

高熵合金氮化物薄膜被覆於超硬刀具表面製程之微結構與切削性研究

張子欽 宋襄欣 林奕辰 陳威吉

國立勤益科技大學機械工程學系

摘要

近年來，由於 3C 產品如印刷電路板等，為避免產品上的精密電路遭受污染，因此無法於產品加工時添加切削液降低刀工具及工件溫度，導致在高速切削、重切削及工件溫度攀昇極快的加工環境下，易產生高溫而致使刀工具加速磨耗，降低其使用壽命，因而提高生產成本。為因應上述高速加工所衍生之高溫加工環境，因此利用射頻磁控濺鍍系統，首先於碳化鎢刀具及矽晶片基材上，沈積被覆高熵合金鍍膜，其鍍膜厚度以射頻磁控濺鍍系統控制在 1-2 μm 之間以研究 TiVCrZrAlN 高熵合金氮化物鍍膜在碳化鎢基材上的附著性、耐磨耗性，並探討薄膜微結構、以其製程條件分析 TiVCrZrAlN 高熵合金薄膜對碳化物刀具的附著性與熱穩定性，從 SEM 表面形貌觀察發現隨著氮氫百分比增加促使整個薄膜緻密性變好。使用高速主軸，在無潤滑切削環境下以動態方式實際機械加工熱作模具鋼 SKD11 材料，由 OM 與 SEM 顯微鏡的觀察下可看出 TiVCrZrAl 氮化物薄膜的刀具進行高轉速與高進給的切削條件下切削阻力比未披覆薄膜的小，切屑表面情況也較為平順刀具壽命因此而延長。

關鍵詞：高熵合金、熱穩定性、微結構、機械性質、無潤滑切削

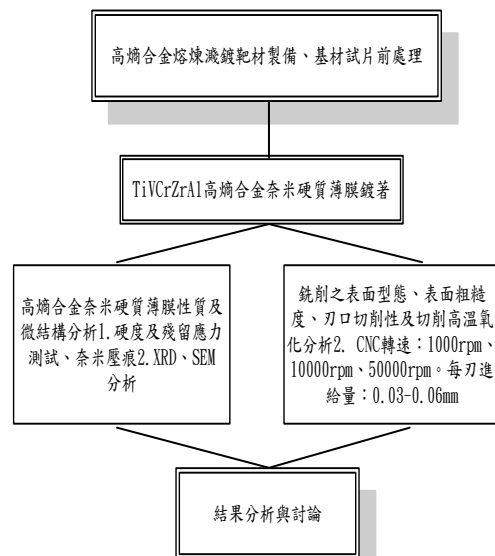
1. 前言

就刀工具的應用而言，由於工業上加工環境高精密度、高速率、高壽命及低成本的使用要求下，使得刀工具的性能及壽命要求日益提高；為此各類鍍膜不斷被研究開發出現，以解決現今業界所面臨的諸多困擾，高熵合金(High-Entropy Alloys)是一嶄新的合金設計理念，以多元主成份取代傳統上使用單一主成份的合金設計觀念，由已往研究中發現高熵合金在晶體結構及各種性質上，和傳統合金有極大的差異，包括：(1)易產生無序的非晶質相及奈米析出物；(2)良好的熱穩定性；(3)極高的硬度；(4)優越之耐腐蝕性。因此在材料應用上具有很大的潛力，相當適合用於市場需求龐大的傳統產業、3C 電子產業的模具與高速切削刀工具上。

2. 實驗方法與步驟

本實驗是利用物理氣相沈積技術中的 RF 磁控濺射系統，固定一組參數，沈積多元高熵合金鍍膜於碳化鎢(cWC-K30)基材上，本實驗使用的靶材為真空電弧熔煉爐熔煉之合金，製成二吋圓形靶材，其厚度 6 mm，作為射頻磁控濺鍍系統

(Magnetron Sputtering System)使用，其靶材將以 X 光繞射儀鑑定結構後，再與濺鍍後薄膜作比對分析。分析 TiVCrZrAlN 薄膜之物理及化學性質並探討機械性質、熱氧化行為與微結構之關係，深入探討其合金薄膜的特性，再分別以反應沉積氮化物和氧化物薄膜，進而在氫氣、氧氣及空氣氣氛下做後熱處理，了解其薄膜隨溫度之物理及化學性質與微結構變化。實驗流程圖如下：



圖一、實驗流程圖

2.1 靶材製備

本實驗採用等莫耳之 Ti、V、Cr、Al、Zr 五種元素來配置五元 TiVCrZrAl 高熵合金，各種元素均是使用純度 99 % 以上顆粒狀原料進行電弧熔煉，先將配好的元素原料置於水冷銅模上，蓋上爐子的上蓋，抽取真空至 0.01 atm，而後充入純氫氣至 0.2 atm，為確保合金不會大量氧化，再重複抽氣充氣過程三次後方進行熔煉，熔煉電流為 500 安培。熔解均勻後且待其冷卻後將合金塊翻面再行熔煉。如此反覆熔煉五次以上，以確保所有合金元素皆已均勻混煉，最後在水冷銅模上進行冷卻，最後再研磨加工成直徑兩英吋靶材。

2.2 TiVCrZrAlN 硬質薄膜鍍著

實驗係利用 TiVCrZrAl 金屬靶材以射頻磁控反應濺鍍沉積 TiVCrZrAlN 氮化物薄膜於矽基材，製膜前，首先靶材清潔，以射頻功率 100W 在 2.5mtorr 工作壓力下預鍍十分鐘，去除靶材表面氧

化物，其 TiVCrZrAlN 氮化物薄膜實驗參數為固定功率 150W、工作壓力 5mtorr、工作距離 9cm 下，改變不同氮氫百分比進行濺鍍，百分比分別為 0%、9.1%、16.7%、50%。

2.3 TiVCrZrAlN 硬質薄膜分析

對 TiVCrZrAlN 氮化物薄膜分析，主要利用原子力顯微鏡(AFM)量測其表面粗糙度，場發射掃描式電子顯微鏡 (FE-SEM) 觀察薄膜表面 (Plane-view) 和橫截面 (Cross-section) 之形貌與膜厚量測，X 光繞射儀 (XRD) 分析微區結構與晶體結構。

2.4 TiVCrZrAlN 硬質薄膜鍍著刀具切削

本實驗係利用 TiVCrZrAl 金屬靶材以射頻磁控反應濺鍍沉積 TiVCrZrAl 氮化物薄膜於碳化鎢 (cWC-K30) 刀具基材上，首先將刀具以丙酮、酒精、純水各別於超音波震盪器清潔，再對靶材清潔，以射頻功率 100W 在 2.5mtorr 工作壓力下預鍍十分鐘，去除靶材表面氧化物，再置入刀具於腔體中，用 TiVCrZrAl 預鍍底膜 30 分鐘增強其附著性並採用 TiVCrZrAl 氮化物薄膜之最佳實驗參數固定功率 150W、工作壓力 5mtorr、工作距離 9cm、氮氫百分比 50% 加熱溫度 300 度 C 沉積時間 90 分鐘，濺鍍於刀具上，再將刀具裝上高速主軸以動態方式實際機械加工 SKD11 模具鋼觀察 TiVCrZrAl 硬質薄膜在輕重切削、高轉速(N=50000rpm)及高進給率(F=1000~5000) 下鍍層本身之劣化。

表一 切削參數表

切削參數表	
轉速	1000rpm, 10000rpm, 30000rpm, 50000rpm
進給率	100mm/rev, 1000mm/rev, 3000mm/rev, 5000mm/rev
進刀深度	0.03mm

3. 結果與討論

3.1 薄膜表面形貌、沉積速率及粗糙度探討

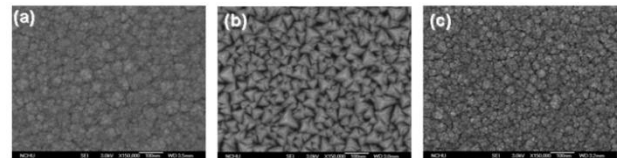
圖二為在不同氮氫百分比之 TiVCrZrAl 氮化物薄膜表面分析，在 0% 表面狀態顯示表面晶粒叢聚與晶界線較為不明確，可能為吸附原子具有足夠亂度而彼此相互抑制及擴散能量較弱所致，使得整體鍍膜表面為連續緻密之薄膜，無晶界與縫道出現；氮氫百分比提高，表面出現明顯晶界與縫道，9.1% 形貌有很明顯類似三角錐狀晶粒叢聚，當往更高比例提升，由在比例 50% 觀察得知表面形貌由原本類似三角錐狀晶粒叢聚轉變為較不具尖銳的形態，同時，薄膜表面之叢聚現象越少。

圖三為不同氮氫百分比之試片橫截面形貌，從

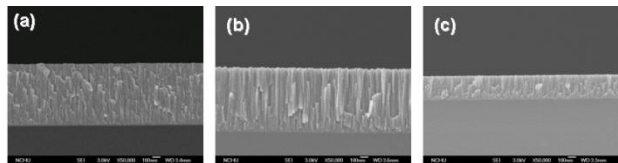
其橫截面形貌觀察全為柱狀晶結構，且形貌有明顯變化，當比例由 0% 至 9% 之間，柱狀晶晶界與裂縫明顯出現，在 9% 上端出現尖狀形態，在橫截面觀查結果與表面形貌分析結果一致，而在 50% 橫截面柱狀晶形態則較為鈍化。

從圖四薄膜沉積速率對不同氮氫百分比作圖分析，發現膜厚隨氮流量增加而減少，PengtN GaN[1] 等人對這現象提出兩個原因，一為因在靶材表面形成氮化層導致於濺鍍率下降，再者，在維持總壓力下，氫離子含量隨氮增加而減少，造成高熵合金原子從靶材濺射量減少，使得腔內電漿密度降低，造成沉積速率下降。

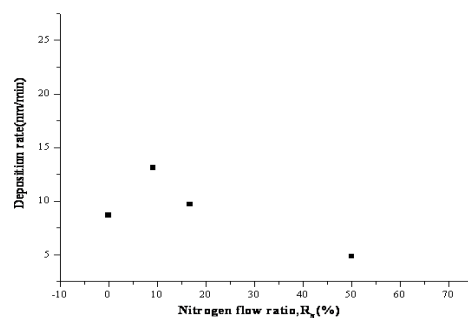
但從 0% 至 9% 之沉積速率發現卻與一般文獻探討不同，影響沉積速率變化決定於結構成長過程之應力能與表面自由能調整[2]，在於低氮氫氣下沉積速率快，且缺氮的條件下，其所呈現晶體結構缺陷多而行生具有較高應力，薄膜成長以較低應力、高表面自由能方式成長，因此，0% 至 9% 之沉積速率變得比較高。



圖二、不同氮氫百分比之 TiVCrZrAl 氮化物薄膜表面形貌分析(a)0%,(b)9%,(c)50%。



圖三、不同氮氫百分比之 TiVCrZrAlN 氮化物薄膜橫截面形貌分析(a)0%,(b)9%,(c)50%。



圖四、不同氮氫百分比之 TiVCrZrAlN 氮化物薄膜沉積速率分析。

3.2 薄膜結晶結構探討

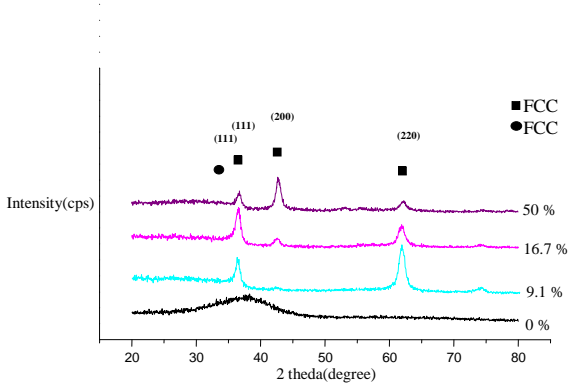
所有試片的結晶結構由 X 光繞射分析儀以低掠角繞射方式進行分析，如圖五所示，其有通氣之試片繞射結果得知薄膜具結晶性，文獻中証實氮化物薄膜在反應式濺鍍下有非常高的生成熱，有助於

其結晶生成[3]；因此，更了解到讓濺鍍所沉積薄膜具結晶性的驅動力有二，除了濺鍍沉積轟擊能外，另外氮化物的生成熱也扮演重要角色，透過金屬與氮有很強的鍵結，而釋放高的生成熱來促進其結晶。

薄膜繞射峰的2θ位置經由JCPDS Card比對得知其結構除了0%外，均為面心立方體所組成，並無其他相出現，當氮氫百分比0%時，整個薄膜結晶結構為具有明顯寬幅度繞射圖，在不添加氮的條件，此高熵合金系統濺鍍結果具有非晶結構，隨著氮含量提升9.1%以上之結構只有晶格常數4.24Å之面心立方體結構出現。

從9.1%至50%之XRD結果知道薄膜結晶的優選方向(Preferred Orientation)由(111)轉變為(200)，影響優選方向結構變化決定於應力能與表面自由能，因為堆疊成長具低表面自由能量之(200)須有足夠能量下去堆疊成長，就以本系統FCC B1-NaCl之(200)原子堆疊平面密度為2.83 atom/□，大於(111)之平面密度2.31 atom/□，但(200)具低表面能量下，其應力能大於(111)，造成此優選方向結構變化現象之原因乃在於低氮氫氣下沉積速率快，且缺氮的條件下，其所呈現晶體結構缺陷多而衍生具有較高應力，薄膜成長以(111)為主要優選方向結構，當有足夠氮去結合成較低晶體結構缺陷及低沉積速率下，薄膜結構則轉換為(200)；再者，低氮氫百分比下的濺鍍靶材原子與電漿中的氮氣離子具較佳動能轉換，有助於成膜過程中吸附原子在其表面遷移，使得低氮氫氣下的薄膜結構之織構性變好，文獻中也提出類似的論述[4,5,6]。

從另一觀點來看，在高氮流量之XRD的結果可發現，整體繞射峰峰值趨於相近，同時，(200)優選方向的半高寬值(Full Width-Half Maximum, FWHM)也變大，這表示薄膜開始往各方向生長，朝優選方向生長的趨勢變弱，使得薄膜結構有序性變差，此結果更加說明高氮氫百分比下之吸附原子的表面遷移能力與晶粒聚結變弱。



圖五、不同氮氫百分比之TiVCrZrAl氮化物薄膜結晶結構分析。

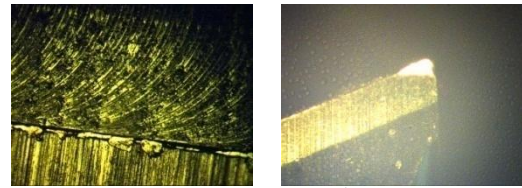
3.3 刀具鍍層磨耗與切削性分析

將TiVCrZrAl鍍膜披覆於cWC-k30碳化鎢刀

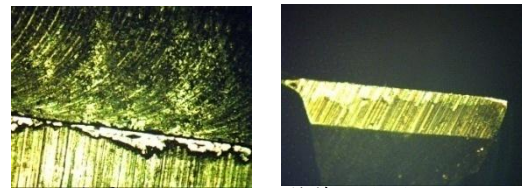
具進行動態切削，將未鍍膜的刀具與披覆鍍膜的刀具作切削並利用SEM觀察比對兩者在相同參數下的鍍層磨耗與刀具本身磨耗，再觀察切屑上的皺褶來判斷切削阻力[7]，使用OM光學顯微鏡觀察SKD11被切削的工件表面與粗糙度。從圖六與圖七中比對發現在低轉速與低進給的情況下切削，未披覆薄膜之刀具磨耗遠比披覆過的磨耗來的嚴重。

由圖八光學顯微鏡拍攝刀具磨耗並做比對後，轉速越高進給越快之刀具所產生的磨耗比未披覆TiVCrZrAl薄膜的刀具小，觀察B發現未披覆TiVCrZrAl薄膜的刀具在同樣的切削參數下刀具產生嚴重的凹陷磨耗。

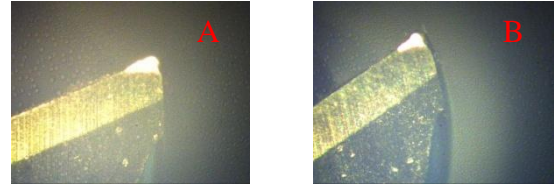
圖九為本實驗將刀具披覆TiVCrZrAl薄膜所拍攝在各種倍率下薄膜之附著情況，藉以判斷鍍層劣化之基準。



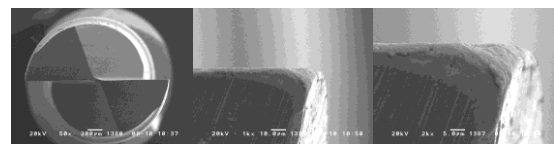
圖六、未披覆TiVCrZrAl硬質薄膜在轉速1000rpm進給100mm/rev工件的表面情況與刀具的磨耗。



圖七、披覆TiVCrZrAl硬質薄膜在轉速1000rpm進給100mm/rev工件的表面情況與刀具鍍層磨耗



圖八、A為披覆鍍膜刀具，B沒有披覆鍍膜刀具轉速50000轉進給5000rev/min的切削條件進行切削的刀具、鍍層磨耗。

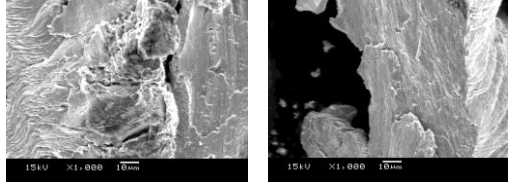


圖九、SEM顯微鏡拍攝披覆鍍膜附著於刀具表面情況。

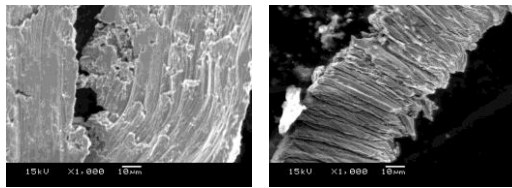
在SEM顯微鏡觀察披覆刀具所切削的切屑用以觀察切削阻力，以每單位10um計算有多少摺摺用來比較判斷切削阻力，皺褶數越多，表示切削阻力愈大。

SKD11材料相當硬，若切削液不足、或轉速太高、太低，都會導致崩裂由圖十到圖十二可以發

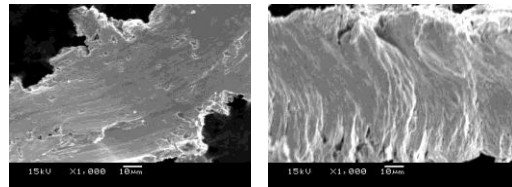
現在不同轉速與進給下，會發生切屑與刀口發生劇烈摩擦之現象，所以因高壓力及摩擦使切削溫度急增，切削和刀口面發生焊接作用，結果附著於刀口的薄膜因切屑剪斷而破壞，並導致切屑有加工硬化之現象，使得切屑變的更粗糙，圖十一可以很明顯的發現皺折相當的多顯示切削阻力相當大，對於刀具壽命的使用上相當的短。



圖十、轉速 1000rpm 進給 100rev/min 切屑圖



圖十一、轉速 10000rpm 進給 1000rev/min 切屑圖



圖十二、轉速 50000rpm 進給 5000rev/min 切屑圖

四、結論

本研究以射頻磁控濺鍍製備高熵合金 TiVCrZrAl 氮化物薄膜，嘗試以不同氮氫百分比進行實驗，探討不同氮流率對薄膜結構及性質之影響，可獲得以下幾點結論：

1. 從 SEM 表面形貌觀察發現隨著氮氫百分比增加，出現許多三角錐狀晶粒叢聚及縫道，橫截面形貌有明顯晶界之柱狀晶組成，且提升氮氫百分比過程，其三角錐狀晶粒叢聚、柱狀晶逐漸變大與柱狀晶晶界、縫道逐漸變少，氮含量增加促使整個薄膜緻密性變好。
2. 整體氮化物薄膜表面相當平整，氮氫百分比 9.1% 的表面粗糙度是最大的，主要原因為在氮含量不足能讓薄膜合成穩定結構體，其成長勢必往最容易原子堆疊之晶格晶格方向，造成粗糙度變大。
3. 由 XDR 結果觀察得知，為達 TiVCrZrAl 高熵合金氮化物薄膜在不同濺鍍參數之最低態成長，薄膜優選方向由(111)轉變為(200)，隨著氮含量提升 9.1% 以上之結構只有晶格常數 4.24Å 之面心立方體結構出現。
4. CWC-k30 碳化鎢刀具經過 TiVCrZrAl 氮化物薄膜濺鍍沉積於刀具，實際動力切削於無潤滑明顯由 OM 與 SEM 顯微鏡的觀察下可看出 TiVCrZrAl 氮化物薄膜的刀具進行高轉速與高進給的切削條件下切削阻力比未披覆薄膜的小，切屑表面情況也較

為平順刀具壽命因此而延長。

5. 皺褶數越多，表示切削阻力愈大，因為排屑不銳利，造成拉扯，故切削呈片狀或不規則狀，故藉由 SEM 觀察未披覆 TiVCrZrAl 高熵合金氮化物薄膜的刀具所切削之切屑皆有上述現象，顯然切削性比有披覆 TiVCrZrAl 高熵合金氮化物薄膜的刀具差。

致謝

本計畫呈國科會計 97-2622-E-167-004-CC3 部分經費支助，特此感謝。

五、參考文獻

1. T. Kimuer and T. Goto, The 2nd International Conference on Technological Advances of Thin Films and Surface Coatings & The 1st International Conference on Nanotechnology, Meritus Mandarin, Singapore (2004).
2. J. Pelleg, L. Z. Zevin, S. Lungo, N. Croitoru, Thin Solid Films 197(1991)117.
3. Aita CR, J. Vac. Sci. Technol, A11 1540-1547 (1993).
4. S. Venkataraj, O. Kappertz, H. Weis, R. Drese, R. Jayavel, and M. Wuttig, J. Appl. Phys., 92 (2002) 3599-3607.
5. H. Cheng, Y. Sun, and P. Hing, Thin Solid Films, 434 (2003) 112-120.
6. F. Engelmark, G. Fucntes, I. V. Katardjiev, A. Harsta, U. Smith, and S. Berg, J. Vac. Sci. Technol, A18 (2000) 1609-1612.
7. 切削刀具學- 洪良德 2008 年 08 月 08 日