

MEVVA離子源植入Cr對CrN硬質膜與AISI 4140上 之抗腐蝕行為研究

張顧齡¹、韓聖²、林建宏¹、徐志偉¹、施漢章^{1,*}

Effect of MEVVA implanted Cr on the corrosion resistance of CrN
coated on steel

K. L. Chang¹, S. Han², J. H. Lin¹, J. W. Hsu¹ and H.C. Shih^{1,*}

摘 要

金屬蒸氣真空電弧 (MEVVA) 電漿，是用於從事材料表面改質的一種嶄新技術。在工業上陰極電弧法常用來沉積 CrN 硬質膜，以增加鋼材抗腐蝕能力。本研究在以MEVVA為離子源植入鉻表面改質後腐蝕行為的影響，分別以 AISI 4140 低合金鋼基材表面植入Cr (Cr/steel)，並以陰極電弧法沉積 CrN 膜 (CrN/Cr/steel)，及只沉積 CrN 膜 (CrN/steel) 的試片探討其在 0.1N HCl 之抗蝕能力。首先以 XRD 和 SIMS 方法了解植入鉻及 CrN 鍍膜的結構和組成，並藉由電化學交流阻抗頻譜法 (EIS) 量測極化阻抗 R_p ，經腐蝕測試後的試片以 SEM 觀察微結構。實驗結果顯示，以 MEVVA 離子源植入Cr不僅可降低沉積 CrN 鍍膜時之孔洞缺陷，此 CrN 層也大幅提高鋼材的腐蝕阻抗。

關鍵詞：金屬蒸氣真空電弧離子源；氮化鉻；電化學阻抗頻譜。

ABSTRACT

Metal vapor vacuum arc (MEVVA) source implantation is a very attractive application for surface modification. Cathodic arc plasma deposition of CrN coating is applied in an industrial scale to improve the corrosion resistance of AISI 4140 steel. The effect of the Cr implanted by MEVVA (Cr/steel) on the corrosion behavior of CrN/steel through the surface modification was investigated. Both AISI 4140 steel and its coated assemblies (Cr/steel, CrN/steel, and CrN/Cr/steel) were evaluated in aerated 0.1N HCl solution. The crystal structure and compositional distribution for the MEVVA implanted Cr and cathodic arc deposited CrN on steel were studied by XRD and SIMS. The polarization resistance (R_p) for all samples was measured and compared using electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The corrosion morphology of

1 國立清華大學材料科學與工程學系

Department of Materials Science and Engineering, National Tsing Hua University

2 國立台中技術學院

National Taichung Institute Technology

* 連絡作者 (TEL:03-571-5131 Ext. 3845)

the samples was examined by SEM. The results indicated that the corrosion resistance of steel was significantly enhanced by MEVVA Cr ion implantation through the reduction of not only by defect on the CrN coating but also by increase the corrosion resistance by the CrN coating.

Keywords: MEVVA; Cr; CrN; EIS.

一、前言

近年來離子植入方式廣泛用於表面改質來增進硬度、腐蝕等特性，而 MEVVA 技術則為一具有多項優點的表面改質技術^[1-3]。在保護模具避免腐蝕方面通常採用沉積硬質膜，而沉積氮化鉻硬質膜兼具多項好處，如增加表面的硬度、耐蝕性以及抗氧化能力等。以物理氣相沉積法合成氮化鉻，有兩種常見的結構，分別為 CrN 岩鹽結構及 β -Cr₂N 六方晶系結構。對於沉積硬質膜的鋼材而言，硬質膜的品質包含孔洞、微小缺陷等將是影響鋼材腐蝕之關鍵。許多研究藉由電鍍或無電鍍的方法形成中間層^[4-6]，以減少硬質膜孔隙缺陷對基材腐蝕的影響，本研究將直接進行鋼材表面改質，以 MEVVA 離子源植入 Cr 作為表面改質工具(Cr/steel)，並利用廣泛應用於工業界之陰極電弧法沉積氮化鉻 (CrN/Cr/steel)，與沒有表面改質只有沉積氮化鉻 (CrN/steel) 薄膜的試片進行腐蝕實驗的比較，探討植入 Cr 對鋼材及沉積氮化鉻硬質膜後抗蝕性質之影響。

二、實驗方法

(1) 試片

本實驗基材試片為 AISI 4140 低合金鋼，試片製成圓盤狀直徑為 15mm 及厚度為 3mm。試片經粗磨、細磨到 1200 號砂紙後，分別使用 MEVVA 離子源植入 Cr 其製程條件為植入計量加速電壓 50kV、負壓 2kV、束流 2mA，再以陰極電弧沉積氮化鉻硬質膜，其製程條件為靶電流 60A、沉積溫度 350

°C、偏壓 -150V、N₂ 分壓 2.7Pa、時間 70分鐘。

(2) 腐蝕試驗

電化學腐蝕試驗系統，所使用的為 EG & G 273 恆電位儀及標準的三電極裝置，參考電極為標準甘汞電極 (SCE)、輔助電極為 Pt 片。並將試片浸於 0.1N HCl 水溶液中，使用極化阻抗法求取腐蝕電流密度 (I_{corr}) 於腐蝕電位 (E_{corr}) $\pm 15\text{mV}$ 區間，掃描速率為 10mV/min。並配合電化學阻抗頻譜法 (EIS)，頻率使用範圍為 100kHz 到 10mHz，觀察試片隨時間的電化學行為的改變。並使用 XRD 及 SEM 來研究硬質薄膜之結晶構造。

三、結果與討論

(1) 結晶結構分析

從圖 1 中的 x-ray 繞射強度圖中，與 JCPDS 資料庫 (No.11-0065) 比對中試片 CrN/steel 和 CrN/Cr/steel 呈現出屬於 CrN 結構的 (220)、(200) 的繞射峰。而 Cr/steel 和 steel 之繞射峰並無顯著之不同。從圖 2 中 SIMS 圖明顯看出植入鉻的試片中 CrN 膜厚約 2 μm 。

(2) 電化學試驗結果

圖 3 中分別為 steel 和 Cr/steel 在 0.1N HCl 溶液中隨時間改變的 Nyquist 阻抗圖。在相同腐蝕測試時間下 Cr/steel 具有比 steel 更大的極化阻抗值 (R_p)，表示植入的鉻達到了表面改質的效果而增強了鋼材的抗蝕能力。圖 4 是植入鉻對沉積 CrN 鋼材

在 0.1 N HCl 溶液中的 E_{corr} 及 I_{corr} 隨時間改變的影響。腐蝕速率與腐蝕電流密度存在一正比的關係，CrN/steel 的 I_{corr} 明顯高於 CrN/Cr/steel，在腐蝕電位方面 CrN/Cr/steel 的 E_{corr} 在經過 12 個小時的腐蝕測試之後維持一個定值約 -0.54 V，而 CrN/steel 則持續下降，根據以上的結果顯示，經過相同時間的腐蝕測試 CrN/steel 比 CrN/Cr/steel 遭受更嚴重的腐蝕^[7]。圖 5(a) 與 (b) 分別為腐蝕測試過後的 CrN/steel 和 CrN/Cr/steel 的 SEM 橫截面，圖 5(a) 為 CrN 膜與基材的界面由於腐蝕產物的堆積膨脹造成部分的 CrN 膜剝落。對於沉積硬質膜鋼材的腐蝕機制可解釋為，透過 CrN 膜的缺陷而暴露在腐蝕環境下的鋼材形成了陽極面，在 CrN 膜底下形成小的孔蝕點，持續的腐蝕情形下小的孔蝕互相連結形成一個大的孔蝕洞。從 SEM 橫截面圖中 CrN/steel 產生了在 CrN 膜下的鋼材大量的質量損失，所以造成了較高的 I_{corr} ^[8]。圖 6 分別為 CrN/steel 和 CrN/Cr/steel 在 0.1N HCl 隨時間改變的 Nyquist 阻抗圖。CrN/steel 和 CrN/Cr/steel 的 R_p 隨時間增加而減少，表示鋼材持續受到腐蝕基材質量持續損失，造成 R_p 的減少。在相同時間腐蝕測試下 CrN/Cr/steel 都比 CrN/steel 具有更大的 R_p 值，植入 Cr 的效應明顯展現在披覆 CrN 鋼材的腐蝕阻抗。圖 7 為 CrN/steel 和 CrN/Cr/steel 在 0.1N HCl 隨時間改變的 Bode 圖，經過 108 小時腐蝕測試後圖 7(a) CrN/steel 可明顯看出有兩個時間常數 (time constant)，比在 1 小時的圖形多出在低頻的峰，為生成腐蝕產物在阻抗頻譜之響應 (9)，腐蝕產物的生成在鋼材與鍍膜界面所導致 R_p 值也隨著長時間腐蝕測試而減小。圖 7(b) 中 R_p 值也隨著長時間腐蝕測試而減小但在低頻時出現的峰較不顯著。

四、結論

1. 採用 MEVVA 植入鉻後的 4140 鋼材，在強腐蝕性的環境中呈現出優異的極化阻抗，所以用 MEVVA 技術進行表面改質在提升腐蝕阻抗保護鋼材上有一定之成效。

2. 在保護性的 CrN 鍍膜中以 MEVVA 在基材中植入鉻，降低了在保護性鍍膜中孔隙缺陷對基材的腐蝕效應，而明顯反映在腐蝕阻抗的增加上。

五、參考文獻

1. T. Zhang, H. Zhang, C. Ji, X. Zhang, Y. Wu, F. Ma, H. Liang, H. Shou, and J. Shi, Surf. Coat. Technol. 128-129 (2000) 1-8.
2. Y. Li, T. Zhang, and X. Wang, Surf. Coat. Technol. 128-129 (2000) 205-208.
3. T. Zhang, Y. Wu, Z. Zhao, and Z. Deng, Surf. Coat. Technol. 131 (2000) 326-329.
4. B. Navinsek, P. Panjan, and I. Milosev, Surf. Coat. Technol. 116-119 (1999) 476-487.
5. S. Han, J.H. Lin, S.H. Tsai, S.C. Chung, D.Y. Wang, F.H. Lu, and H.C. Shih, Surf. Coat. Technol. 133-134 (2000) 460-465.
6. J. Creus, H. Idrissi, H. Mazille, F. Sanchette, and P. Jacquot, Surf. Coat. Technol. 107 (1998) 183-190.
7. C. Liu, A. Leyland, Q. Bi, and A. Matthews, Surf. Coat. Technol. 141 (2001) 164-173.
8. H. Dong, Y. Sun, and T. Bell, Surf. Coat. Technol. 90 (1997) 91-101.
9. W. Brandl and C. Gendig, Thin Solid Films. 290-291 (1996) 343-347.

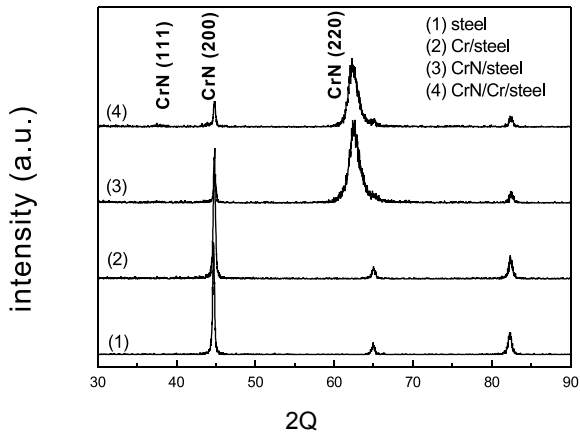


圖1. 試片的 XRD 比較圖 (1) steel, (2) Cr/steel, (3) CrN/steel, and (4) CrN/Cr/steel.

Fig.1. X-ray diffraction patterns of (1) steel, (2) Cr/steel, (3) CrN/steel, and (4) CrN/Cr/steel.

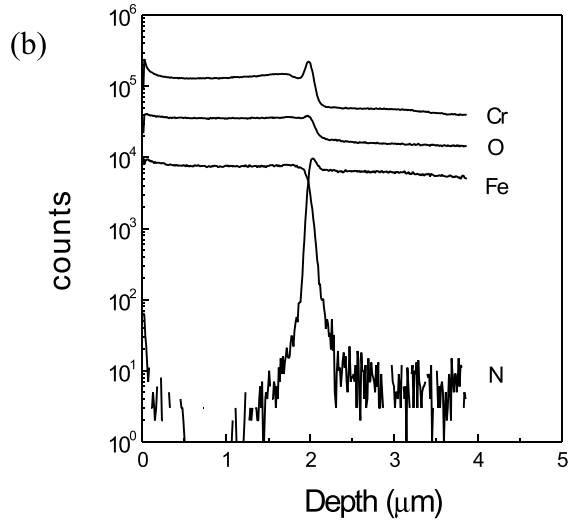
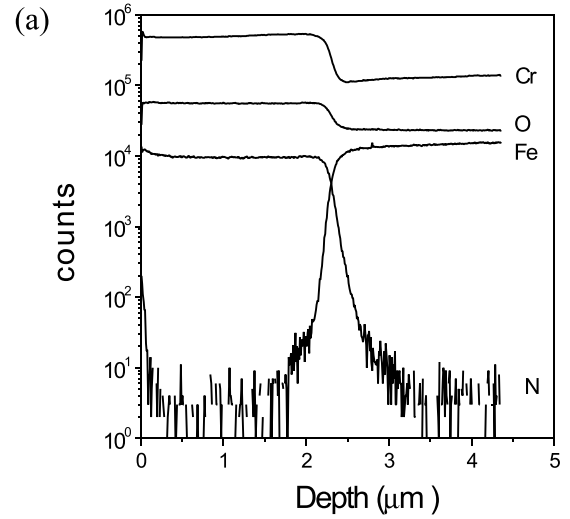


圖2. SIMS 的 (a) CrN/steel (b) CrN/Cr/steel 縱深分析圖

Fig.2 SIMS depth profiles of (a) CrN/steel (b) CrN/Cr/steel.

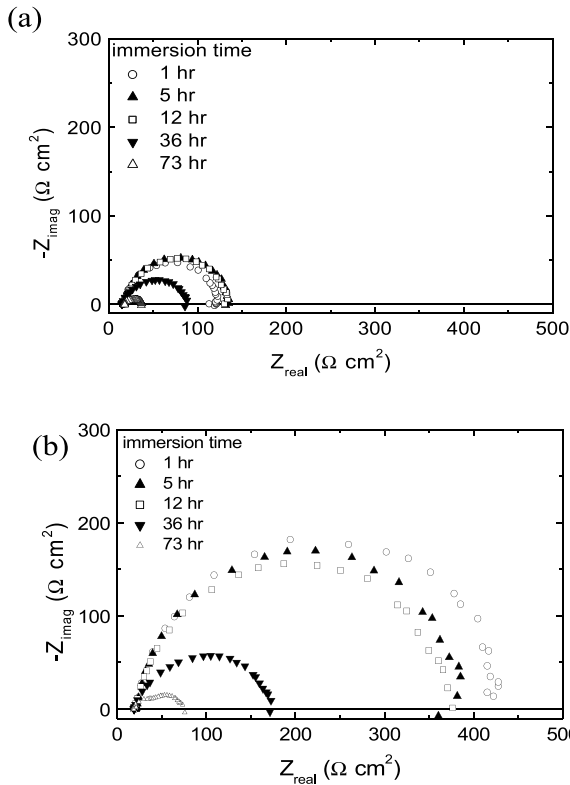
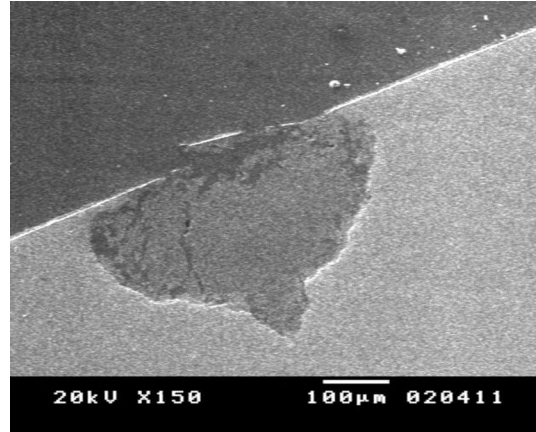
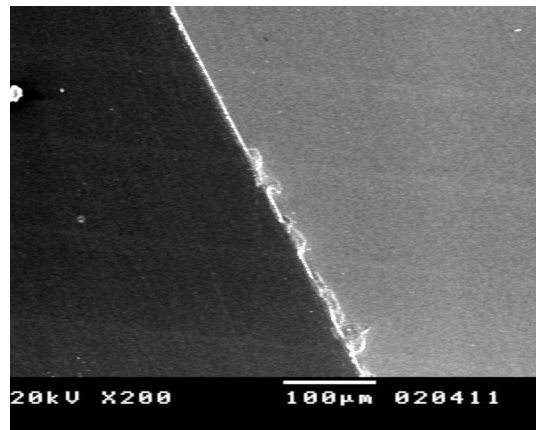


圖3. (a) steel (b) Cr/steel 在 0.1N HCl 中隨時間變化的 Nyquist 圖

Fig.3 Nyquist plots as a function of immersion time in a 0.1N HCl solution of (a) steel and (b) Cr/steel.



(a)



(b)

圖5. 經腐蝕測試後的 SEM 橫截面圖
Fig.5 Cross-sectional SEM images after electrochemical corrosion test (a) CrN/steel (b) CrN/Cr/steel.

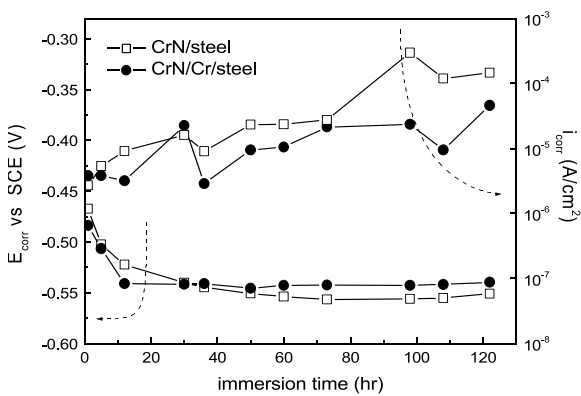
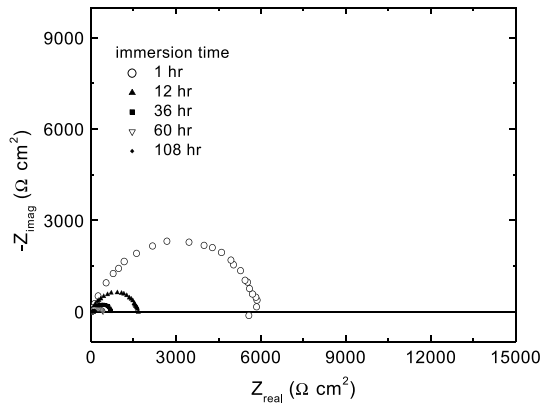
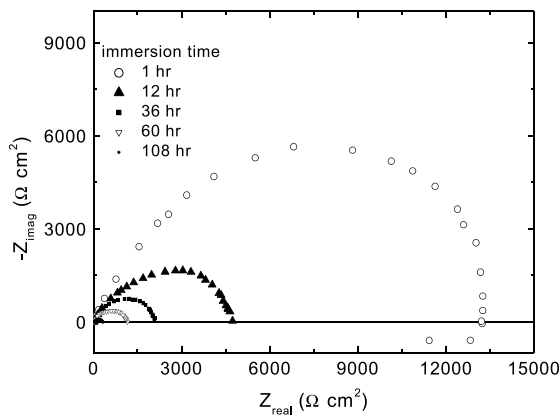


圖4. 在 0.1N HCl 中 CrN/steel 及 CrN / Cr/steel 隨時間變化的 E_{corr} 及 I_{corr}

Fig.4 Variation of E_{corr} , I_{corr} for the CrN/steel and CrN /Cr/steel in 0.1N HCl.

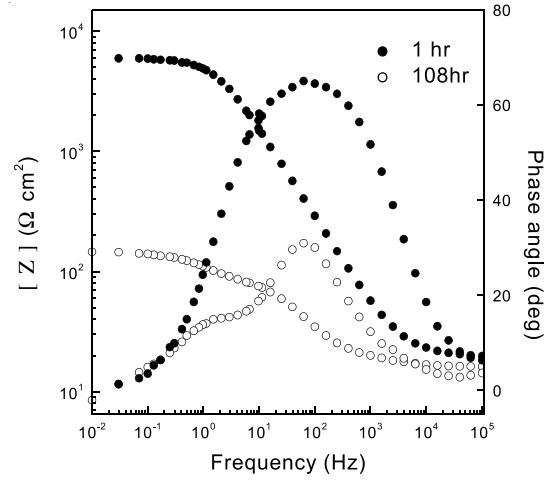


(a)

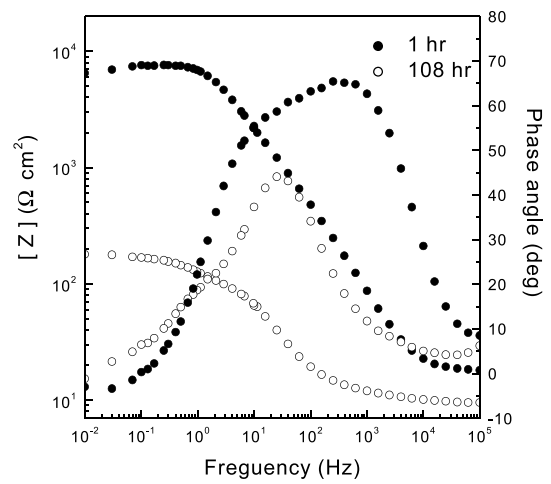


(b)

圖6. (a) CrN/steel and (b) CrN/Cr/steel 在 0.1N HCl 中隨時間變化的 Nyquist 圖
Fig.6 Nyquist plots as a function of immersion time in a 0.1N HCl solution (a) CrN/steel and (b) CrN/Cr/steel.



(a)



(b)

圖7. (a) CrN/steel 和 (b) CrN/Cr/steel 在 0.1N HCl 中隨時間改變的 Bode 圖
Fig.7 Bode plots of (a) CrN/steel and (b) CrN/Cr/steel as a function of immersion time in 0.1 N HCl