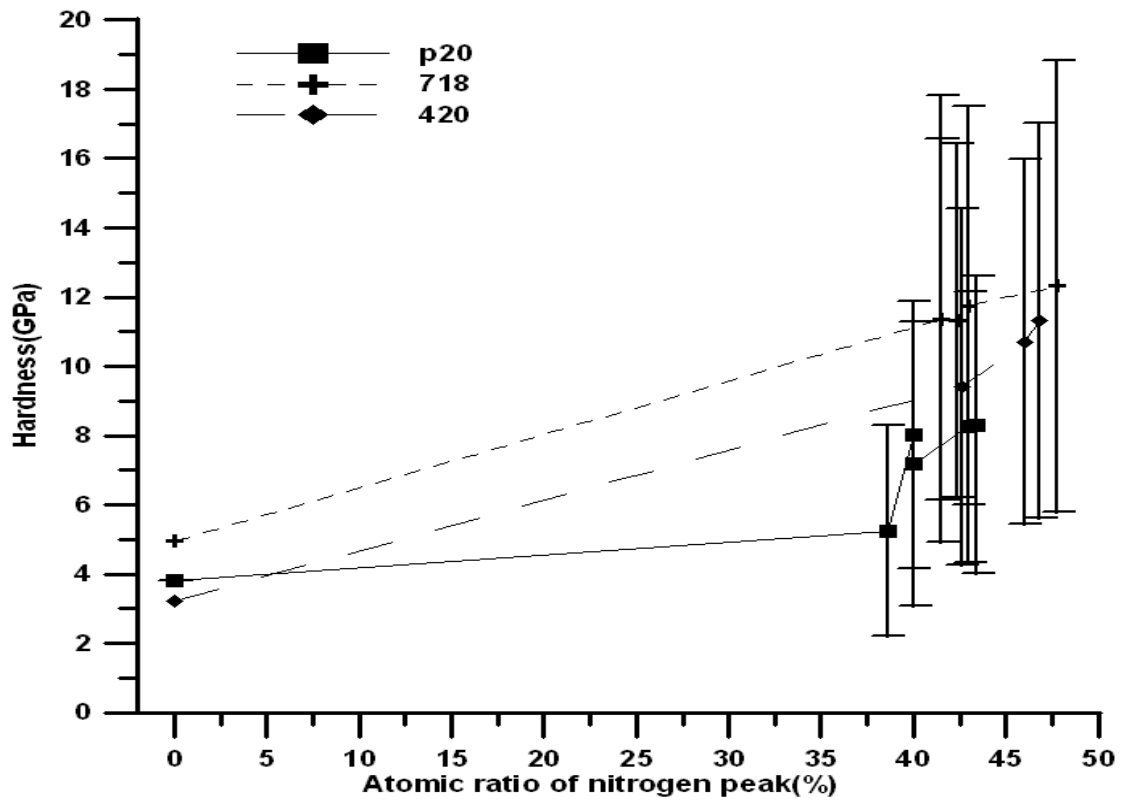


圖 4-3-22 塑料模具鋼所有試件氮濃度峰值大小對硬度之影響

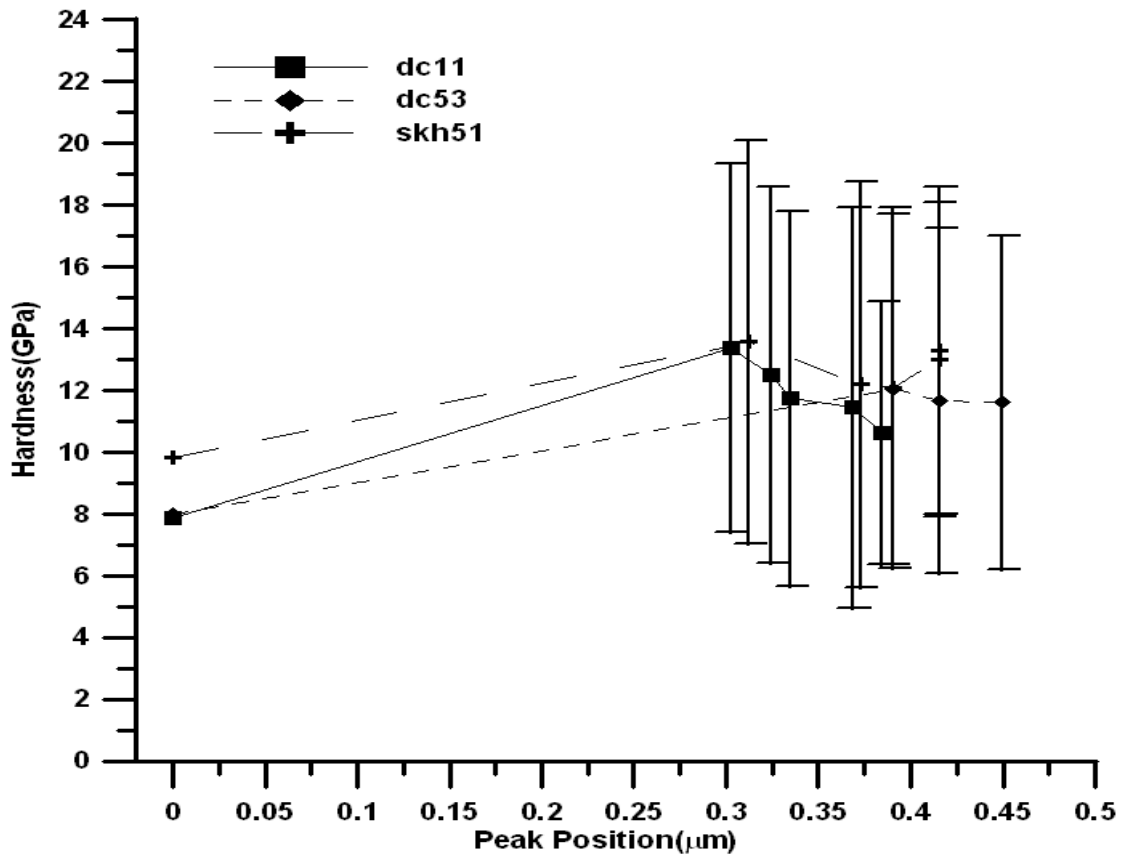


圖 4-3-23 衝壓模具鋼所有試件氮濃度峰值位置對硬度之影響

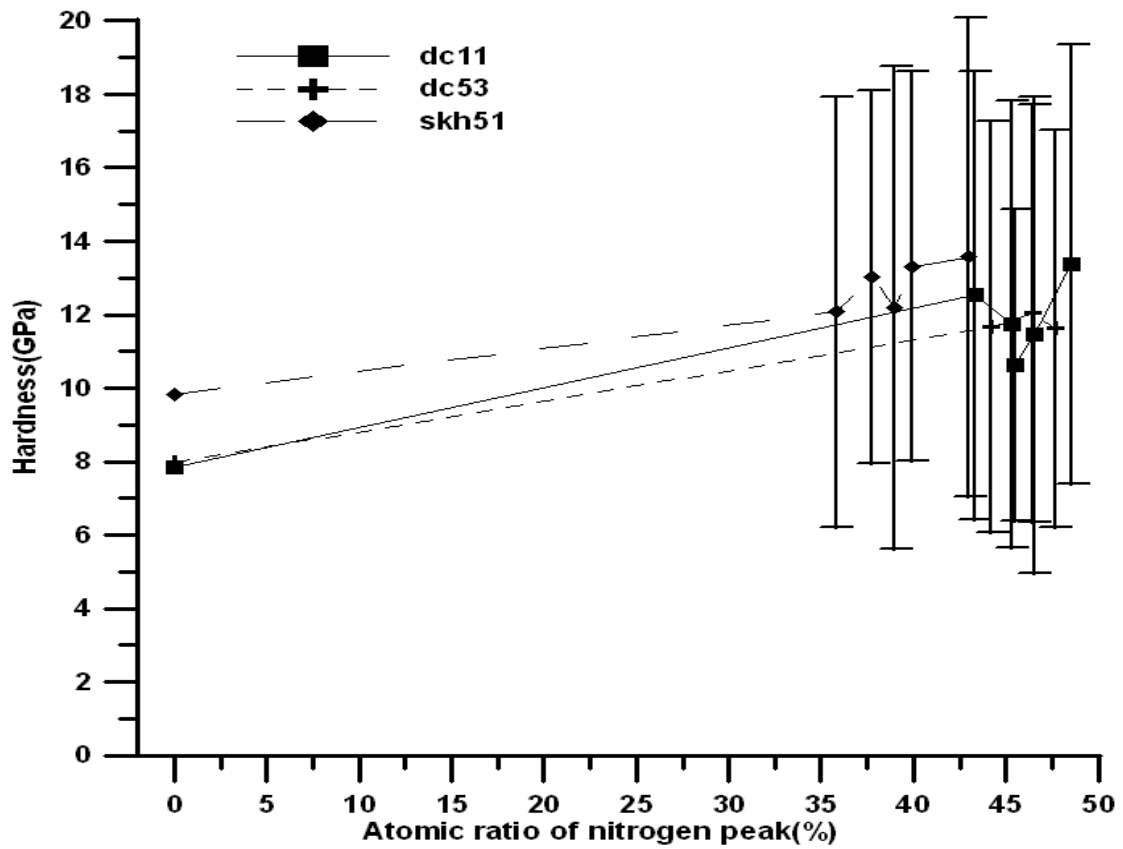


圖 4-3-24 衝壓模具鋼所有試件氮濃度峰值大小對硬度之影響

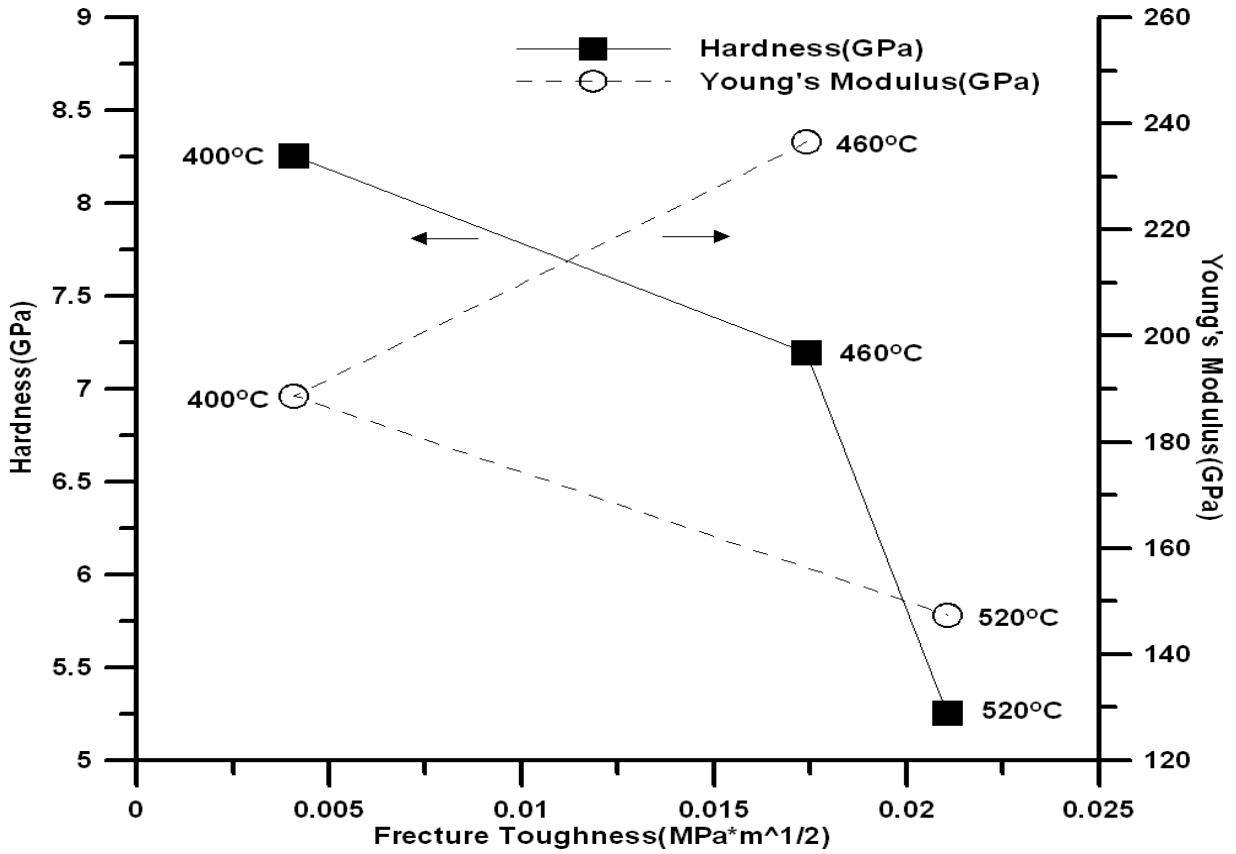


圖 4-3-25 P20 N:H=1:1 破壞韌性與硬度楊式模數的關係

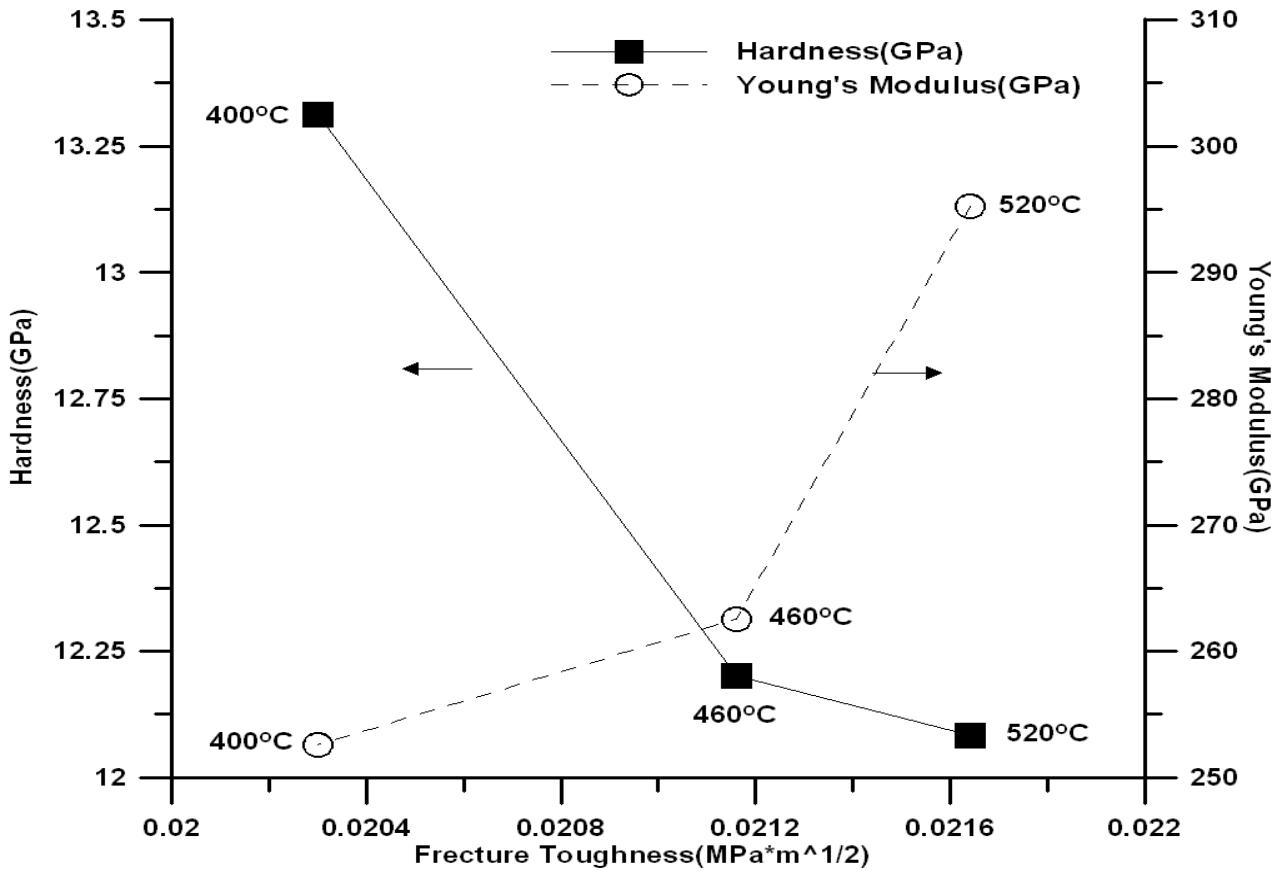


圖 4-3-26 SKH51 N:H=1:1 破壞韌性與硬度楊式模數的關係

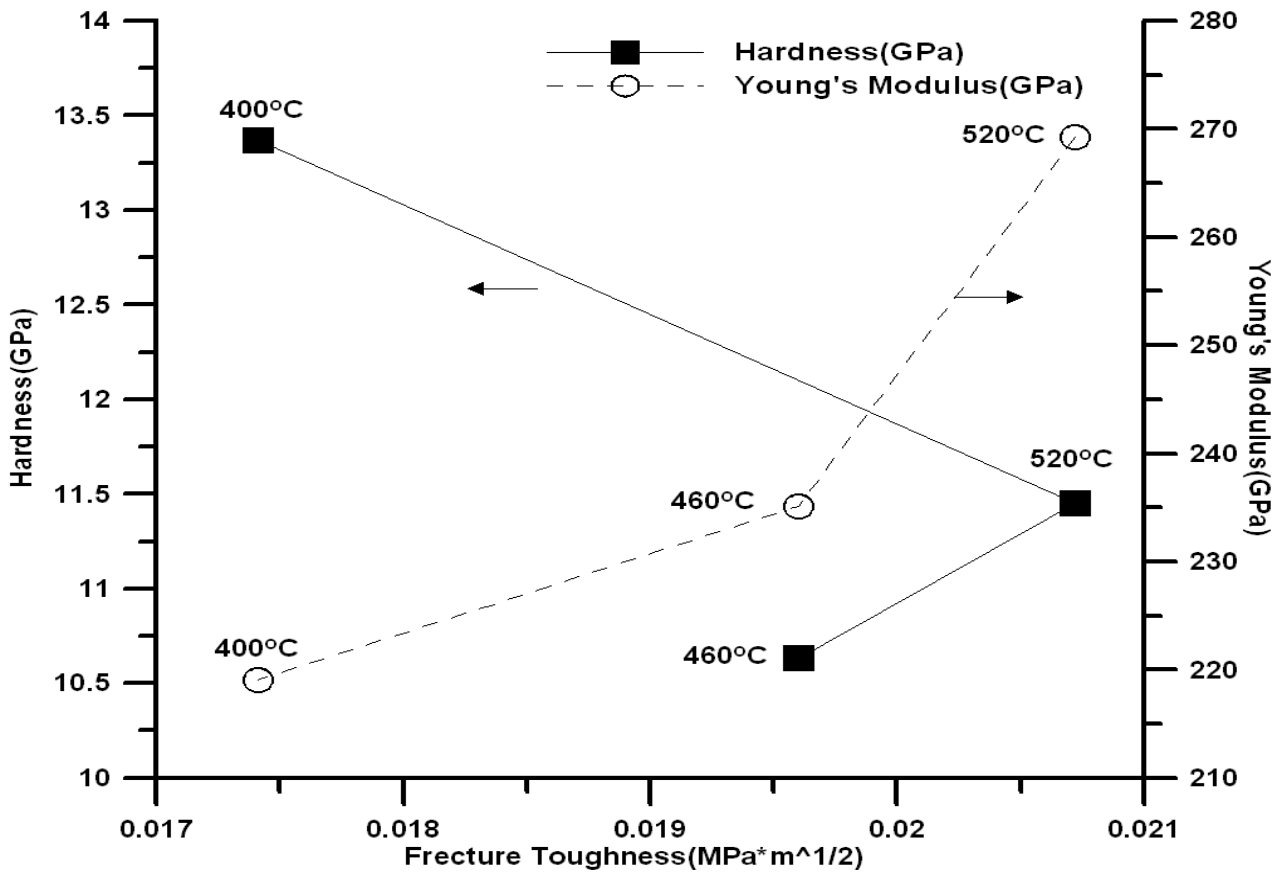


圖 4-3-27 DC11 N:H=1:1 破壞韌性與硬度楊式模數的關係

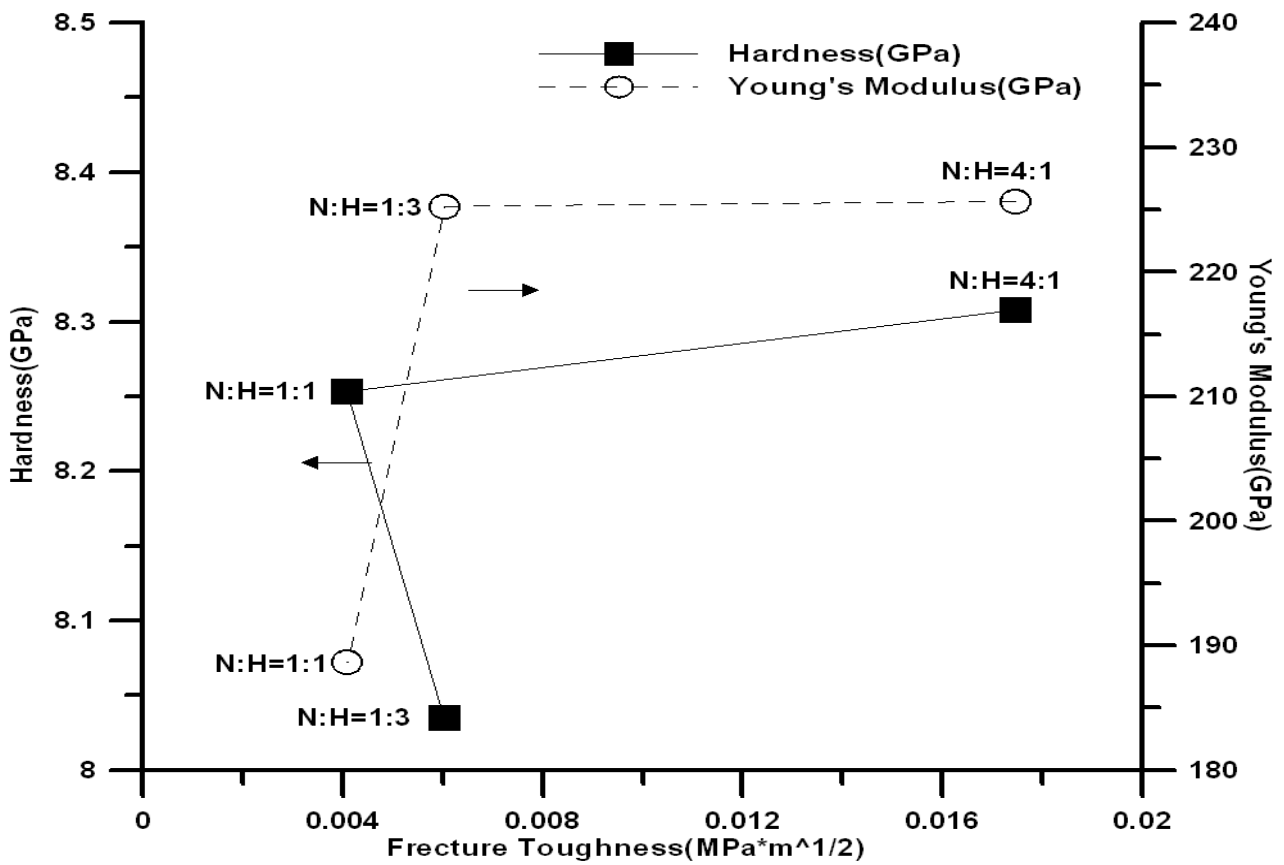


圖 4-3-28 P20 400°C 破壞韌性與硬度楊式模數的關係

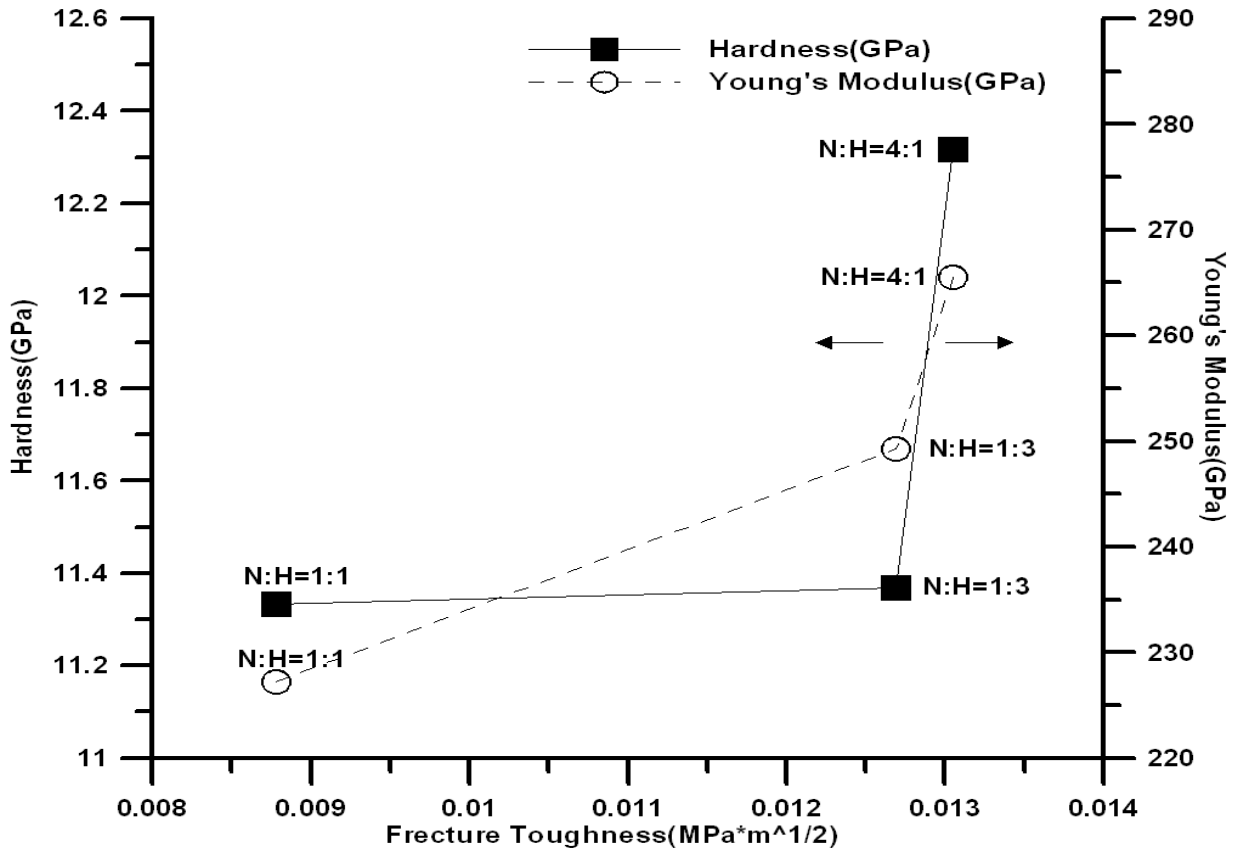


圖 4-3-29 718 400°C破壞韌性與硬度楊式模數的關係

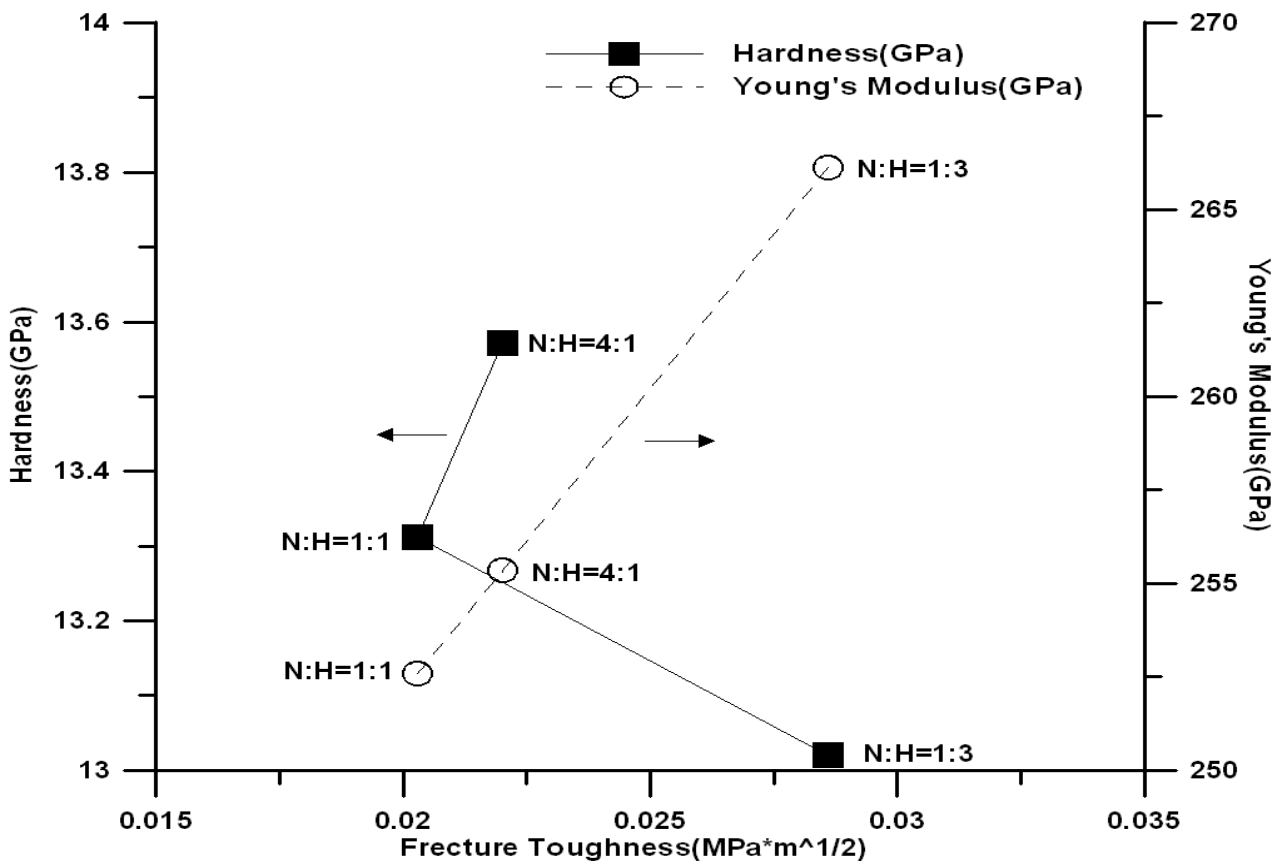


圖 4-3-30 SKH51 400°C破壞韌性與硬度楊式模數的關係

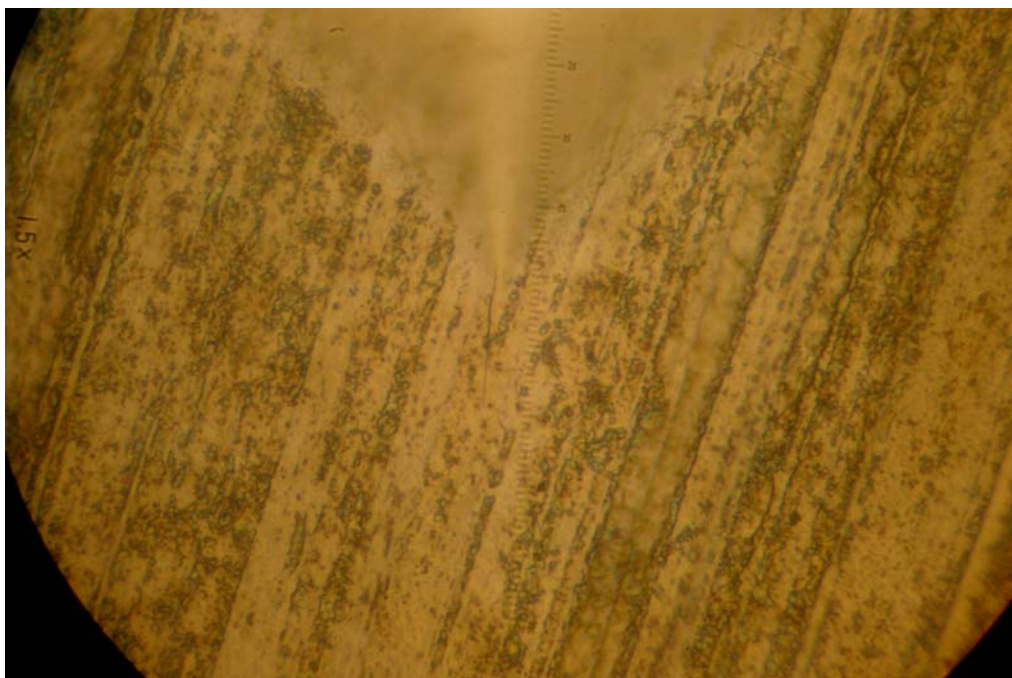


圖 4-3-31 718 N:H=1:1 T=520°C 負載 5kg(49 N)之壓痕裂紋圖

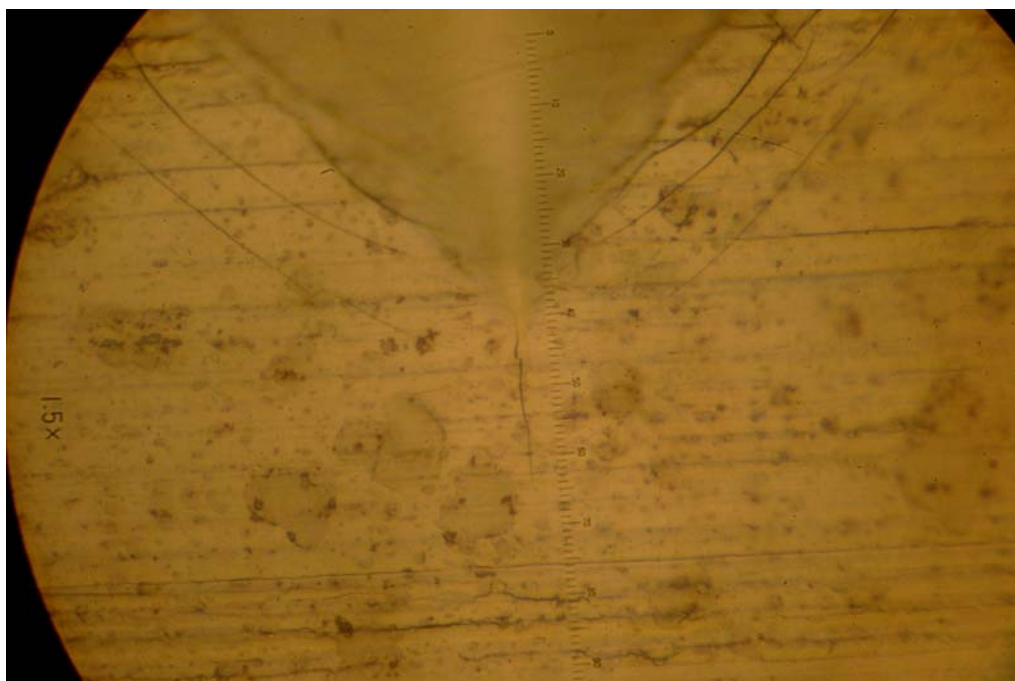


圖 4-3-32 DC11 N:H=1:3 T=400°C 負載 10kg(98 N)之壓痕裂紋圖

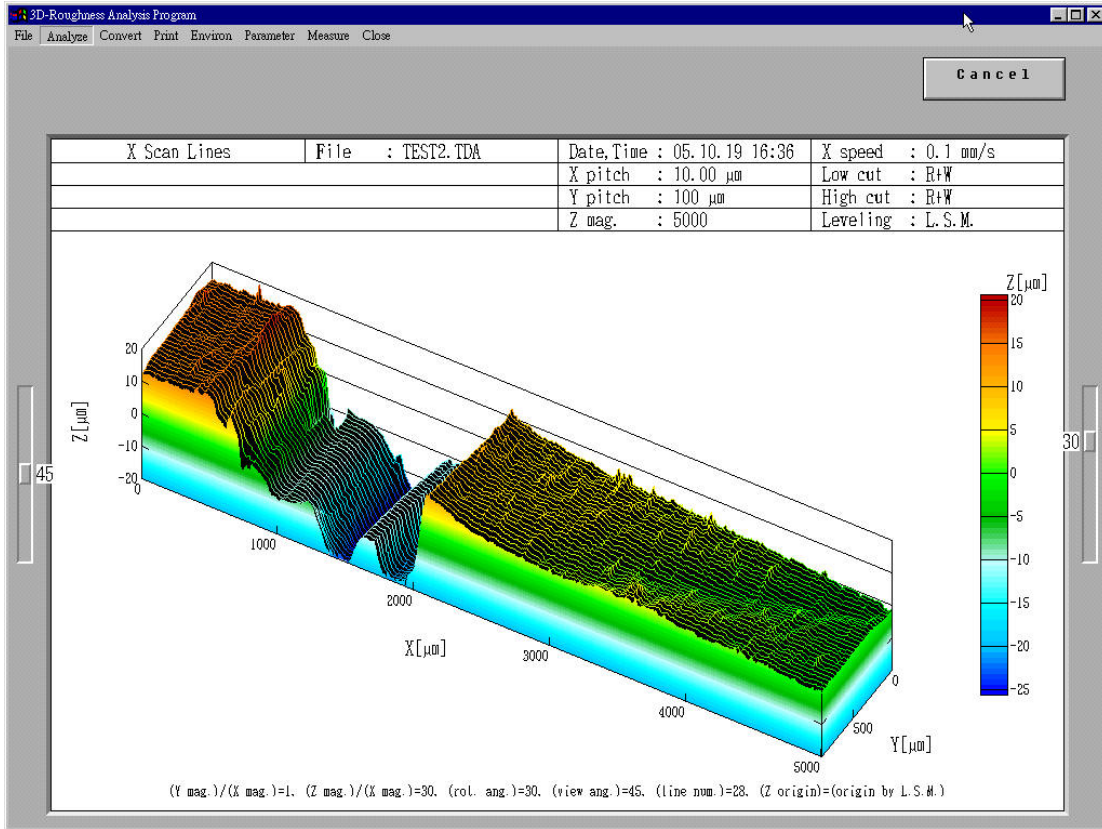


圖 4-4-1 使用粗度儀量測磨耗體積

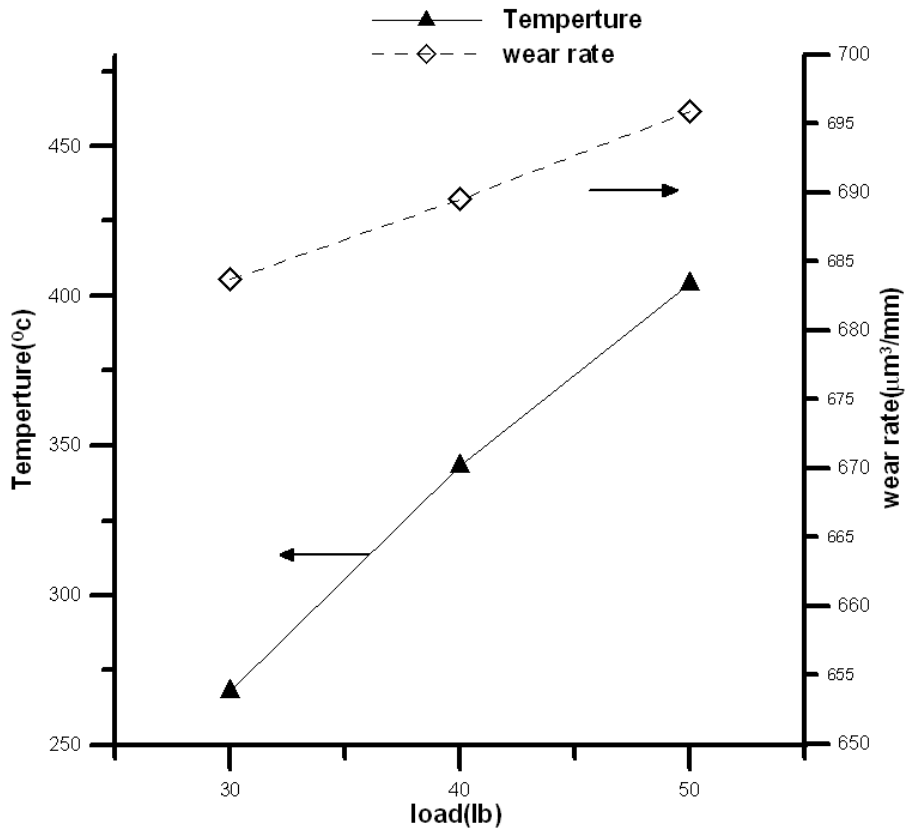


圖 4-4-2 負載對磨耗特性的影響

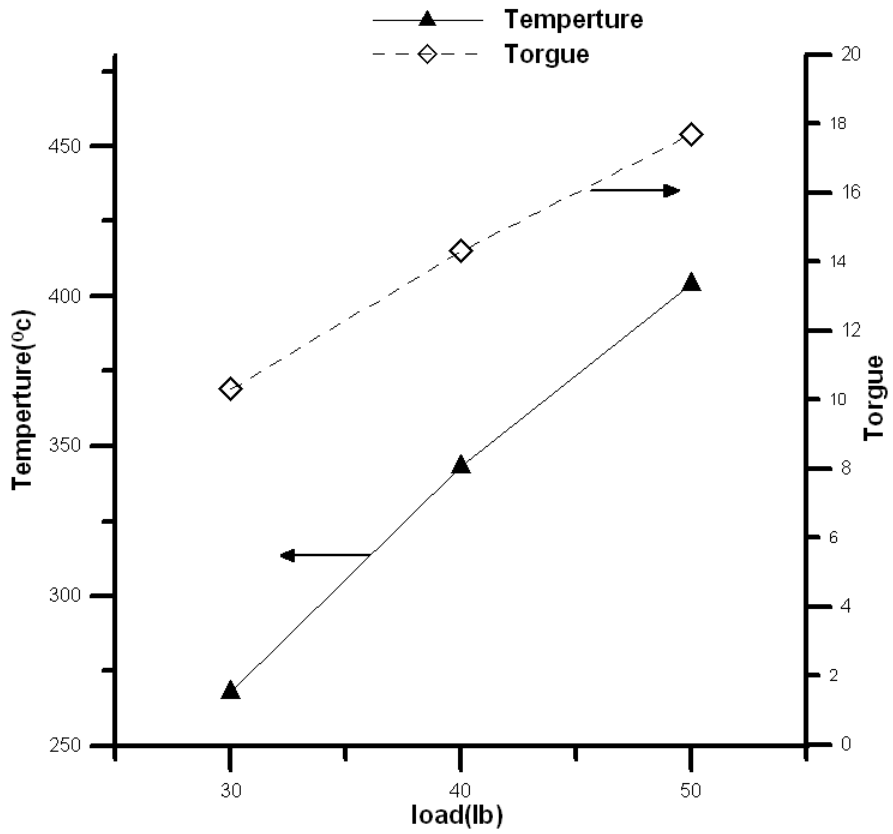


圖 4-4-3 負載對磨耗特性的影響

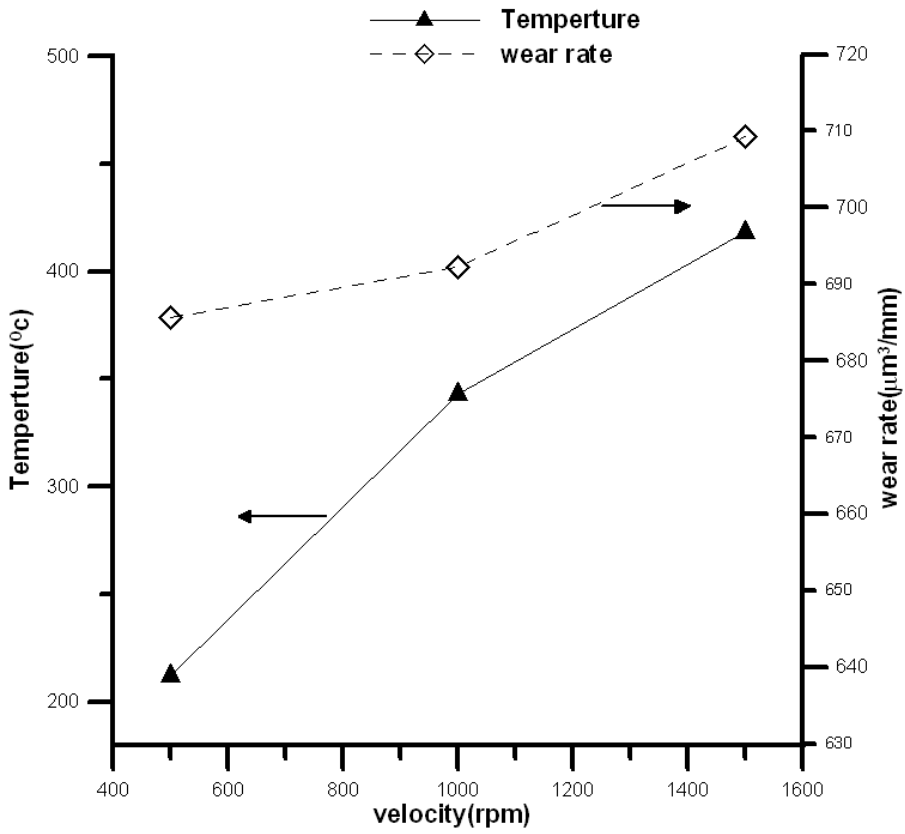


圖 4-4-4 轉速對磨耗特性的影響

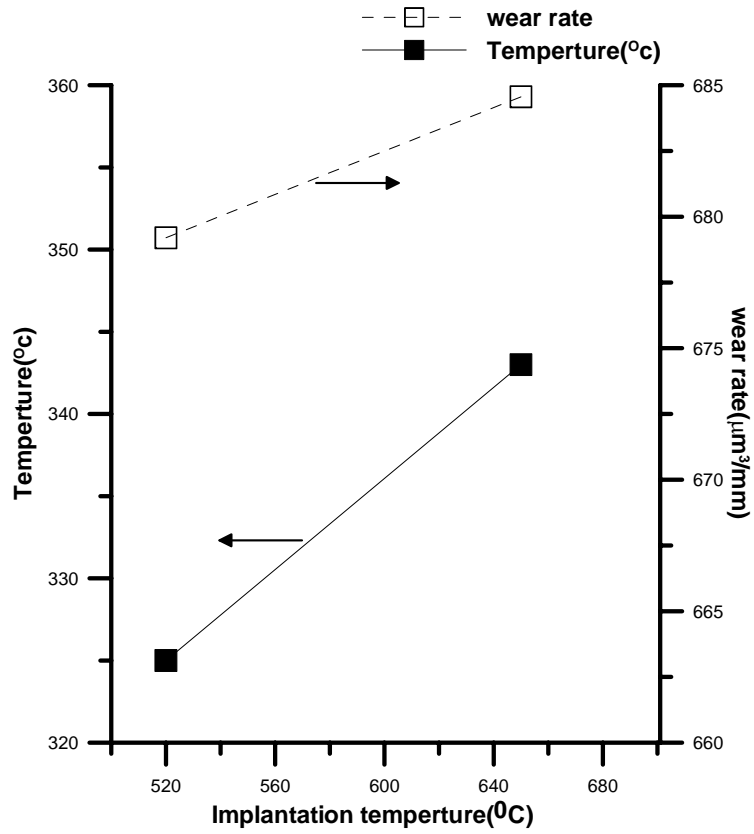


圖 4-4-5 植入溫度對磨耗特性的影響

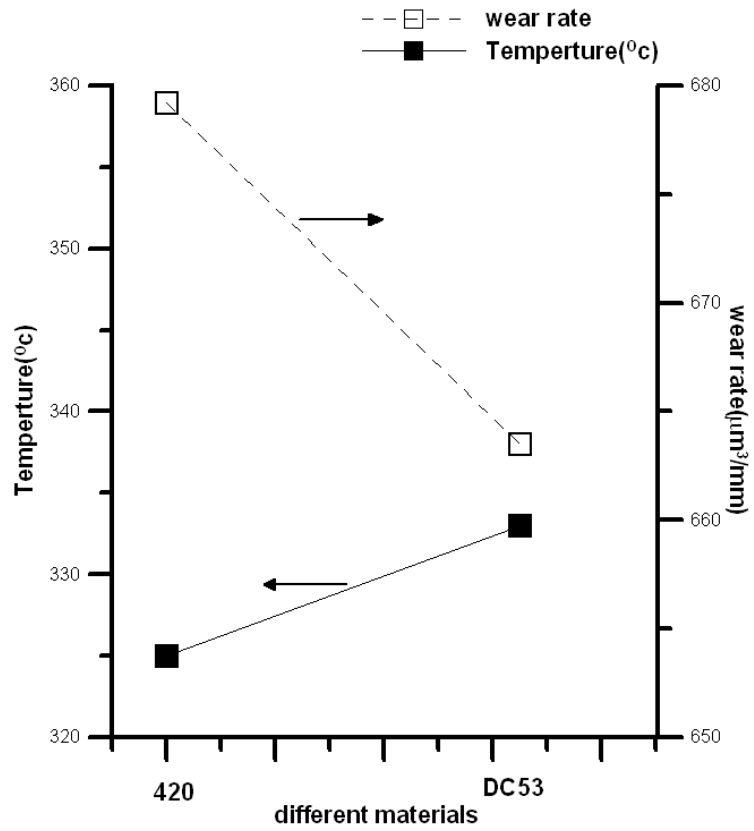


圖 4-4-6 材料對磨耗特性的影響

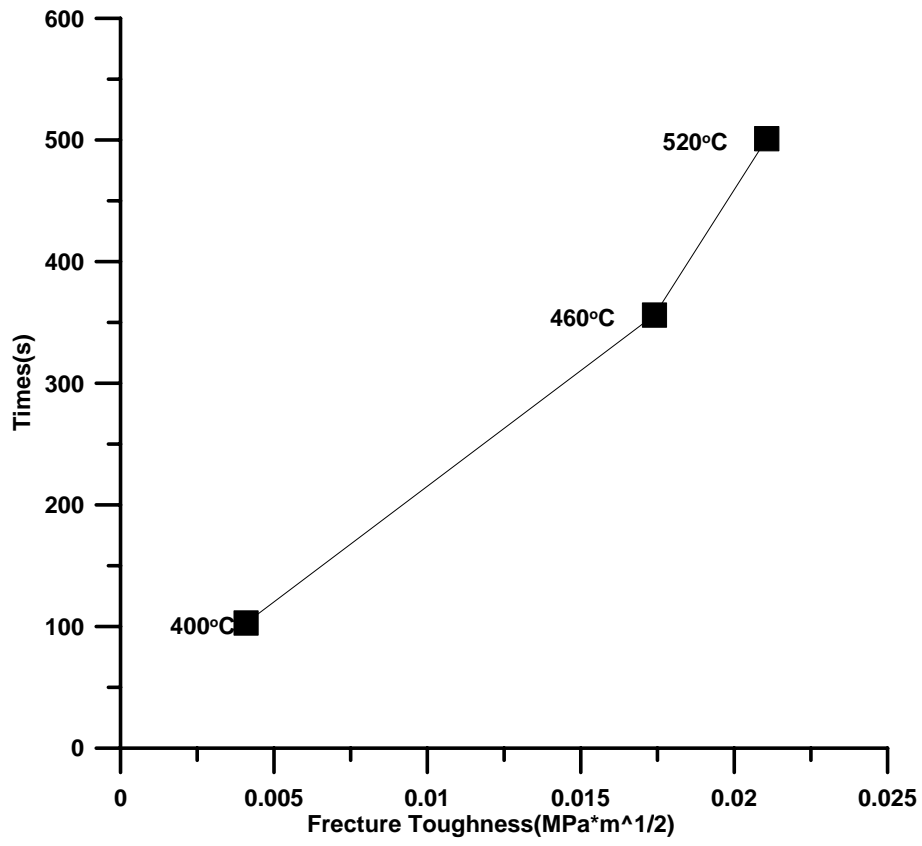


圖 4-5-1 破壞韌性與疲勞破壞時間關係

表 4-1-1 不同離子植入時間破壞時間表

P20 N:H=1:1 400°C	P20 N:H=1:1 460°C	P20 N:H=1:1 520°C
221.886(s)	488.62(s)	501.23(s)
95.815(s)	242.013(s)	436.15(s)
102.870(s)	313.56(s)	506.25(s)
73.16(s)	356.16(s)	546.26(s)
98.656(s)	389.256(s)	578.21(s)

表 4-1-2 不同離子植入氮氫比破壞時間表

P20 N:H=4:1 400°C	P20 N:H=1:3 400°C
1703(s)	1635(s)
1608(s)	1596(s)
1686(s)	1459(s)
1721(s)	1545(s)
1656(s)	1523(s)

表 4-3-1 衝壓模具鋼各試件之製程參數與硬度、彈性模數之影響

Sample	Temperature (°C)	N:H	Formation layer thickness (μm)	Peak position (μm)	Atomic ratio of nitrogen peak (%)	Hardness (GPa)	Young's modulus (GPa)
Pure dc11						7.85	242.55
dc11	400	1:1	50	0.3025	48.56	11.37±5.97	219.05±93.06
dc11	460	1:1	68	0.3845	45.52	10.63±4.24	235.13±112.63
dc11	520	1:1	100	0.3687	46.51	11.45±6.49	269.22±143.97
dc11	400	1:3	30	0.3349	45.31	11.74±6.08	253.36±121.66
dc11	400	4:1	80	0.3246	43.31	12.52±6.09	239.34±102.9
Pure skh51						9.83	257.85
skh51	400	1:1	66	0.4156	39.88	13.31±5.30	252.58±104.53
skh51	460	1:1	117	0.3726	38.99	12.20±6.57	262.55±130.10
skh51	520	1:1	140	0.3905	35.80	12.08±5.85	295.21±148.59
skh51	400	1:3	68	0.4153	37.76	13.02±5.09	266.13±125.36
skh51	400	4:1	60	0.3123	43.01	13.57±6.51	255.34±115.93
Pure dc53						7.98	235.36
dc53	400	1:1	50	0.3902	46.50	12.05±5.69	244.62±110.26
dc53	460	1:1	60	0.416	44.21	11.66±5.59	250.78±132.58
dc53	520	1:1	82	0.4496	47.65	11.62±5.41	245.95±125.07

表 4-3-2 塑料模具鋼各試件之製程參數與硬度、彈性模數之影響

Sample	Temperature (°C)	N:H	Formation layer thickness (μm)	Peak position (μm)	Atomic ratio of nitrogen peak (%)	Hardness (GPa)	Young's modulus (GPa)
Pure p20						3.83	245.09
p20	400	1:1	5.05	0.3058	43	8.25±3.91	188.67±61.24
p20	460	1:1	8.01	0.3524	40.04	7.19±4.10	236.50±122.03
p20	520	1:1	14	0.4284	38.57	5.26±3.05	147.35±64.23
p20	400	1:3	5.16	0.3208	39.97	8.04±3.86	225.27±131.98
p20	400	4:1	5.624	0.3057	43.45	8.31±4.29	225.67±108.24
Pure 718						4.95	178.12
718	400	1:1	80	0.4067	42.34	11.33±5.1	227.20±107.60
718	460	1:1	100	0.3426	42.93	11.76±5.76	254.91±140.78
718	520	1:1	129	0.3864	41.49	11.36±5.21	251.87±128.21
718	400	1:3	71.59	0.3722	41.53	11.37±6.46	249.28±134.08
718	400	4:1	77.71	0.3114	47.80	12.32±6.51	265.54±137.11
Pure 420						3.23	256.63
420	400	1:1	45	0.28	46.8	11.32±5.64	273.62±130.96
420	460	1:1	61.35	0.441	42.6	9.42±5.14	244.01±132.58
420	520	1:1	63.03	0.3716	46	10.71±5.26	258.52±145.93

表 4-3-3 P20 N:H=1:1 時各試件破壞韌性參數

	P20 N:H=1:1 T=400℃			P20 N:H=1:1 T=460℃			P20 N:H=1:1 T=520℃		
H(GPa)	8.2537			7.1927			5.2560		
E(Gpa)	188.6681			236.4994			147.3495		
P	1kg(9.8N)			5 kg(49N)			10 kg(98N)		
C (≧m)	45	50	66	78	87	83	120	124	117.5
l (≧m)	13	20	36	20	25	18	25	25	20
a (≧m)	32	30	30	58	62	65	95	99	97.5
Kc (Mpa* m ^{1/2})	0.00616	0.00409	0.00202	0.0186	0.01464	0.01896	0.02013	0.01956	0.0235
Kc average value (Mpa* m ^{1/2})	0.00409			0.0174			0.02106		

表 3-3-4 718 N:H=1:1 時各試件破壞韌性參數

	718 N:H=1:1 T=400°C			718 N:H=1:1 T=460°C			718 N:H=1:1 T=520°C		
H GPa	11.3335			11.7555			11.3575		
E Gpa	227.199			254.9104			251.866		
P	1kg(9.8N)			1 kg(9.8N)			5kg(49N)		
C (μ m)	35.5	29	28	27.5	27.5	28	60	62	60
l (μ m)	12.5	10	10	7.5	7.5	8	15	20	15
a (μ m)	23	19	18	20	20	20	45	42	45
Kc (Mpa* m ^{1/2})	0.00695	0.00958	0.00982	0.01295	0.01295	0.01219	0.02162	0.01723	0.02162
Kc average value (Mpa* m ^{1/2})	0.00878			0.01270			0.02016		

表 4-3-5 DC11 N:H=1:1 時各試件破壞韌性參數

	DC11 N:H=1:1 T=400°C			DC11 N:H=1:1 T=460°C			DC11 N:H=1:1 T=520°C		
H GPa	13.3722			10.6321			11.451		
E Gpa	219.0541			235.1271			269.223		
P	5kg(49N)			5 kg(49N)			5kg(49N)		
C (μm)	65	62.5	65	58.75	62.5	62.5	67.5	62	62
l (μm)	15	12.5	15	12.5	18	22.5	17.5	15	15
a (μm)	50	50	50	46.25	44.5	40	50	47	47
Kc ($\text{Mpa} \cdot \text{m}^{1/2}$)	0.01652	0.01920	0.01652	0.02473	0.01843	0.01563	0.01839	0.02188	0.02188
Kc average value ($\text{Mpa} \cdot \text{m}^{1/2}$)	0.01741			0.01960			0.02072		

表 4-3-6 Skh51 N:H=1:1 時各試件破壞韌性參數

	Skh51 N:H=1:1 T=400°C			Skh51 N:H=1:1 T=460°C			Skh51 N:H=1:1 T=520°C		
H GPa	13.3123			12.2024			12.0839		
E Gpa	252.5751			262.5507			295.2080		
P	5kg(49N)			5 kg(49N)			5kg(49N)		
C (μ m)	60	55	60	57	56	60.5	61	62.5	60
l (μ m)	15	14	15	15	15	17.5	16	17.5	15
a (μ m)	45	41	45	42	41	43	45	45	45
Kc (Mpa* m ^{1/2})	0.01948	0.02193	0.01948	0.02212	0.02243	0.01893	0.02177	0.02009	0.02306
Kc average value (Mpa* m ^{1/2})	0.02030			0.02116			0.02164		

表 4-3-7 P20 400°C 氮氫比不同時各試件破壞韌性參數

	P20 N:H=1:1 T=400°C			P20 N:H=1:3 T=400°C			P20 N:H=4:1 T=400°C		
H GPa	8.2537			8.0352			8.3081		
E Gpa	188.6681			225.2688			225.6688		
P	1kg(9.8N)			1 kg(9.8N)			5kg(49N)		
C (μm)	45	50	66	41.25	40	35	85	82.5	85
l (μm)	13	20	36	12.5	10	10	15	15	20
a (μm)	32	30	30	28.75	30	25	70	67.5	65
Kc ($\text{Mpa} \cdot \text{m}^{1/2}$)	0.00616	0.00410	0.00202	0.007766	0.009289	0.001036	0.01831	0.0188	0.01528
Kc average value ($\text{Mpa} \cdot \text{m}^{1/2}$)	0.00409			0.00603			0.01746		

表 4-3-8 718 400°C 氮氫比不同時各試件破壞韌性參數

	718 N:H=1:1 T=400°C			718 N:H=1:3 T=400°C			718 N:H=4:1 T=400°C		
H GPa	11.3335			11.3691			12.3180		
E Gpa	227.199			249.2752			265.5356		
P	1kg(9.8N)			1 kg(9.8N)			1kg(9.8N)		
C (μm)	35.5	29	28	29.5	29	28.5	27	27	31
l (μm)	12.5	10	10	7.5	7	7.5	7	7	7.5
a (μm)	23	19	18	22	22	21	20	20	23.5
Kc ($\text{Mpa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	0.00695	0.00958	0.00982	0.01232	0.01308	0.01266	0.01373	0.01373	0.01168
Kc average value ($\text{Mpa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	0.00878			0.01269			0.01305		

表 4-3-9 DC11 400°C 氮氫比不同時各試件破壞韌性參數

	DC11 N:H=1:1 T=400°C			DC11 N:H=1:3 T=400°C			DC11 N:H=4:1 T=400°C		
H GPa	11.7352			13.3722			12.5228		
E Gpa	219.0541			253.3578			239.3418		
P	5kg(49N)			10 kg(98N)			1kg(9.8N)		
C (μm)	65	62.5	65	100	90	97.5	28	30	28
l (μm)	15	12.5	15	20	10	23	6	8	8
a (μm)	50	50	50	80	80	74.5	22	22	20
Kc ($\text{Mpa} \cdot \text{m}^{1/2}$)	0.01802	0.02094	0.01802	0.02089	0.03461	0.01953	0.01357	0.0106	0.01121
Kc average value ($\text{Mpa} \cdot \text{m}^{1/2}$)	0.01899			0.02501			0.01179		

表 4-3-10 DC11 400°C 氮氫比不同時各試件破壞韌性參數

	Skh51 N:H=1:1 T=400°C			Skh51 N:H=1:3 T=400°C			Skh51 N:H=4:1 T=400°C		
H GPa	13.3123			13.0209			13.5717		
E Gpa	252.5751			266.1349			255.3387		
P	5kg(49N)			5 kg(49N)			5kg(49N)		
C (μ m)	60	55	60	51	54	52	56	58.5	56
l (μ m)	15	14	15	10	12.5	10	12.5	15	12.5
a (μ m)	45	41	45	41	41.5	42	43.5	43.5	43.5
Kc (Mpa* m ^{1/2})	0.01948	0.02193	0.01948	0.03054	0.02523	0.03004	0.02314	0.01979	0.02314
Kc average value (Mpa* m ^{1/2})	0.02030			0.02860			0.02202		

第五章 結論與未來研究方向

本論文主要目的有：在於建立量測改質層機械性質之理論與方法，並配合實驗以量測得到改質層之正確的機械性質；最後探討六種材料，二個植入參數：植入溫度、氮氫比對改質層厚度、改質層峰值位置、峰值濃度、硬度、楊式模數與抗磨耗性能、抗疲勞性能、破壞韌性等機械性質之影響。

5-1 結論

在經過實驗與理論配合分析後，得到以下幾點成果與結論：

1. 氮改質層的厚度與植入溫度為正比關係，增加溫度使改質層厚度增加，不同材料對改質層厚度影響最為明顯。溫度與氮氫比皆會影響氮峰值濃度高低，實驗結果發現大部份試片溫度越高時增強值入離子在材料中熱擴散的能力，氮離子由濃度高往濃度低擴散，因此使得氮濃度峰值下降；另外氮氫比大即氮離子比例越高有助於氮離子進入底材，因此氮濃度峰值上升。
2. 塑料模具鋼(p20、718、420)與衝壓模具鋼(dc11、dc53、skh51)在經過氮離子植入改質後，硬度比未改質前高了一到三倍，可見各試件之機械性質普遍都有提升。實驗結果發現溫度、改質層厚度對硬度與楊

氏模數並沒有絕對的影響，其中氮濃度峰值位置、次表層氮濃度峰值高低對改質層硬度影響最大，由其是氮峰值位置影響最深遠，若氮濃度高但氮峰值位置離表面太遠，則硬度變小，唯有氮濃度峰值高且氮峰值位置離表面近才能得到較高的硬度。製程參數方面建議使用較低溫度與較高氮氫比，較有可能得到近的氮峰值位置或高的次表層氮濃度峰值，使得改質層硬度變大。

3. 在抗疲勞方面發現植入溫度越高，抗疲勞性越好，因其改質層厚度越大，氮濃度梯度也越大，破壞韌性也越大，塑料模具在 N:H=4:1，衝壓模具在 N:H=1:3 的情況下破壞韌性較大，由實驗結果發現破壞韌性同時受硬度與楊氏模數相互影響，何者效應大破壞韌性即與其成比例關係，在抗磨耗方面使用低負載低轉速及植入溫度越低抗磨耗性越好，而硬度與氮氫比及植入溫度有關，其中以氮氫比影響最為劇烈，在選擇材料方面，需要抗疲勞性好、破壞韌性大應選擇植入溫度較高；而需要抗磨耗性好應選擇植入溫度較低應用在低負載低轉速之環境會有較好的表現，而需要高硬度應選擇氮氫比較高者。

5-2 未來研究方向

1. 建立浸泡式離子植入法之理論與數學模型，以便預測與分析植入離子之深度與濃度分佈。

2. 擴展奈米機械性質量測技術，改善機械性質量測之方法，並使其能應用於奈米轉印、奈米加工等技術之研究。
3. 嘗試使用不同幾何形狀的工件，探討氮化層和其幾何形狀之關係。
4. 擴展浸泡式離子植入法之應用，嘗試植入不同離子於各種底材，如應用廣泛的鋁合金、鈦合金等較新穎的材料。

參考文獻

1. 莊達人, “VLSI 製造技術”, 高立圖書有限公司, (2001), p324.
2. Smidt F.A. et al, Nucl. Instrum. Meth., B6 (1981), p70.
3. Herman H., Nucl. Instrum. Meth., 182/183 (1981), p887.
4. 張通和, 吳瑜光, “離子注入表面優化技術”, 冶金工業出版社, (1993).
5. 李春穎, 許煙明, 陳忠仁譯, “材料科學與工程”, 高立圖書有限公司, (2001).
6. 張通和, 吳瑜光, “離子束材料改性科學和應用”, 北京:科學出版社, (1999).
7. 曾煥華, “電漿的世界”, 第一章, 銀禾文化事業有限公司, 台北台灣, (1987).
8. Brian Chapman, Glow Discharge Process, John Wiley & Sons, Inc, United State of America, (1980), Chapter 5.
9. J. R. Roth, Industrial Plasma Engineering–Volume 1: Principles, Institute of Physics Publishing, London , (1995).
10. H. R. Kaufman , J. Vac. Sci. Technol. A4[3] (1986) , p. 764.
11. 潘錦昌, 低溫離子束沈積含氮類鑽碳之微-奈米機械、材料性質及磨潤性能之研究, 國立成功大學, 碩士論文, (2002).
12. C. Mathew Mate, et al, Phys. Rev. Lett., Vol. 59(1987).
13. Liu Xianghuai, Surface and Coatings Technology, Vol. 131(2002), pp. 261–266.
14. T. Ebisawa, R. Saikudo, Surface and Coatings Technology, Vol. 86–87(1996), pp. 622–627.
15. Manyuan Li, Emile J. Knystautas, Madhavarao Krishnadev, Surface Coatings Technology, Vol. 138(2001), pp. 220–228.
16. J. A. Garcia, A. Guette, A. Medrano, C. Labrugere, M. Rico, M. Lahaye, R. Sanchez, A. Martinez, R. J. Rodriguez, Vacuum, Vol. 64(2002), pp. 343–351.
17. X. B. Tian, Z. M. Zeng, T. Zhang, B. Y. Tang, P. K. Chu, Thin Solid Films, Vol. 366(2000), pp. 150–154.
18. J. M. Priest, M. J. Baldwin, M. P. Fewell, Surface and Coatings Technology, Vol. 145(2001), pp. 152–163.
19. B. Larisch, U. Brusky, H. -J. Spies, Surface and Coatings Technology, Vol. 116–119(1999), pp. 205–211.
20. C. Blawert, B. L. Mordike, Surface and Coatings Technology, Vol. 116–119(1999), pp. 352–360.
21. R. Gunzel, M. Betzl, I. Alphonsa, B. Ganguly, P. I. John, S. Mukherjee, Surface and Coatings Technology, Vol. 112(1999), pp. 307–309.

22. C. Blawert, B. L. Mordike, U. Rensch, R. Wunsch, R. Wiedemann, H. Oettel, Surface and Coatings Technology, Vol.131(2000), pp.334-339.
23. K. Ram Mohan Rao, S. Mukherjee, P.M. Raole, I. Manna, Surface and Coating Technology, Vol.150(2002), pp.80-87.
24. I. N. Sneddon, Int. J. Engng Sci., Vol.3(1965), pp.47.
25. Gordon Davies, "Properties and Growth of Diamond," INSPEC, the Institution of Electrical Engineers, London, United Kindom. (1994).
26. 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.
27. R.B. King, "Elastic Analysis of Some Punch Problems for A layered Medium," Int. J. Solids Structure, Vol.23, No.12(1987), pp.1657-1664.
28. 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.
29. J.B. Pethica, R. Hutchings and W.C. Oliver, Phil. Mag. A, Vol.48(1983), pp.593.
30. Morris, V. J., Kirby, A. R., Gunning, A. P., Atomic Force Microscopy for Biologists, Imperial College Press: London, (1999).
31. M.T. Laugier , Journal of Materials Science Letters, Vol.6(1987), pp.897-900.
32. B. R. Lawn , A. G. Evans and D. B. Marshall, Journal of the American Ceramic Society-Lawn et al., Vol. 63(1980), No9-10, pp.575-581.
33. G. R. Anstis , P. Chantikul, B. R. Lawn and D. B. Marshall, Journal of the American Ceramic Society-Anstis et al., Vol.64(1981), No9, pp.533-538.