

MEVVA 離子源植入 Cr 對被覆 CrN 鋼材腐蝕抵抗的 電化學研究

張顧齡¹、鍾時俊²、韓聖³、徐志偉¹、洪耀宗¹、施漢章^{1*}

Effect of MEVVA Implanted Cr on the Electrochemical Behavior of CrN Coated Steel

K. L. Chang¹, S. C. Chung², S. Han³, J. W. Hsu¹, Y. T. Horng¹, and H. C. Shih¹

摘 要

使用陰極電弧法沉積 CrN 硬質膜為增強鋼材抗磨耗及抗腐蝕的能力的有效方法，金屬蒸氣真空電弧離子源 (MEVVA)，則常被用於材料表面改質。本研究用 MEVVA 植入 Cr 於 AISI 4140 低碳合金鋼基材再以陰極電弧法被覆 CrN 膜 (CrN / Cr / steel)，與只被覆 CrN 膜 (CrN / steel) 的試片於 0.1N HCl 進行腐蝕測試，以了解 MEVVA 植入鉻離子對於鋼材被覆 CrN 鋼材腐蝕行為的影響。以 TEM 方法了解 CrN 的結構，並藉由電化學交流阻抗頻譜法 (EIS) 量測腐蝕阻抗。並使用等效電路分析阻抗圖譜，瞭解植入 Cr 對被覆 CrN 鋼材腐蝕機制之影響。採用一般物理氣相沉積法沉積 CrN 膜均易產生柱狀晶結構且產生一定數目的缺陷，在腐蝕環境中將成為腐蝕性物質腐蝕鋼材的途徑。以 EPMA 觀察腐蝕測試後的試片微結構，並與電化學分析的結果比較，得知 MEVVA 離子源植入 Cr 抑制鋼材腐蝕速率，因而降低了沉積 CrN 膜過程中的孔洞等缺陷造成對鋼材的抗蝕的影響，大幅增強被覆 CrN 鋼材腐蝕能力。

關鍵字：MEVVA；CrN；EIS；等效電路。

ABSTRACT

Cathodic arc plasma deposition of CrN coating has been explored and extensively applied to improve the wear and corrosion resistance of the steel. Metal vapor vacuum arc (MEVVA) source implantation coupled with the cathodic arc plasma is a very attractive process for surface modification in this study. The effect of the Cr implanted by MEVVA on the corrosion resistance of CrN/steel was evaluated. Two assemblies derived from AISI 4140 i.e. CrN/steel and CrN / Cr / steel were evaluated in an aerated 0.1N HCl solution. The crystal structure for the MEVVA

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 工業技術研究院材料所

Materials Research Laboratories, ITRI, Hsinchu, Taiwan

3 國立台中技術學院

National Taichung Institute Technology

* 連絡作者 (hcshih@mse.nthu.edu.tw)

implanted Cr and cathodic arc deposited CrN on steel were studied by TEM. The corrosion resistance for all assemblies was measured using electrochemical impedance spectroscopy (EIS), simulated by the equivalent circuit to interpret the effect of Cr-implanted on corrosion mechanism of CrN / Cr / steel. The corrosion products associated with the microstructures were examined by EPMA. The results indicated that the corrosion resistance of steel is significantly enhanced by MEVVA implanted Cr through the reduction of corrosive path on the outmost coating of CrN.

Keywords : MEVVA; CrN; EIS; equivalent circuit.

1. 前言

鋼材上沉積過渡金屬氮化物硬質膜已廣泛地被用於增加鋼材表面的硬度以達到抗磨耗、耐腐蝕以及抗高溫氧化能力等。對於提升鋼材抗蝕能力而言，保護性硬質膜本身的結構，包含鍍膜內含孔隙、微缺陷等將是影響鋼材腐蝕之關鍵。除了提升鍍膜本身的品質以減少孔隙等缺陷之外，許多研究藉由電鍍 Cr、無電鍍 Ni 或濺鍍 Ti 或 TiO_2 的方式加入中間層^[1-3]，來增強硬度以及降低鍍膜孔隙缺陷對基材腐蝕的直接影響，由於中間層與鍍膜及基材之間會存在層與層之間附著性的問題而影響抗蝕性質。近年來離子植入方式廣泛用於增進基材硬度、抗蝕等特性。而 MEVVA 技術則為一具有多項優點的表面改質技術^[4-8]。材料本身經過離子佈植後將在表面形成濃度漸進組成的化合物，這與使用沈積方式所得的膜極為不同。而本研究將直接進行以 MEVVA 離子源植入具有與氧高親合力之元素 Cr (Cr / steel) 以期產生保護性氧化層以利於增強鋼材抗蝕能力，達到減低腐蝕速率。並採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 MEVVA 植入 Cr 只有沉積氮化鉻 (CrN/steel) 薄膜的試片進行電化學實驗的比較，探討 MEVVA 植入之 Cr 對沉積 CrN 硬質膜系統之電化學行為之影響。

2. 實驗方法

2.1 試片

本實驗基材為 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 CrN 硬質膜，其製程條件為靶電流 60A、沉積溫度 350°C、偏壓-150V、 N_2 分壓 2.7Pa、時間 70 分鐘。

2.2 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 EPMA 來研究經由腐蝕後試片之表面化學改變。

3. 結果與討論

3.1 鍍膜結構分析

從圖 1 (a) 的 CrN / steel TEM 圖中得知 CrN 的結構為柱狀晶結構，且 CrN 膜厚約 2 μm 。而在圖 1 (b) 的 CrN / Cr / steel 的 HRTEM 圖中呈現出在 CrN 及鋼材之間有一層很薄的 Cr 佈植層。

3.2 電化學試驗結果

圖 2 中分別為 CrN / steel 和 CrN / Cr / steel 在 0.1N HCl 溶液中隨時間改變的 Bode 阻抗圖 ($\log [Z]$)

vs. f)。在相同腐蝕測試時間下 CrN / Cr / steel 比 CrN / steel 具有更大的阻抗值，表示採用 MEVVA 植入 Cr 系統達到了提升鍍膜系統抗蝕能力，增加對基材的保護能力。等效電路 (equivalent circuit) 常用於 EIS 圖譜的解析，以獲得更進一步對各界面電化學反應之貢獻。圖 3 為在鍍膜系統中常被使用之等效電路， Q 為 CPE (constant phase element) 用來描述偏離理想電容行為的程度，與電極表面的非均質性有關，以 admittance Y 型式可表示成 $Y = Y_0 (j\omega)^n$ ， n 為指數修正項， $n=0$ 代表其為純電阻性質， $n=1$ 代表其為純電容性質。

圖 3(a) 中， R_s 為電解質阻抗、 R_{po} 為孔洞阻抗、 R_{ct} 為電荷轉移阻抗、 Q_c 為鍍膜之電容、 Q_{dl} 為電雙層之電容。對於植入 Cr 的鍍膜系統，則由圖 3(b) 之等效電路加以描述，對於佈植系統而言，假設 Q_1 為基材佈植區之電容、 R_1 為基材佈植區之電阻、 Q_2 為基材區之電容、 R_2 為基材區之電阻，因此兩區為同時暴露在電解質中，故採並聯 ($Q_2 R_2$) 與 ($Q_1 R_1$) 方式加以描述^[9]。但透過 EIS 圖譜之電路原理模擬得知，圖 3(a) 經由模擬結果可得到與圖 3(b) 相同之電路。

對於 CrN / steel 及 CrN / Cr / steel 透過電路模擬所得到的數據分別以表一及表二列之。圖 4(a) 及圖 4(b) 則分別為 CrN / steel 及 CrN / Cr / steel 在 12 及 120 小時腐蝕測試後之 Bode 圖及其等效電路模擬結果，經過 120 小時腐蝕測試之後在低頻部分所顯示出為基材的腐蝕界面行為，故隨時間增加低頻顯現的第二個時間常數 (time constant) 愈明顯。

圖 5 為 R_{ct} 隨時間變化的結果。CrN / steel 及 CrN / Cr / steel 的 R_{ct} 值都隨時間的增加而減少，但是 CrN/Cr/steel 都具有比 CrN/steel 更大之 R_{ct} 值，證明經由 Cr 佈植後的基材具有較佳的腐蝕阻抗。圖 6 為 R_{po} 隨時間變化的結果。CrN / Cr / steel 的 R_{po} 值隨時間的增加持續變小，顯示電解質持續穿透鍍膜之孔隙，鍍膜本身逐漸失去對基材的保護能力。CrN / steel 的 R_{po} 值也隨浸泡時間增加而減少，但時間到達 60 小時 R_{po} 忽然增加而達到一最大值，其後再隨時間的增加而減少，但其 R_{po} 值相對於 CrN / Cr / steel 60 小時後的 R_{po} 值仍明顯較高。CrN / steel R_{po}

值的增加代表鍍膜本身孔隙或缺陷對於腐蝕電解質的阻抗增加，可能是因為未植入 Cr 之基材隨時間增加受劇烈之腐蝕作用，產生大量腐蝕產物的堆積而填進鍍膜的孔隙或缺陷中，造成 R_{po} 值的增加，但隨浸漬時間的增加 R_{po} 值又繼續減少，從圖 5 所示當時時間的增加 R_{ct} 值仍持續減少，顯示基材仍持續遭受腐蝕，故產生的腐蝕產物為非穩定之腐蝕產物。

圖 7 為經過腐蝕測試後 CrN / steel 和 CrN / Cr / steel 試片的 SEM 照片與 Cr、Fe 的 x-ray mapping 圖。可知 CrN / steel 試片 (圖 7(a)) 經過腐蝕測試後 Cr 與 Fe 的 x-ray mapping 圖分佈得知，由於腐蝕產物填滿 CrN 鍍膜造成 CrN 鍍膜之崩裂，符合從 EIS 圖譜中分析所得 R_{po} 值先增加，然後由於腐蝕產物大量生成其體積膨脹進而破壞 CrN 膜的結構造成鍍膜之崩破，因此 R_{po} 再度下降。

Table.1 及 Table.2 中的 n_c 隨時間的變化而減少表示鍍膜的電容界面性質減弱，是因為更多的腐蝕溶液滲入鍍膜孔洞造成 CrN 鍍膜的導電度增加所致。

從 Cr 與 Fe 的 x-ray mapping (圖 7(b)) 得知 CrN / Cr / steel 試片經腐蝕測試後 CrN 鍍膜相較於 CrN / steel 並未有嚴重的腐蝕產物堆積，故 R_{po} 值並沒有增加趨勢。從以上的結果得知經由佈植 Cr 表面改質的鋼材，具備有較佳的腐蝕阻抗，而在未具備有 Cr 表面改質的基材由於大量的腐蝕產物堆積膨脹，造成 CrN 鍍膜的崩解。

4. 結論

採用 MEVVA 植入 Cr 作為表面改質的鍍膜系統 CrN / Cr / steel，在低 pH 值及高 Cl 離子的環境中呈現出比 CrN / steel 具有更佳的腐蝕阻抗，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。

在保護性的 CrN 鍍膜系統中以 MEVVA 在基材中植入 Cr 的效應，明顯反映在降低基材的腐蝕速率，Cr 佈植層將有效降低由於腐蝕活性物質持續穿透 CrN 鍍膜中的孔隙缺陷與基材接觸所造成基材腐

蝕，而明顯反映在腐蝕阻抗的增加上。

參考文獻

1. B. Navinsek, P. Panjan, and I. Milosev, *Surf. Coat. Technol.*, 116-119 (1999) pp.476-487.
2. 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) pp.460-465.
3. J. Creus, H. Idrissi, H. Mazille, F. Sanchette, and P. Jacquot, *Surf. Coat. Technol.*, 107 (1998) pp.183-190.
4. 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) pp.1-8.
5. Y. Li, T. Zhang, and X. Wang, *Surf. Coat. Technol.*, 128-129 (2000) pp.205-208.
6. T. Zhang, Y. Wu, Z. Zhao, and Z. Deng, *Surf. Coat. Technol.*, 131 (2000) pp.326-329.
7. K. L. Chang, S. Han, J. H. Lin, J. W. Hsu, and H. C. Shih, *Surf. Coat. Technol.*, 172 (2003) pp.72-78.
8. U. S. Chen, J. H. Lin, W. J. Hsieh, P. S. Shih, K. W. Weng, D. Y. Wang, Y. S. Chang, and H. C. Shih, *J. Vac. Sci. Technol.*, B21(3) (2003) pp.1129-1133.
9. A. J. Morales and J. C. Galvan, *J. Appl. Electrochem.*, 27 (1997) pp.550-557.】

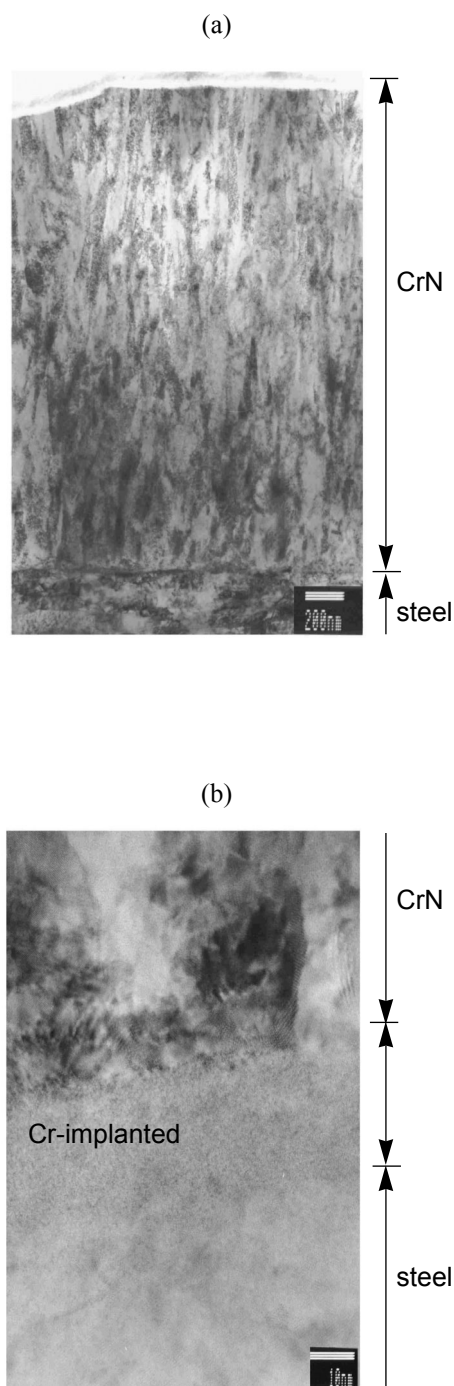


圖 1. (a) CrN / steel 和 (b) CrN / Cr / steel 試片的 TEM 圖

Fig.1 TEM micrograph of (a) CrN / steel and (b) CrN / Cr / steel.

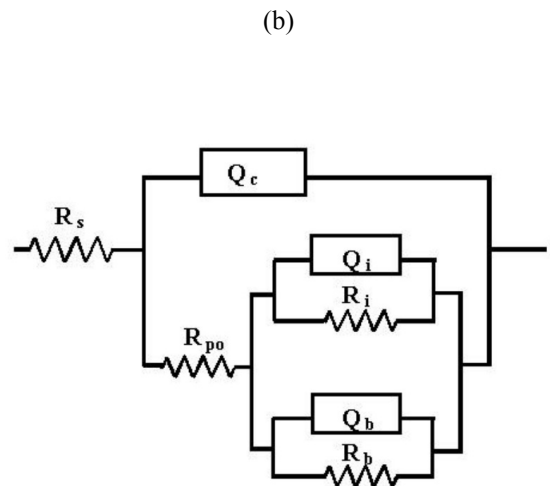
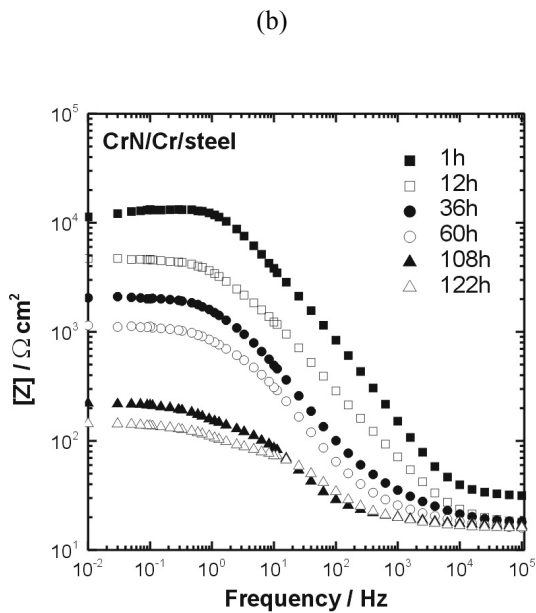
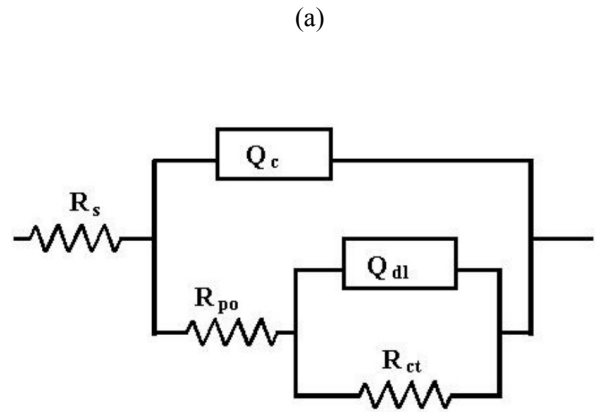
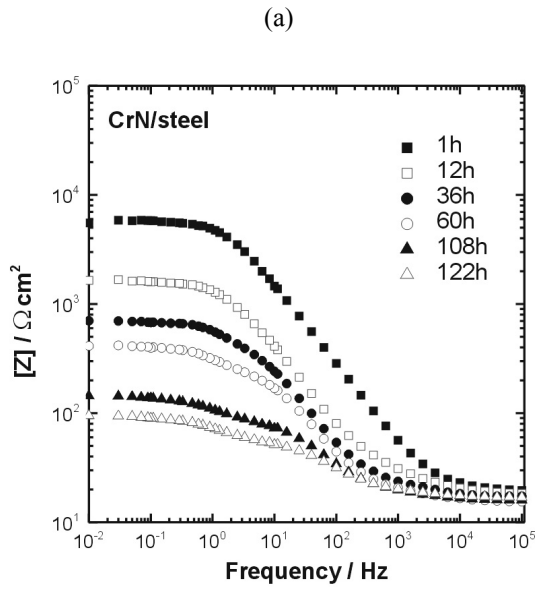


圖2. (a) CrN / steel 和 (b) CrN / Cr / steel 在 0.1N HCl 中隨時間變化的Bode圖

Fig.2 Bode plots as a function of immersion time in a 0.1N HCl solution of (a) CrN / steel and (b) CrN / Cr / steel.

圖3. (a) CrN / steel (b) CrN / Cr / steel 的等效電路示意圖

Fig.3 Equivalent circuit modeling of (a) CrN / steel and (b) CrN / Cr / steel.

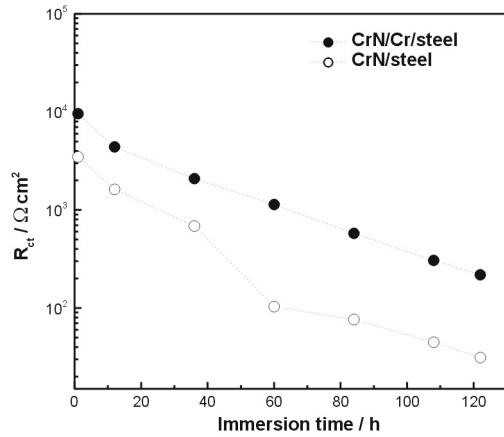
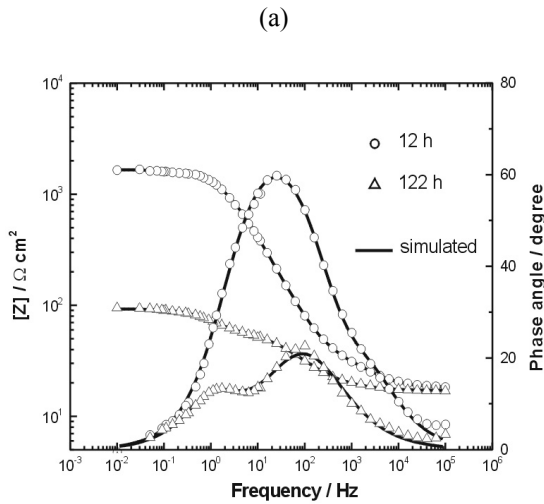


圖 5. 在 0.1N HCl 中 CrN / steel 及 CrN / Cr / steel 試片 R_{ct} 值隨時間變化的關係

Fig.5 Variation of R_{ct} the CrN / steel and CrN / Cr / steel assemblies in 0.1N HCl.

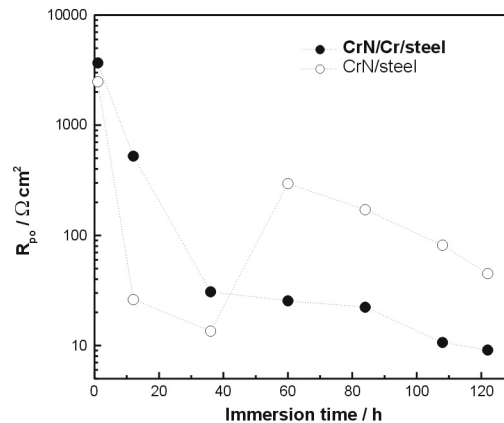
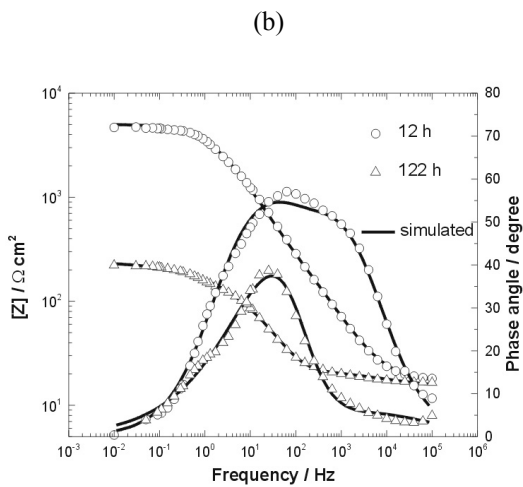


圖 4. (a) CrN / steel (b) CrN / Cr / steel 的 Bode plot 及模擬結果的比較。

Fig.4 Comparison of the simulated and measured as a function of immersion time in a 0.1N HCl solution of (a) CrN / steel and (b) CrN / Cr / steel.

圖 6. 在 0.1N HCl 中 CrN / steel 及 CrN / Cr / steel 試片 R_{po} 值隨時間變化的關係

Fig.6 Variation of R_{po} the CrN / steel and CrN / Cr / steel assemblies in 0.1N HCl.

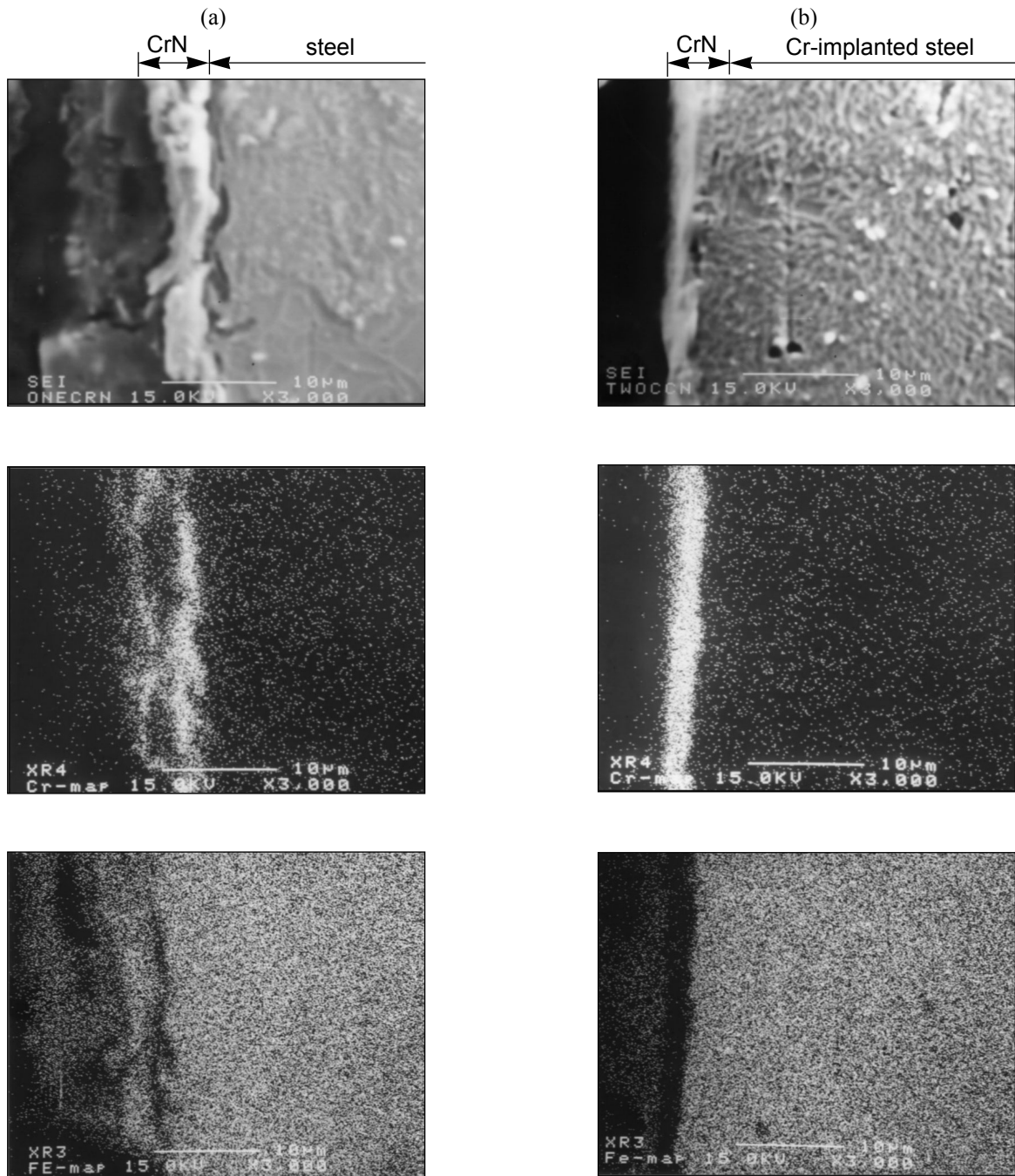


圖7. (a) CrN / steel 和 (b) CrN / Cr / steel 試片在腐蝕測試後的 SEM 圖及 Cr 和 Fe 的 x-ray mappings

Fig.7. SEM micrograph and its x-ray mappings of Cr and Fe for specimen: (a) CrN / steel, and (b) CrN / Cr / steel.

表1. 從等效電路中獲得的CrN / steel 試片電化學參數

Table1 Electrochemical parameters derived from the equivalent circuit of the CrN / steel assembly

Time (h)	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{po} ($\Omega \text{ cm}^2$)	Q_c (F cm^{-2})	n_c	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	Q_{dl} (F cm^{-2})	n_{dl}
1	21.5775	3680.25	8.12×10^{-6}	0.84	9609.25	0.54×10^{-6}	0.99
12	16.8315	484.05	4.05×10^{-5}	0.74	4550	2.94×10^{-5}	0.71
36	30.625	30.695	6.47×10^{-5}	0.75	2086	7.00×10^{-5}	0.79
60	16.58125	25.4275	2.36×10^{-4}	0.69	1134.525	2.80×10^{-5}	0.93
108	14.81725	10.63125	1.28×10^{-3}	0.57	305.55	8.27×10^{-5}	0.96
122	14.60725	9.11925	2.06×10^{-3}	0.46	218.225	1.28×10^{-4}	0.96

表2. 從等效電路中獲得的CrN / Cr / steel 試片電化學參數

Table2 Electrochemical parameters derived from the equivalent circuit of the CrN/Cr/steel assembly

Time (h)	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{po} ($\Omega \text{ cm}^2$)	Q_c (F cm^{-2})	n_c	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	Q_{dl} (F cm^{-2})	n_{dl}
1	19.4075	2474.5	3.29×10^{-5}	0.80	3482.5	6.76×10^{-6}	0.98
12	18.2175	26.075	5.79×10^{-5}	0.79	1623.65	8.16×10^{-5}	0.82
36	16.72125	13.5345	2.70×10^{-4}	0.69	685.3	4.88×10^{-5}	0.89
60	16.226	295.05	3.29×10^{-4}	0.76	103.7925	3.63×10^{-3}	0.91
108	16.17525	81.445	7.09×10^{-4}	0.70	44.7825	9.84×10^{-3}	0.87
122	16.996	45.01	9.99×10^{-4}	0.68	31.185	1.28×10^{-2}	0.85