

# AISI 4340 合金鋼電弧披覆 Ti-Al-N 薄膜之磨耗行為研究

## Study on wear behavior of AISI 4340 alloy steel arc-coated Ti-Al-N films

\*林孟儒<sup>1</sup> 賴岱暉<sup>1</sup> 許正勳<sup>2</sup> 歐俊峰<sup>3</sup>

<sup>1</sup>大同大學材料工程學系 研究生 <sup>2</sup>大同大學材料工程學系 教授

<sup>3</sup>大同大學材料工程學系 專題生

### 摘要

AISI 4340 鋼為工業上常用之鎳鉻鉬合金鋼，其淬火硬化能佳及耐熱性佳，目前已普遍應用於螺絲、齒輪及軸承等零組件，然而若能更強化表面耐磨特性，則可擴展其應用範疇。因此本研究使用 AISI 4340 當作基材，利用陰極電弧沉積技術分別披覆 TiN、TiAlN 單層膜及 TiN/TiAlN 多層膜於其上，期望能改善 AISI 4340 之耐磨耗性。

本研究利用 SEM、XRD 及 TEM 確認 Ti-Al-N 各膜層之形態及結構，並且利用奈米壓痕試驗、殘留應力量測及 Ball-on-disc 磨耗試驗來探討各膜層的磨耗行為。結果顯示 TiAlN 為單一 FCC 結構的相；在三種鍍膜中以 TiN/TiAlN 多層膜的粗度最小(Ra 值=0.1 $\mu$ m)、有適當的殘留壓應力(-5.68GPa)、附著性最佳(HF1)、膜層硬度最高(36.5 GPa)及楊氏係數最大(461 GPa)，因此 AISI 4340 經 TiN/TiAlN 多層膜披覆後，其摩擦係數可由 0.809 降低至 0.455。

關鍵字：AISI 4340、陰極電弧沉積，TiN/TiAlN 多層膜，摩擦係數

### Abstract

It is well-known that AISI 4340 steel belongs to a kind of Ni-Cr-Mo alloy steels. Because of its good quench hardenability and thermal resistance, AISI 4340 steel has been widely applied in screws, gears and bearing parts in recent years. However, if there is more wear characteristics to be obtained, the material will be expanded its application. This study used AISI 4340 steel as the substrate, and then adopted cathodic arc deposition method to deposit the TiN, TiAlN single-layered, and TiN/TiAlN multi-layered coatings on AISI 4340 steel for estimating the feasibility of increasing its using-life.

In this study, SEM, XRD and TEM were used to confirm the morphology and structure of Ti-Al-N coatings. And the nano-indenter test, residual stress calculation and wear test were all performed to investigate the properties of Ti-Al-N coatings. The results showed that, TiAlN coating was a single phase of FCC structure. Among the three coatings, TiN / TiAlN multi-layered coatings possessed minimum roughness (Ra value = 0.1 $\mu$ m), appropriate residual stress (-5.68GPa), the best adhesion (HF1), the highest film hardness (36.5 GPa), and Young's modulus maximum (461 GPa). As a result, AISI 4340 coated the TiN / TiAlN multi-layer could reduce, its friction coefficient from 0.809 to 0.455.

**Key words:** AISI 4340, Cathodic arc deposition, TiN/TiAlN multi-layer, Friction coefficient

### 1.前言

AISI 4340 鋼為工業上常用之鎳鉻鉬合金鋼，是一種高強度低合金鋼，目前已廣泛地被應用於螺絲、齒輪及軸承等零組件，因此其耐磨耗性格外的重要。

利用真空鍍膜技術在鐵基材料鍍上陶瓷硬膜即為表面改質的一種方式，主要功能在於增加其使用壽命。在陶瓷硬膜種類方面，近年來氮化物薄膜的研究與發展備受矚目，諸如氮化鈦(TiN)、氮化鈦鋁(TiAlN)、氮化鉻(CrN)、氮化鋯(ZrN)；其中以 TiN 的研究及應用最為廣泛，而且 TiN 膜層披覆於刀具及模具上已有良好的成果。此外，TiAlN 三元鍍膜亦有相關的研究報告顯示出具有不錯的硬度值(~38GPa)

本研究使用 AISI 4340 鎳鉻鉬合金鋼作為基材，利用陰極電弧沉積法披覆 TiN、TiAlN 及 TiN/TiAlN 多層膜來改善其表面性質，並探討各膜層對 AISI 4340 合金鋼之耐磨耗性之影響。

### 2.實驗方法

#### 2.1 材料來源

本實驗所使用之 AISI 4340 合金鋼是由天文貿易公司所購得，為直徑 33mm 之圓棒，成分比例列於 Table 1，符合文獻[1]所述之標準比例。為了符合實務應用之需求，先將棒材裁切成 5mm 厚薄片，再進行實務

**Table 1** Chemical compositions of AISI 4340 steel.

Element	Fe	C	Si	Mn	P
Wt%	Bal.	0.416	0.22	0.789	0.012
Element	S	Ni	Cr	Mo	
Wt%	0.02	1.921	0.766	0.196	

熱處理[1]，即以 850°C 鹽浴爐先進行固溶熱處理十分鐘，之後迅速取出油淬，再置於 600°C 空氣爐中進行回火一小時，再取出水淬，以得到工業上常用之高強度及韌性佳之 AISI 4340 結構用鋼。

## 2.2 CAD 鍍膜前處理

由於試片表面的清潔度與粗糙度會影響膜層與基材的附著性，所以將試片先經研磨、拋光後，置於丙酮溶液中以超音波震盪器清洗 15 分鐘去除表面油脂與雜質，之後取出迅速烘乾試片表面，確認試片表面乾淨後，再置入真空腔體內，進行 CAD 鍍膜處理。

## 2.3 CAD 鍍膜製程處理

利用低溫製程之 CAD 法沉積 Ti-Al-N 膜層於 AISI 4340 基材上，分別使用 Ti<sub>50%</sub>Al<sub>50%</sub> 靶與 Ti<sub>(99.5%)</sub> 靶，而為了減少微滴的生成及維持靶材穩定不致減弧，因而分別將 Ti 靶電流設定在 40A，而 Ti<sub>50%</sub>Al<sub>50%</sub> 靶電流設定在 30A(為了減少微滴的生成)；基座轉速為 4rpm，總沉積時間為 35mins，並且設計三種膜層(TiN 單層膜，TiAlN 單層膜，TiN/TiAlN 多層膜)形式來做探討。本實驗之製程參數詳列於 Table 2。

## 2.4 鍍膜分析

為避免基材特徵峰的產生而影響膜層的判定，故

**Table 2** CAD processing parameters of Ti-Al-N coatings in this study.

Parameter	value
Two target	Ti <sub>50%</sub> Al <sub>50%</sub> , Ti <sub>99.5%</sub>
Cathode current	30A , 40A
Reactive gas	N <sub>2</sub>
Working pressure	4Pa(3×10 <sup>-2</sup> Torr)
Ar <sup>+</sup> Bombardment	-700V/mins
Substrate bias	-100V
Substrate temperature	170~200°C
Rotation rate	4rpm
Target to substrate distance	150mm
Deposition time	35mins

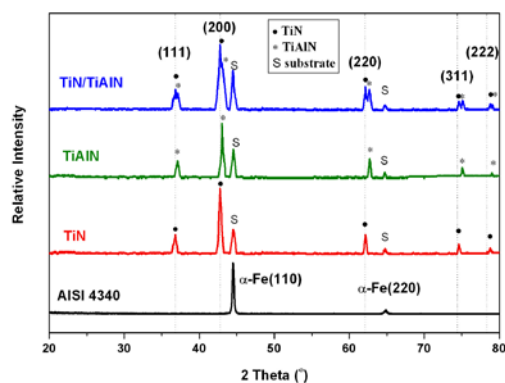
以低掠角入射方式對鍍膜層進行結構鑑定，掃描速率為 2°/min，掃描角度(2θ)為 20°~80°，入射角為 1°。再以 Rockwell-C 試驗機在試片表面作壓痕試驗，以 150 kg 之荷重進行測試，接著利用 SEM 觀察各膜層表面破裂型態，並對照標準規範[2]來判斷鍍層的附著性。表面粗度的量測使用日本製 Mitutuyo 表面量測設備，型號為 Surf test SV-400 的表面粗度儀，測定鍍膜後各組試片之表面粗度值。探針移動速度(Drive speed)為 0.5 mm/s，量測距離為 8 mm，每組試片量測五次取平均值。使用德國製萬能微奈米機械性質試驗機，型號為 UNAT-M，磨耗設備為 Ball-on-disc，對磨材為碳化鎢(WC)，施以 5N 荷重，磨耗距離為 500 m，總磨耗時間為 3000 sec，由試驗結果可獲得摩擦係數。

## 3. 結果與討論

### 3.1 XRD 膜層結構分析

由 Fig. 1 可以看到，基材的峰值均為肥粒鐵之特性峰，分析結果與文獻[3]指出的相符合，即為回火麻田散鐵結構，硬度值為 30 HRC。TiN 膜層分析出來的繞射角度與 JCPDS-ICDD 2003 查詢結果相符合；而 TiAlN 之繞射峰皆比 TiN 往右偏移，這是因為 Al 原子置換 Ti 原子，使得晶格常數變小，繞射角度往高角度偏移所致；TiN/TiAlN 多層膜在(111)與(200)結晶面可發現繞射峰較為寬廣，且在高角度之(200)、(311)及(222)結晶面都有出現雙峰的現象，由此可證實其為 TiN 與 TiAlN 共存的多層結構。

本研究乃採用 Ti<sub>50%</sub>-Al<sub>50%</sub> 之靶材，所以在 XRD 圖分析結果中並沒有發現 AlN 相之繞射峰。此外，根據文獻指出[4]，對於 TiAlN 膜層而言，若是 Al 在膜層中超過 60% 含量時會生成 AlN，晶體的結構會由原本 NaCl 的 FCC 結構變成 ZnS 的纖維鋅礦(wurtzite)結構，這對膜層的特性可能會有負面之影響。

**Fig. 1** XRD pattern of the substrate and coated specimens.

### 3.2 TEM 結構分析

當 TiAlN 以(200)為優選平面時，膜層結構可能會有 FCC 和 HCP 共存的相，但因 TiAlN 之 HCP 相的結晶繞射面強度很弱，很難由 XRD 繞射圖中觀察出來，為了更進一步確定 TiAlN 膜層的結構，因此本研究利用 TEM 之選區繞射來分析 TiAlN 膜層結構中是否有 HCP 相。

Fig. 2 為 TiAlN 膜層之 TEM 橫截面圖，圖中可觀察出膜層為柱狀晶結構，且可分為三層(以 I、II 及 III 來區分)，因此利用更高的倍率分別來分析 I、II 和 III 的結構。

Fig. 3 為 I 層之明視野(Bright-field)與選區繞射(Selected area diffraction, SAD)圖，可發現有白色的橫條，推測是因為滅弧所造成的不連續沉積所致。由 SAD 圖發現，其繞射環呈現暈開狀，並無明顯之繞射環，這表示此區的結構為非晶，或是晶粒太小所致，推測原因有二，第一是此層為 CAD 法最先沉積之層，即為純金屬之 Ti 與 Al 混合層，屬於無序排列；第二是剛開始沉積時，基材與腔體的溫度不夠高，使其無法結晶，因此呈現非晶。

Fig. 4 為 II 層之明視野與選區繞射圖，此層之選區繞射圖，開始有明顯的繞射環出現，雖然繞射環還有點寬廣，但是經由推算的結果，以及對照 JCPDS 卡中之 TiN 與 AlN 的平面間距，證實第一圈繞射環為 TiN 之(111)面、第二圈繞射環為 TiN 之(200)面、第三圈繞射環為 TiN 之(220)面及第四圈繞射環為 TiN 之(311)面，之後的繞射環比較不明顯，原因為此層為剛通入氮氣之漸進層，結晶性較差的關係。

Fig. 5 為 III 層之明視野與選區繞射圖，由圖中可看到其選區繞射圖之繞射環最為明顯，經由推算的結果，證實其符合 TiN 結晶面的平面間距((111)為 2.447Å、(200)為 2.119Å、(220)為 1.498Å、(311)為 1.278Å)，而非 AlN 結晶面的平面間距((100)為 2.705Å、(002)為 2.494Å、(101)為 2.378Å、(102)為 1.833Å)，故可佐證 XRD 分析出來的結果。

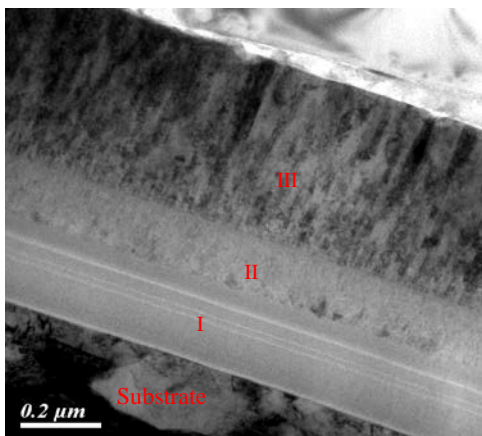


Fig. 2 TEM bright-field image of TiAlN film.

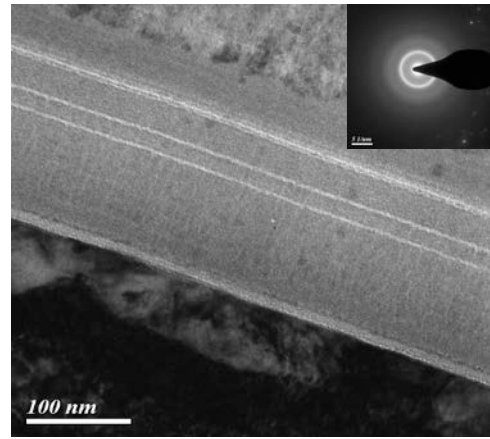


Fig. 3 TEM bright-field image and SAD of area I.

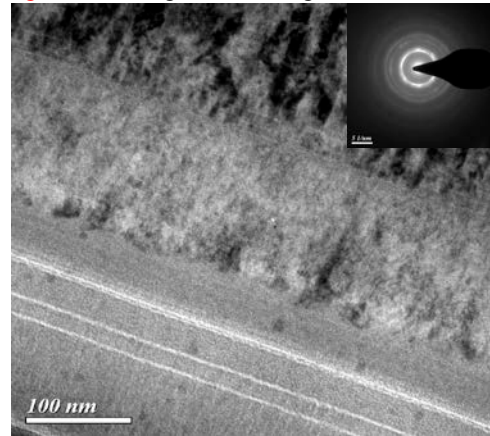


Fig. 4 TEM bright-field image and SAD of area II.

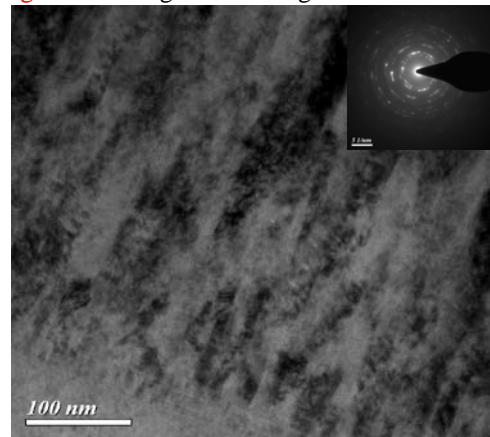


Fig. 5 TEM bright-field image and SAD of area III.

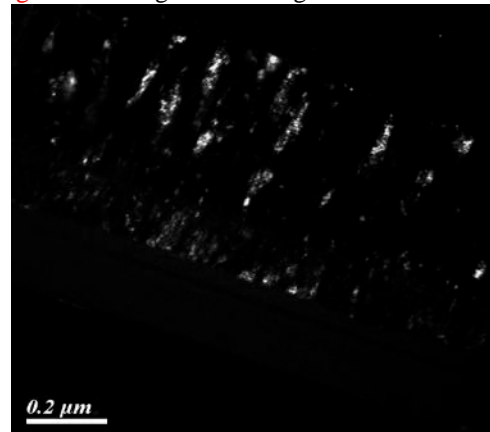


Fig. 6 TEM dark-field image of TiAlN film.



Fig. 6為對TiAlN之第一圈繞射環所作之暗視野圖，其中亮起來的區域表示某些晶格之(111)結晶面，可發現中介層並無亮點，表示其為非晶；而漸進層雖有亮點，不過亮度較暗，表示其結晶性較差；TiAlN層之結晶性相對較好。

### 3.3 膜層特性分析

#### 3.3.1 附著性檢測

在鍍膜附著性檢測方面，本實驗使用Rockwell-C壓痕試驗來觀察壓痕周圍的破壞形貌，並判定膜層與基材之間的附著強度品質(Adhesion Strength Quality, ASQ)。Fig. 7為HRC壓痕試驗後，再利用SEM觀察各試片薄膜剝落的型態，並對照規範後，評斷其附著性，結果列於Table 3。

由 Fig. 7 可發現三種膜層經過 HRC 壓痕測試後，壓痕周圍皆有輻射狀的裂紋，這是由於膜層的硬度與基材的硬度梯度相差太大所造成的現象；Fig. 7 (a)與 Fig. 7 (c)分別為 TiN 與 TiN/TiAlN 的壓痕形貌，可發現壓痕周圍並無裂縫與磨層剝落的現象，表示其附著性良好，因此將其歸類為 HF1 等級；Fig. 7 (b)為 TiAlN 的壓痕形貌，Fig. 7 (d)為較高倍率(300 倍)之 TiAlN 壓痕形貌，可發現壓痕周圍有些微的剝落，因此將其歸類於附著性較差的 HF3 等級。由分析結果顯示，三種膜層的附著性都屬於可接受的範圍。

#### 3.3.2 殘留應力檢測

根據文獻[5]指出，膜層的殘留應力與彈性係數值有關，且會影響膜層的附著性；殘留應力一般分為本質應力(Intrinsic stress)和熱應力(Thermal stress)，本質應力通常是沉積過程中帶有能量的粒子入射所造成的壓應力，或是晶格中的缺陷所造成的應力；而熱應力的來源則是在 PVD 過程中溫度上升，金屬基材與陶瓷

膜層的熱膨脹係數不同，在冷卻過程中，因熱漲冷縮所造成的應力，帶有一定的殘留應力程度通常可有效提升膜層的性质。CAD 鍍膜所產生的應力主要為壓應力，壓應力能抑制薄膜裂縫的生成，可有效防止薄膜破損，但壓應力太大則會影響膜層的附著性。

Table 3 為各膜層依公式[5]計算後所得的殘留應力值，其中負號表示為壓應力，可發現 TiAlN 之殘留壓應力最大，根據文獻指出[6]，偏壓-100V 時沉積之 TiAlN 膜層壓應力約為-5.6GPa，但是本研究計算出來的壓應力為-8.75GPa，此為導致膜層附著性較差的原因[7]。

#### 3.3.3 表面粗度檢測

利用表面粗度儀來量測各試片之粗糙度(Ra 值)，量測條件包括：探針移動速度為 0.5 mm/s，量測距離為 8 mm，每組試片量測五次取平均值，其數據列於 Table 3。由表中可發現利用 CAD 鍍膜試片 Ra 值皆比基材為大(0.10~0.29  $\mu\text{m}$  vs. 0.06  $\mu\text{m}$ )，其中 TiAlN 膜層 Ra 值(0.29  $\mu\text{m}$ )最大，其次是 TiN 膜層(0.21  $\mu\text{m}$ )，而 TiN/TiAlN 多層膜 Ra 值(0.10  $\mu\text{m}$ )則略大於基材。

#### 3.3.4 奈米壓痕檢測

本實驗使用Berkovich鑽石探針進行壓痕檢測，並取十點作平均，進而得到膜層的硬度與彈性係數值。壓痕荷重設定為50 mN，蒲松比(Poisson ratio)為0.3，壓痕深度為0.05~0.1  $\mu\text{m}$ ，為膜層厚度的十分之一，以避免因基材效應，而影響到所測之膜層硬度與彈性係數值。

Table 3 為所測得的數據，其中TiAlN之硬度值和彈性係數值與文獻[6]相近，且TiAlN膜層的硬度值與彈性係數值皆大於TiN膜層，這是因為TiAlN中的Al原子為取代Ti原子的位置，導致晶格扭曲，硬度上升；多層膜的硬度與彈性係數又較單層膜來的高，這是因

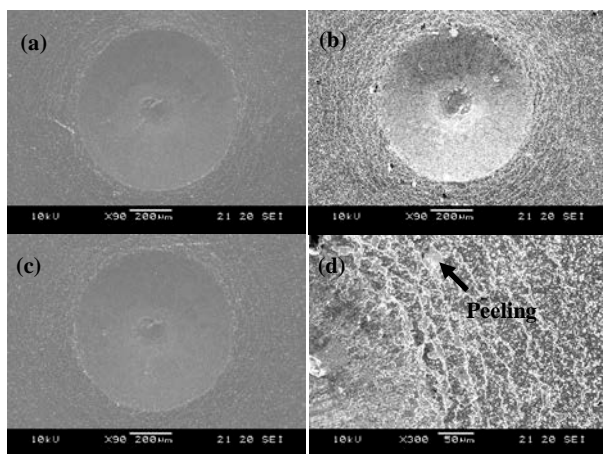


Fig. 7 Fracture morphology of the coated specimens by Rockwell-C adhesion test: (a) TiN, (b) TiAlN, (c) TiN/TiAlN, and (d) TiAlN at high magnification.

Table 3 Characteristics of the three coatings.

Specimen	TiN	TiAlN	TiN/TiAlN
ASQ	HF1	HF3	HF1
Residual stress(GPa)	-3.84	-8.75	-5.68
Ra ( $\mu\text{m}$ )	0.21	0.29	0.10
H(GPa)	19.02	29.58	36.47
E(GPa)	249.52	442.73	460.56
H/E	0.076	0.069	0.079

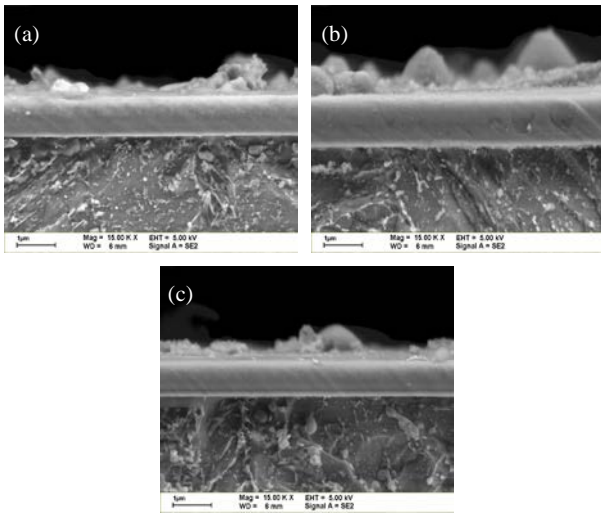


Fig. 8 Cross-sectional view of the coated specimens: (a) TiN, (b) TiAlN, and (c) TiN/TiAlN.

為多層膜的層間變化，使得晶粒無法繼續成長，而使膜層得到晶粒細化的效果，產生細晶強化，另一個原因為因多層膜的層間變化能夠阻止差排的移動，不易產生塑性變形，因此硬度增加[8]。

由文獻指出[9,10]，材料的耐磨耗性與 H/E 值有直接關係，當 H/E 值越高時，則耐磨耗性越佳，由 Table 3 可發現 H/E 值為 TiN/TiAlN>TiN>TiAlN。

### 3.4 膜層橫截面形貌觀察

為了判斷膜層厚度，故使用FE-SEM來觀察膜層橫截面。由Fig. 8(a)可以看出TiN厚度約為1.0 $\mu$ m，由Fig. 8 (b)可以看出TiAlN厚度約為1.2 $\mu$ m，由Fig. 8 (c)可以看出TiN/TiAlN厚度約為0.9 $\mu$ m。

### 3.5 磨耗試驗分析

影響鍍膜磨耗特性的因素有表面粗糙度、附著性、摩擦係數與硬度等，因此本研究以磨耗試驗來評估膜層的摩擦係數，實驗結果如 Fig. 9 所示。

由 Fig. 9 可發現基材 AISI 4340 與 TiAlN 膜層的摩擦係數最大，約為 0.8，在磨耗距離 100 公尺前，TiAlN 的曲線逐漸上升，不像基材從一開始就趨於定值，此為 TiAlN 膜層的附著性較差所造成的現象；TiN 膜層經 500 公尺的磨耗試驗後摩擦係數為 0.641，較基材與 TiAlN 來的低；其中以多層膜之摩擦係數最低為 0.455，此結果與其有最大的 H/E 值相符合，表示其最耐磨耗。

Fig. 10 為各試片經磨耗試驗後的表面形貌圖，Fig. 10 (a)為基材的表面形貌，可發現有許多因 WC 磨球摩擦後的刮痕；Fig. 10 (b)~(d)為有披覆膜層的表面形貌，其中可發現 TiAlN 單層膜因附著性較差，導致經 500 公尺磨耗試驗後膜層已經完全剝落；而 TiN 與

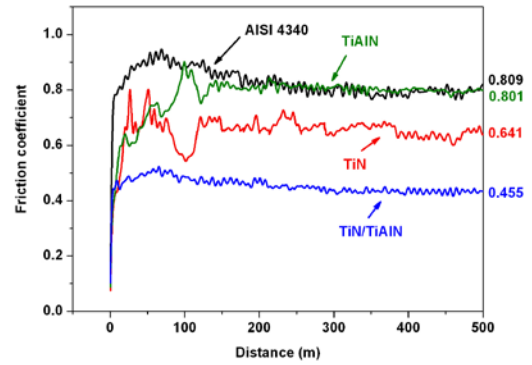


Fig. 9 Friction coefficient of substrate and the coated specimens.

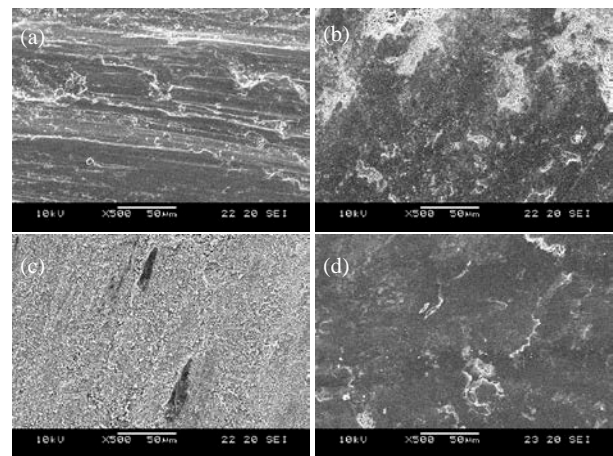


Fig. 10 Surface morphologies of substrate and the coated specimens after Ball-on-disk wear test: (a) AISI 4340, (b) TiN, (c) TiAlN, and (d) TiN/TiAlN.

TiN/TiAlN因為附著性較佳，所以膜層仍披覆於基材上，僅有少數刮痕的產生，其中又以TiN/TiAlN多層膜之刮痕最少。

## 4. 結論

1. 膜層硬度方面，TiAlN 由於 Al 原子取代 Ti 原子的位置，導致晶格扭曲，硬度增加；而多層膜 TiN/TiAlN 則由於膜層間的阻隔，使得晶粒無法成長，達到細晶強化的效果，所以硬度值最高，因此三種膜層硬度大小依序為 TiN/TiAlN(36.47 GPa)>TiAlN(29.58 GPa)>TiN(19.02 GPa)。
2. 膜層硬度方面，TiAlN 由於 Al 原子取代 Ti 原子的位置，導致晶格扭曲，硬度增加；而多層膜 TiN/TiAlN 則由於膜層間的阻隔，使得晶粒無法成長，達到細晶強化的效果，所以硬度值最高，因此三種膜層硬度大小依序為 TiN/TiAlN(36.47 GPa)>TiAlN(29.58 GPa)>TiN(19.02 GPa)。
3. 附著性方面，由於 TiAlN 的殘留壓應力過大

(-8.75 GPa)，導致膜層的附著性較差(HF3)；而 TiN 單層膜與 TiN/TiAlN 多層膜因為有 Ti 當中介層以及適當的殘留壓應力，所以附著性較佳 (HF1)。

4. 耐磨耗性方面，由於 TiAlN 的膜層附著性最差，其摩擦係數值與基材 AISI 4340 的摩擦係數值 (0.801 vs. 0.809) 差不多；TiN 則有較低的摩擦係數 (0.64)，另 TiN/TiAlN 多層膜因為其有最高之 H/E 值 (0.079)，所以測試後的摩擦係數值最小 (0.455)，表示其最耐磨耗。

wear-resistant nanostructured and glassy-metal coatings”, *Surf. Coat. Technol.* 177-178 (2004), pp.317-324.

- [10] A. Leyland, A. Matthews, “On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimized tribological behavior”, *Wear* 246(2000), pp.1-11.

## 參考文獻

- [1] “特殊鋼使用手冊”，天文貿易公司，pp.39-42。
- [2] W. Heinke, A. Leyland, A. Matthews, G. Berg, C. Friedrich and E. Broszeit, “Evaluation of PVD nitride coatings, using impact, scratch and Rockwell-C adhesion tests”, *Thin Solid Films*, Vol.270, 1995, pp. 431-438.
- [3] J. C. Díaz-Guillén, A. Campa-Castilla, S. I. Pérez-Aguilar, E. E. Granda-Gutiérrez, A. Garza-Gómez, J. Candelas-Ramírez, R. Méndez-Ménde, “Effect of duty cycle on surface properties of AISI 4340 using a pulsed plasma nitriding Process”, *Superficies y Vacío* 22(1) 1-4, marzo de( 2009).
- [4] T. Suzuki, D. Huang, Y. Ikuhara, “Microstructures and grain boundaries of (Ti,Al )N films”, *Surface and Coatings Technology*, 107 (1998), pp.41-47
- [5] B. Girault, P. Villain, E. Le Bourhis, P. Goudeau, P.-O. Renault, “X-ray diffraction analysis of the structure and residual stresses of W/Cu multilayers”, *Surf. Coat. Technol.*, 201, 2006, pp. 4372-4376.
- [6] K. Sato, N. Ichimiya, A. Kondo, Y. Tanaka, “Microstructure and mechanical properties of cathodic arc ion-plated (Al,Ti)N coatings”, *Surface and Coatings Technology*, 163-164 (2003), pp.135-143.
- [7] S. PalDey, S.C. Deevi, “Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti,Al)N: a review”, *Material Science and Engineering A*, 342 (2003), pp. 58-79.
- [8] Yin-Yu Chang, Da-Yung Wang, Chi-Yung Hung, “ Structural and mechanical properties of nanolayered TiAlN/CrN coatings synthesized by a cathodic arc deposition process”, *Surface and Coatings Technology*, 200 (2005), pp.1702-1708.
- [9] A. Leyland, A. Matthews, “Design criteria for