

# 4340 合金鋼利用 Cr-Cu-N 鍍膜改善耐蝕性之研究

## Improvement on corrosion resistance of AISI 4340 alloy steel via Cr-Cu-N coatings

許正勳<sup>1</sup> 彭俊豪<sup>1</sup> 洪鈞泰<sup>1</sup> 許春耀<sup>2</sup>  
C.H. Hsu, C.H. Peng, C.T Hung, C.Y. Hsu

<sup>1</sup>大同大學材料工程學系

<sup>2</sup>龍華科大機械工程學系

### 摘要

本研究使用陰極電弧沉積(Cathodic arc deposition, CAD)系統披覆不同 Cu 靶電流(30-75A)之 Cr-Cu-N 薄膜於 AISI 4340 低合金鋼上，然後分析各膜結構以及進行試片鍍膜前後之極化試驗與鹽霧試驗，以探討不同 Cu 靶電流披覆 Cr-Cu-N 薄膜對 AISI 4340 合金鋼腐蝕行為之影響。

實驗結果顯示：所獲得 Cr-Cu-N 鍍膜為摻雜 Cu(13.5-38.9 at.%)之 CrN 的 FCC 結構，當 Cu 靶電流設為 30A 所獲得表面粗度最小。在耐腐蝕功能方面，AISI 4340 合金鋼經各 Cr-Cu-N 鍍膜後相較於未鍍膜原材都有明顯的提升，其中又以 Cu 靶電流為 30A 之提升效果最佳。

**關鍵詞：** AISI 4340 合金鋼、Cr-Cu-N 鍍膜、表面粗度、耐腐蝕

### Abstract

In this study, the Cr-Cu-N coatings were deposited on AISI 4340 alloy steel using the different currents of copper target by cathodic arc deposition (CAD) system. The coating morphologies and properties such as roughness, chemical composition, and structure were all analyzed. Moreover, polarization tests and weathering tests were also performed for exploring the effect of Cu-target current on the corrosion behavior of the coated AISI 4340 steel.

The experiment results showed that the Cr-Cu-N thin films mainly was a FCC structure with the doping of 13.5-38.9 at.% Cu . When the current of copper target was set at 30A, the Cr-Cu-N film obtained had the smallest surface roughness (Ra value = 0.466  $\mu\text{m}$ ) among all coating conditions. Corrosion resistance of AISI 4340 steel could be improved via the Cr-Cu-N coatings in both 3.5 wt% and 5 wt% NaCl solutions. Particularly, the 30A coated specimen had the best corrosion resistance.

**Keywords:** AISI 4340 steel, Cr-Cu-N coating, Surface roughness, Corrosion resistance

### 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 (High Strength Low Alloy, HSLA) [1]，

AISI4340低合金鋼因具有優異強韌特性，故在鎳-鉻-鉬鋼種中最被廣泛使用，例如為飛機起落架齒輪(Landing gear)；起落架是飛機起飛及降落時非常重要

之機構，起落架若失效通常會引起飛機失事，造成重大飛安事故，所以關於起落架組件的材料設計、製造、測試與維護，對飛安影響深具重要性。

綜觀國內外文獻已有相關研究針對AISI 4340合金鋼進行各種表面改質方法，如電子束表面硬化(Electron beam surface hardening)、熱霧鍍膜(Thermal spray coating)、無電鍍鎳(Electroless Ni-P)、雷射表面合金化(Laser surface alloying)及離子氮化(Ion nitriding)等[2-5]，各種方法的使用，改質成效也各有差異。值得感興趣的是，陰極電弧沉積(Cathodic arc deposition, CAD)技術屬於PVD方法之一，其具有沉積速率快、附著性良好、均勻性佳及鍍膜種類多等優點，可說是另類常被使用於模具鋼的表面改質方法，而二元或三元氮化物薄膜如CrN、TiN、ZrN、TiAlN等，也已成爲廣泛被研究之鍍膜種類[6-9]。近年有些研究[10-12]則是利用PVD濺鍍方式在氮化物內摻雜不同含量的Cu元素，不但可降低柱狀晶型態，而且可獲的硬度達到40 GPa的超硬薄膜，然而利用CAD技術在這方面的研究，尚爲闕如。

因此本研究目的是採用AISI 4340鎳鉻鉬合金鋼作爲基材，使用CAD技術變化Cu靶電流之方式披覆Cr-Cu-N薄膜，然後探討不同Cu靶電流參數對AISI 4340合金鋼耐腐蝕性之影響。

## 2. 實驗方法

### 2.1 材料來源

本研究使用之 AISI 4340 合金鋼由正泰貿易公司所購得，爲直徑 19mm 之圓棒，成分比例列於 Table 1。為了符合實際應用之需求，先將棒材裁切

成 5mm 厚薄片，再進行實務熱處理，即以 860°C 鹽浴爐先進行固溶熱處理 30min，之後迅速取出油淬，再置於 510°C 空氣爐中進行回火 1hr，再取出空冷，以得到工業上常用之高強度及韌性佳之 AISI 4340 結構用鋼，熱處理示意圖如 Fig.1 所示。

Table 1 Chemical compositions of AISI 4340 alloy steel. (wt%)

Element	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Fe
Wt%	0.412	0.22	0.781	0.011	0.02	1.922	0.765	0.195	Bal.

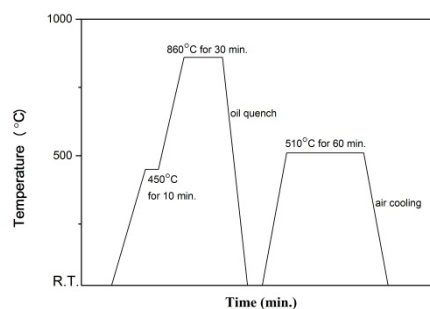


Fig.1 Schematic diagram of the heat treatment in this study.

### 2.2 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，再置於丙酮溶液中以超音波震盪器清洗 15 min 去除表面油脂與雜質，然後取出迅速烘乾試片表面，並確認試片表面乾淨後，最後置入真空腔體內，進行CAD 鍍膜處理。

### 2.3 CAD 鍍膜製程處理

利用低溫製程 CAD 法沉積 Cr-Cu-N 薄膜於 AISI4340 基材上，爲

了獲得 Cr-Cu-N 薄膜，分別使用 Cr<sub>99.5wt%</sub> 靶與 Cu<sub>99.5wt%</sub> 靶、基座轉速 4 rpm、總沉積時間 45min、Cr 靶電流固定為 75A 及通入反應氣體 N<sub>2</sub>，而主要參數是設計控制 Cu 靶電流數分別為 30A、45A、60A 及 75A 共四種，以便沉積 Cr-Cu-N 薄膜。本實驗 CAD 製程參數表如 Table 2 所列。

Table 2 CAD processing parameters for Cr-Cu-N coatings in this study.

Parameters	Values
Targets	Cr <sub>99.5wt%</sub> 、Cu <sub>99.5wt%</sub>
Cr Cathode current (A)	75
Cu Cathode current (A)	30、45、60、75
Working pressure (Pa、torr)	2.67、2×10 <sup>-2</sup>
Ar <sup>+</sup> Bombardment (V/min)	-700
Substrate bias (V)	-50
Substrate temperature (°C)	200~250
Rotation rate (rpm)	4
Distance between targets and substrate (mm)	150
Deposition time (min)	45

## 2.4 鍍膜分析

各種鍍膜性質檢測分述如下：

- (1).利用 XRD 進行鍍膜結構檢測，為了避免基材特徵峰的產生，故以低掠角入射方式對鍍膜層進行結構分析，掃描速率 2°/min，掃描角度(2θ)為 20°~90°，入射角為 1°。另亦利用 TEM 進一步分析膜層結構。
- (2).使用場發掃描式電子顯微鏡(Field Emission Scanning Electron Microscopy, FE-SEM) HITACHI SU-8000，作為膜層橫截面之觀察，藉此判定膜厚。
- (3).使用日本製 JEOL JXA-8200 之電子探測光顯微分析 (Electron Probe

Micro-Analysis, EPMA)做顯微定性、定量分析。電子探測光顯微分析儀除具備 SEM 之功能外，主要為分析鍍膜表面元素分布(Mapping)定量分析。

(4).使用日本製(Mitutoyo, 型號 Surf test SV-400)表面粗度儀，對各組參數試片進行表面粗糙度測量，以粗糙度幾何平均值(R<sub>q</sub>) 和中心線平均粗糙度 (R<sub>a</sub>)作為量測數據之基準。

(5).利用 3.5 wt% 的 NaCl 水溶液進行極化試驗，以分析鍍膜的耐腐蝕性質。每個試片經極化試驗可獲得極化曲線後，進一步利用腐蝕電流(I<sub>corr</sub>)可以判斷各試片的抗蝕能力，即腐蝕電流值越小越耐蝕；而腐蝕電位(E<sub>corr</sub>)及極化阻抗(R<sub>p</sub>)則代表的是所需克服的能障，即腐蝕電位值與極化阻抗值越大，所需跨越造成腐蝕的能障就會越大，即越耐蝕。

(6).使用鹽霧試驗機，利用 5 wt% 的 NaCl 水溶液進行鹽霧試驗，模擬在海洋周遭或者是內陸鹽沼地區周遭的工作環境。每隔利一段時間取出試片，利用電子天秤量測重量，記錄基材與表面膜層的荷重損失並繪製趨勢圖。

## 3.結果與討論

### 3.1 膜層結構分析

由 Fig.2 之 XRD 分析圖可以看到，基材經熱處理後之峰值均為麻田散鐵

特性峰，分析結果與文獻相符合[13]，即為回火麻田散鐵結構，硬度值約 40HRC。

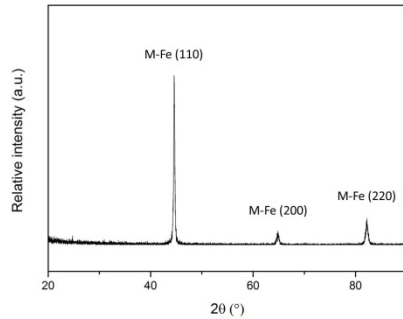


Fig.2 XRD pattern of the substrate specimen.

Fig.3 為鍍膜之 XRD 圖形之比較，CrCu-N 膜層經分析結果顯示 CrN 確實如文獻所[14]說，以 43.7° (200)平面強度最強，但隨著 Cu 靶材電流開始增加，CrN 平面強度越來越弱，取而代之的是在 50°的 Cu(111)平面強度隨之增加，意味著當 Cu 靶電流的上升，Cu 元素結構也隨之取代 CrN 的結構。

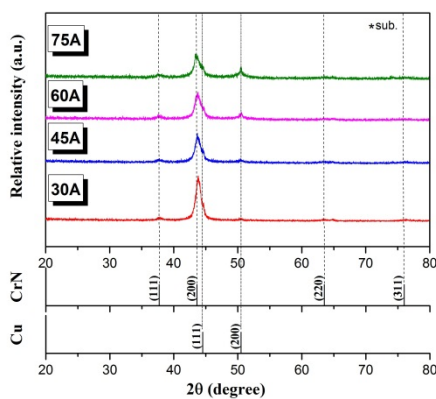


Fig.3 XRD patterns of the coated specimens.

Fig.4 即為 Cr-Cu-N 之 Cu 靶電流 30A 之膜層繞射環 TEM 照片，因選取優選排列多晶之繞射圖型，並由各繞射環半徑得知 d-spacing，經計算後可得各繞射環之晶格常數。其結果分別對應到 CrN 與 Cu 相，如 Table 3 所示，可發現與 XRD 結果相符合。

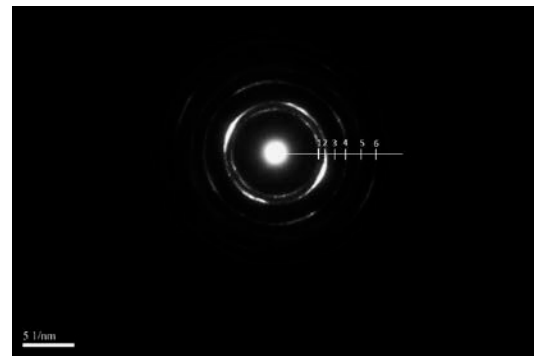


Fig.4 TEM selected area electron diffraction pattern of the TiAl/TiAlN-12 multilayer.

Table 3 TEM selected area electron diffraction pattern of the 30A

Ring number	Experimental $d_{hkl}$ (Å)	CrN	Cu
1	2.38	2.39 (1 1 1)	
2	2.10	2.07 (2 0 0)	2.07 (1 1 1)
3	1.81		1.79 (2 0 0)
4	1.45	1.46 (2 2 0)	
5	1.27	1.25 (3 1 1)	
6	1.19	1.20 (2 2 2)	

layer.

此外，由 Fig.5 可以知道當 Cu 靶的電流上升，其膜層的膜層也會隨之增加，這是因為 Cu 靶電流上升時，相對的 Cu 被激發出的原子量也跟著增加，沉積在膜層上，故膜厚也會跟著

增加；另由 Fig.6 可知柱狀晶也會隨著 Cu 的成分增加而減少。

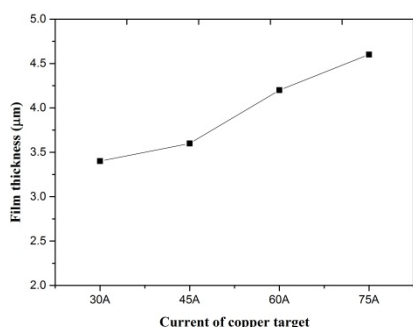


Fig.5 Comparison of the coating thickness for the various coating.

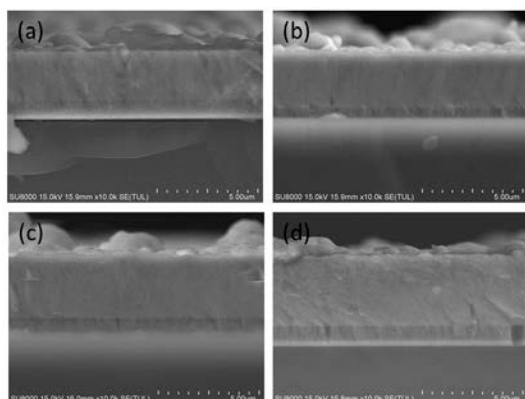


Fig.6 FE-SEM cross-sectional view of the coated specimens. (a)30A, (b)45A, (c)60A, (d)75A.

### 3.2 膜層成分分析

實驗結果顯示，經 CAD 鍍膜之各組試片分別為不同 Cu 靶電流之 Cr-Cu-N 膜層，由圖 Fig.7 數據比較可以知道，而 Cu 隨著電流的上升，Cu 的離化率也隨之提升，故在 Cu 靶電流 30A 至 75A 之 Cr-Cu-N 膜層內成分也相對明顯的上升，每當上升 15A 電流，Cu 元素在膜層內也隨之增加 8~9at%，進而最後大於 Cr 元素與 N 元素，成為膜層內的主要元素。

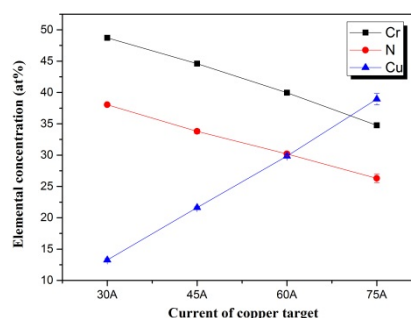


Fig.7 Comparison of average atomic concentration for the coated specimens.

### 3.3 膜層粗度分析

探討表面粗糙度的優劣原因在於微滴與孔洞的多寡會影響到表面粗糙度，而腐蝕行為通常易起始於薄膜的微滴與孔洞位置，即所謂的孔蝕 (Pitting corrosion)。因此探討表面粗糙度意即能知其薄膜表面微滴與孔洞多寡，間接作為影響膜層的耐腐蝕性的依據之一。利用表面粗度儀來量測各試片之粗糙度。每個試片量取 10 點 Rq 值，並求取平均值與標準差。由機器計算判定所量取的 Rq 值列於 Table 4。由表中可發現利用 CAD 鍍膜試片 Ra 值皆比基材大(0.46~0.53µm vs. 0.06µm)，其中又由 Cu 靶電流 75A (0.53µm)膜層最大，而 Cu 靶電流 30A (0.46µm)為最小。



Table 4 Surface roughness of uncoated and coated specimens.

Specimen	Ra ( $\mu\text{m}$ )	Rq ( $\mu\text{m}$ )
AISI 4340	0.06 $\pm$ 0.006	0.11 $\pm$ 0.013
30A	0.46 $\pm$ 0.014	0.62.023
45A	0.46 $\pm$ 0.027	0.61 $\pm$ 0.045
60A	0.47 $\pm$ 0.026	0.62 $\pm$ 0.021
75A	0.53 $\pm$ 0.032	0.70 $\pm$ 0.035

### 3.4 極化試驗

藉由電化學的機構來加速對試片的腐蝕，所以利用極化試驗分析鍍膜的耐腐蝕性質。

由 Table 5 所列出之各極化數據可以比較出：基材的阻抗值為最低 ( $R_p=57811$ )，而經過鍍膜後的阻抗值 ( $R_p=77176\sim 191580$ )皆高於基材，顯示 AISI 4340 試片經鍍膜後，皆有效提高耐腐蝕性質。

從 Fig.8 極化曲線圖當中可以發現到，經過極化試驗後，基材表面出現嚴重的孔蝕現象，而有不同的 Cu 含量試片腐蝕電位( $E_{corr}$ )皆高於 CrN 單層膜，因為膜層加入 Cu 元素會導致膜層腐蝕的能障越大。但是 Cu 的活性又大於 CrN，容易優先腐蝕，由文獻得知[7]會形成 CuCl 白色結晶，故 Cu 含量越多其耐蝕性也會隨之下降。

Fig.9 則是各個試片經極化後使用 SEM 觀察期表面腐蝕形貌。由腐蝕後表面形貌來觀察，做完極化試驗後，銅靶電流 45A 與 60A 皆有剝落的現象，而 Cu 靶電流 30A 僅出現小範圍之孔蝕現

象其極化阻抗值( $R_p=191580$ )也是，推測因 Cu 靶電流 30A 與 CrN 相比較有較少的柱狀晶結構，而與其他參數比較又有較少的 Cu 元素最高，最耐腐蝕。而 Cu 靶電流 75A 之試片表面出現最為嚴重之剝落，甚至是腐蝕至基材，推測其是因為膜層 Cu 含量過多，而 Cu 元素活性大容易被腐蝕所致。

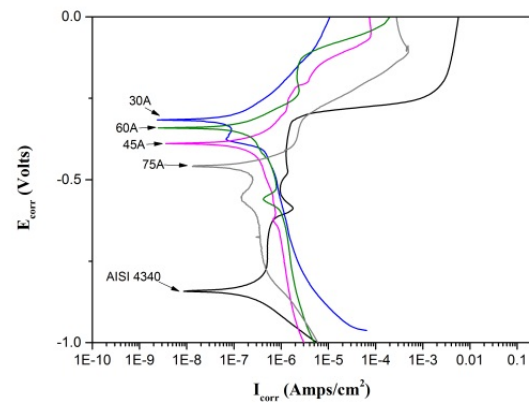


Fig. 8 The polarization curves of the uncoated and coated specimens.

Table 5 The polarization data measurements from polarization tests in the experiment.

Specimen	$I_{corr}$ ( $10^7 \text{ Amp/cm}^2$ )	$E_{corr}$ (Volts)	$R_p$ ( $\text{Ohms/cm}^2$ )
AISI 4340	2.67	-0.841	57811
30A	1.36	-0.317	191580
45A	2.56	-0.389	103270
60A	2.35	-0.340	111190
75A	33.80	-0.471	77176

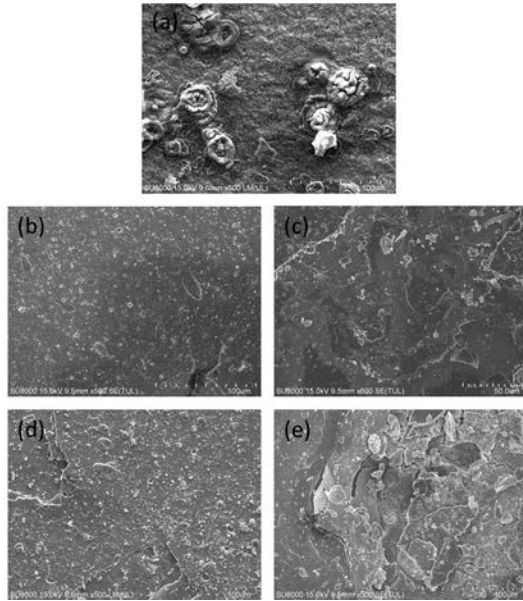


Fig.9 Surface morphology of the uncoated and coated specimens after polarization tests in 3.5 wt% NaCl solution. (a)AISI 4340, (b)30A, (c)45A, (d)60A, and (e)75A.

### 3.5 鹽霧試驗

本實驗將各組試片置於 5 wt% 的 NaCl 水溶液進行鹽霧試驗[15]，模擬在海洋周遭或者是內陸鹽沼地區周遭的工作環境，記錄基材與表面膜層的荷重損失並繪製趨勢圖，如 Fig.10 所示。實驗進行 25 天後再以 SEM 拍攝表面腐蝕形貌，如 Fig.11 所示。根據文獻指出[16]，鹽霧試驗主要腐蝕成分為氯化物，由於氯離子含有一定的水合能，容易在孔隙與裂縫中大量集中，穿透金屬表面與內部金屬發生電化學反應，其主要的腐蝕機構是孔隙腐蝕(Pitting)。AISI 4340 容易與鹽霧水分產生生銹，是片重量損失會快速提升，經鍍膜後試片重量損失皆低於 AISI 4340，故經鍍膜後有較好的耐候性質。

在 Cr-Cu-N 膜層比較下，Cu 含量的多寡也會影響到耐候性質，結果顯示出，當 Cu 靶電流高於 45A 以上，其 Cu 含量高於 21.5 at%時，其荷重損失皆高於 CrN 膜層，這是因為在長時間腐蝕下，膜層因 Cu 的腐蝕造成孔蝕現象的嚴重，甚至導致剝落產生更大的荷重損失。

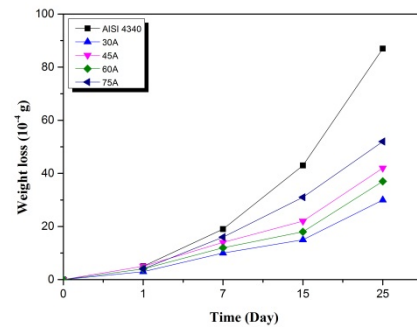


Fig.10 Comparison of weight loss of the various coated specimens after weathering test in 5 wt% NaCl solution.

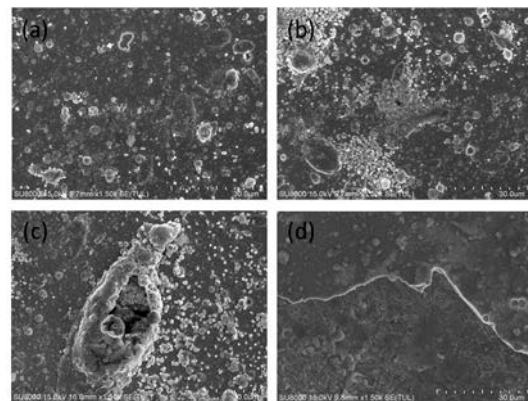


Fig.11 Surface morphologies of the coated specimens after after weathering test in 5 wt% NaCl solution. (a)30A, (b)45A, (c)60A, and (d)75A.

#### 4. 結論

1. 利用 CAD 技術於 AISI 4340 低合金鋼上沉積 Cr-Cu-N 薄膜，經 XRD 及 TEM 分析確認 CrN 主要以(200) 結晶面為優選平面，而 Cu 則是以原子形式分布參雜於薄膜內。
2. 元素成份分析：當 Cr 靶電流為 75A 時，而 Cu 靶電流為 30A、45A、60A 及 75A 時，Cu 元素在薄膜內的原子百分率依序增加為 13.3 at%、21.6 at%、29.8 at%、38.9 at%。
3. 表面形貌：因 CAD 製程無可避免微滴與孔洞的產生，故探討其膜層的表面粗糙度，由 3D 之 AFM 與粗度儀得到，Cu 靶電流越高，表面粗度會略為增加，Ra 與 Rq 值也隨之增加。
4. 耐腐蝕性質：AISI 4340 披覆 Cr-Cu-N 膜層，其耐腐蝕性不論是在 3.5 wt% 之 NaCl 極化試驗或 5 wt% 之 NaCl 鹽霧試驗皆能獲得提升，其中又以 Cu 靶電流 30A 效果最好，因為此參數有較少的柱狀晶結構與 Cu 元素含量。

#### [參考文獻]

- [1] W.F. Smith: Structure and Properties of Engineering Alloys, McGraw-Hill Inc., New York, 1993, p.159.
- [2] R.G. Bonora\*, H.J.C. Voorwald, M.O.H. Cioffi, G.S. Junior, L.F.V. Santos “Fatigue in AISI 4340 steel thermal spray coating by HVOF for aeronautic application”, Procedia Engineering, vol.2,pp.1617-1623 (2010).
- [3] J.A. D’iaz, M. Passarelli, J.A. Berríos, E.S. Puchi-Cabrera, “Fatigue behavior of a 4340 steel coated with an electroless Ni-P deposit”, Surface and Coatings Technology, vol.140, pp. 45–56(2002).
- [4] R.L. McDaniels, S.A. White, K. Liaw, L. Chena, M.H. McCay, P.K. Liaw “Effects of a laser surface processing induced heat-affected zone on the fatigue behavior of AISI 4340 steel”, Materials Science and Engineering, vol.485, pp.500–507(2008).
- [5] S. Y. Sirin, K. Sirin, E. Kaluc “Effect of the ion nitriding surface hardening process on fatigue behavior of AISI 4340 steel”, Materials Characterization, vol.59, pp.351-358 (2008).
- [6] C.H. Hsu, K.L. Chen, J.H. Lu, “Effects of electroless nickel interlayer on surface properties of CrN arc-coated austempered ductile iron”, Surface and Coatings Technology, Vol.203, pp.868-871, 2008.
- [7] S.Y. Yoon, M.C. Kang, S.C. Kwon, K.H. Kim, “The influence of counterface materials and humidity on the tribological behavior of arc ion plated TiN films”, Surface and Coatings Technology, Vol.157, pp.144-150, 2008.
- [8] D.J. Li, F.Liu, M.X. Wang, J.J. Zhang, Q.X. Liu, “Structural and mechanical properties of multilayered gradient CrN/ZrN coatings”, Thin Solid Films Vol.506-507, pp.202-206, 2006.
- [9] C.H. Hsu, C.C. Lee, W.Y. Ho, “Filter effects on the wear and corrosion behaviors of arc deposited (Ti,Al)N coatings for application on cold-work tool steel”, Thin Solid Films Vol.516,



pp.4826-4862, 2008.

**【10】** H.S. Myung, H.M. Lee, L.R. Shaginyan, J.G. Han, “Microstructure and mechanical properties of Cu doped TiN superhard nanocomposite coatings”, *Surface and Coatings Technology*, Vol.163-164, pp.591-596, 2003.

**【11】** J. Musil, H. Hruby, P. Zeman, H. Zeman, R. CErstvy, P.H. Mayrhofer, C. Miterer, “Hardness and superhard nanocomposite Al-Cu-N films prepared by magnetron sputtering”, *Surface and Coatings Technology*, Vol.142-144, pp.603-609, 2001.

**【12】** J. Musil, P. Zeman, H. Hruby, P.H. Mayrhofer, , “ZrN/Cu nanocomposite film – a novel superhard material”, *Surface and Coatings Technology*, Vol.102-121, pp.353-361, 2003.

**【13】** J.C. Díaz-Guillén, G. Vargas-Gutiérrez, E.E. Granda-Gutiérrez, J.S. Zamarripa-Piña, S.I. Pérez-Aguilar, J. Candelas-Ramírez, L. Álvarez-Contreras , “Surface Properties of Fe<sub>4</sub>N Compounds Layer on AISI 4340 Steel Modified by Pulsed Plasma Nitriding”, *Journal of Materials Science and Technology*, Vol.29(3), pp.287-290, 2013.

**【14】** F.R. Lamastra, F. Leonardi, R. Montanari, F. Casadei, T. Valente, G. Gusmano, “X-ray residual stress analysis on CrN/Cr/CrN multilayer PVD coatings deposited on different steel substrates”, *Surface and Coatings Technology*, Vol.200, pp.6172-6175, 2006.

**【15】** ASTM B117-70, “Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus” , pp.1-10 (2007).

**【16】** 曾之繁, “氮化鉻銅奈米複合薄膜之耐蝕、抗菌與熱處理性質” 國立台灣科技大學碩士論文, pp.51-53 (2008).