

文章编号:1673-9981(2010)01-0036-04

H13 钢等离子渗氮-类金刚石膜(DLC) 复合处理的性能研究

侯惠君, 代明江, 林松盛, 张姣姣

(广州有色金属研究院材料表面所, 广东 广州 510650)

摘 要:研究了等离子渗氮-离子镀类金刚石膜复合处理工艺与未氮化离子镀类金刚石膜处理工艺对 H13 钢表面性能的影响。结果表明, 经过等离子渗氮后镀类金刚石涂层复合处理的 H13 钢表面硬度、膜/基结合强度、耐磨性能等均优于未氮化镀类金刚石涂层的样品。

关键词: H13 钢; 复合处理; 等离子渗氮; 类金刚石膜

中图分类号: TG 156.82; TG 174.444

文献标识码: A

H13 钢(4Cr5MoSiV1)具有较高的淬透性和淬硬性, 是一种重要的工业用钢, 主要用于制造压铸模、轻金属挤压模、锻压模、塑料用模具、蜗杆、渗碳顶杆及热剪切刀片等。热作模具在使用过程中承受着磨损、热疲劳、冲蚀、应力腐蚀、表面热焊合等物理、化学作用, 因而其使用寿命较低。众所周知, 模具的失效首先是从表面开始的, 因此改善表面组织及性能可有效提高模具的使用寿命。

随着模具使用的高负荷化、应力复杂化, 人们对其质量与可靠性的要求日益提高, 传统的单一表面处理方法逐渐显露出一些不足, 已无法满足实际需求。对此, 国内外一些研究者另辟蹊径, 将传统的表面化学热处理技术如渗碳、氮化、离子氮化等, 电镀技术如镀铬、铜和装饰镀金等与现代的 CVD, PVD 等薄膜技术相结合, 通过它们之间的协同作用, 发挥各自优势, 相互补充, 从而进一步提高材料表面的性能。当今这种相互结合的表面处理, 即复合表面处理技术, 已成为表面处理技术研究的热点之一^[1-5]。

模具钢复合表面处理技术的一种方法是先采用气体氮化或离子氮化工艺, 然后再与薄膜技术结合对钢进行表面处理, 以提高其承载能力, 进一步改善材料的摩擦学性能。由于氮化后的钢表面有较深的

硬化层, 具有一定的硬度、耐磨性和残余压应力, 构成了 DLC(类金刚石)、TiN、CrN 等超硬薄膜的理想支承体, 其承载能力远远超过未氮化基材。同时, 由于增加了硬化层的总厚度, 从而形成了从 DLC, TiN, CrN 表面到钢基体之间的硬度梯度, 使材料表面的耐腐蚀性、耐磨性、滚动接触疲劳强度和涂层的附着性能都大为提高。

1 试验方法

采用 LD-75 型脉冲离子氮化炉进行等离子氮化。镀膜机采用阳极层离子源结合非平衡磁控溅射结构, 如图 1 所示。该装置有 4 个磁控溅射靶和 2 个阳极层离子源。

试验用高纯氩、甲烷、氮和氢等气体的纯度为 99.99%, 基体为调质后的 H13 钢样。离子氮化(PN)工艺为: $540^{\circ}\text{C} \times 2\text{h}$, 氮氢体积比为 1:4; 将氮化和未氮化样品抛光后再镀 DLC 膜。样品分别用金属清洗液及无水乙醇超声波清洗, 烘干后放进真空室, 抽真空至 $5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 后, 充氩气至 0.5 Pa。用离子源结合偏压溅射清洗样片表面。沉积时真空度为 0.3 Pa, 沉积温度为 200°C 。

收稿日期: 2009-12-23

作者简介: 侯惠君(1962—), 女, 广东梅县人, 教授级高工, 学士。

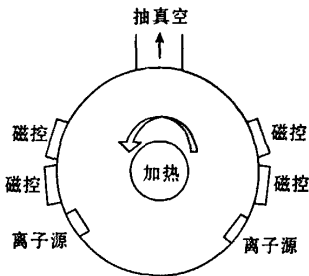


图 1 设备截面示意图

Fig.1 Sectional schematic of DLC deposition equipment

采用 Quanta200 型扫描电镜、JSM5910 型扫描电镜、HXD-1000 型显微硬度计、Optimal-SRV 型高温摩擦磨损试验机、WS-97 涂层附着力划痕试验机分别进行复合渗镀层横断面能谱元素线扫描分析、表面硬度、摩擦磨损性能和膜/基结合力分析。

2 实验结果与讨论

2.1 表面硬度分析

表 1 为不同工艺处理的样品表面硬度。H13 钢调质的硬度 ($HV_{0.025,15}$) 为 500, 经过离子氮化处理后的平均表面硬度 ($HV_{0.025,15}$) 为 1150; 未氮化和氮化后镀类金刚石膜的样品表面硬度 ($HV_{0.025,15}$) 分别为 1380 和 2175。由于薄膜硬度的测试数据与薄膜的厚度、负载及基体的硬度有关。在测试硬度时, 薄膜的厚度往往达不到测试时所加负载需要的最低厚度要求, 测试数据均为膜/基硬度, 故硬度值与基体硬度有很大关系。经过离子氮化后, H13 钢表面的硬度提高, 可增加基体表面的承载能力, 因此经离子氮化后再镀 DLC 膜表面的硬度高于未氮化镀 DLC 膜表面的硬度。

表 1 不同工艺处理的样品表面硬度

Table 1 Surface microhardness of samples by different deposition processes

处理工艺	H13 调质 钢基体	离子氮化 PN	镀类 金刚石膜 DLC	氮化后 镀类金刚石 膜 PN+DLC
硬度 $HV_{0.025,15}$	500	1150	1380	2175

2.2 复合渗镀层的结合力分析

薄膜的内应力和结合强度是决定薄膜的稳定性和使用寿命、影响薄膜性能的两个重要因素, 内应力高和结合强度低的 DLC 膜在应用中容易产生裂纹、褶皱, 甚至脱落, 所以制备的 DLC 膜最好具有适中的压应力和较高的结合强度。由于模具基材与 DLC 涂层两者的硬度、弹性模量和热膨胀系数相差较大, 晶格类型也不尽相同, 导致残余应力增加, 结合力较差。

图 2 和图 3 分别为 H13 钢未氮化和氮化后镀 DLC 的划痕形貌, 未氮化镀 DLC 样的膜/基结合力仅为 25N, 其表面有较多的剥落坑, 说明内应力大, 薄膜容易从表面剥离。氮化后镀 DLC 的膜/基结合力提高到 55N, 其表面光滑, 无明显的剥落坑, 说明表面氮化可明显提高 DLC 与基体的结合能力, 膜/基结合力获得大幅提高。

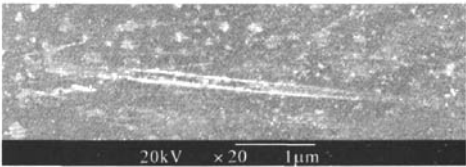


图 2 H13 钢未氮化镀 DLC 划痕形貌

Fig.2 Scratch image of the H13 steel treated by DLC coating without plasma nitriding

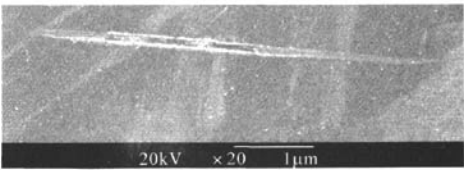


图 3 H13 钢离子氮化后镀 DLC 划痕形貌

Fig.3 Scratch image of the H13 steel by hybrid treatment of plasma nitriding-ion plating DLC coating

H13 钢成分为 45Cr5MoVSi, 离子氮化后其表面一般形成 $\epsilon(Fe_{2-3}N)$ 、 $\gamma'(Fe_4N)$ 相的连续氮化物层, 扩散层中有弥散的氮化物如: CrN 和 VN。在镀 DLC 前进行抛光, 使样品表面原有的 ϵ 、 γ' 相基本去除。图 4 是 H13 钢氮化后镀 DLC 膜的截面形貌。在镀 DLC 时为了提高膜/基结合力在基体与 DLC 涂层之间加入中间梯度过渡层(如: Ti/TiN/TiCN/

TiC,Cr/CrN/CrCN/CrC). 由于 H13 钢氮化抛光后表面往往存在少量的 $\epsilon(\text{Fe}_{2-3}\text{N})$ 、 $\gamma'(\text{Fe}_4\text{N})$ 相以及 CrN、VN 弥散颗粒,我们采用中间梯度过渡层 Cr/CrN/CrCN/CrC,因而在 SEM 照片中过渡层与渗氮层颜色相近,界面模糊而难以区分,这是由于 CrN、CrCN,CrC 与渗氮层中的氮化物有相同的晶体结构或相近的晶格常数,初始镀膜时将以氮化物为核心外延生长^[6],这种相近的结构在 SEM 下无法清楚区分. 由于界面物相结构差异小,有利于减少界面应力,获得较高的膜/基结合强度. 图 5 为 H13 钢样离子氮化后再镀 DLC 膜的截面能谱线扫描元素分布曲线. 由图 5 可知,样品表面含 C 元素,往里有 W、Cr、N 元素,直到深度为 2.6 μm 开始有 Fe 元素存在,说明此点为基体起点. Cr 在过渡层与渗氮层之间形成连续过渡,有利于提高膜基结合力,这与图 4 中模糊的过渡层与渗氮层界面的结果相一致.

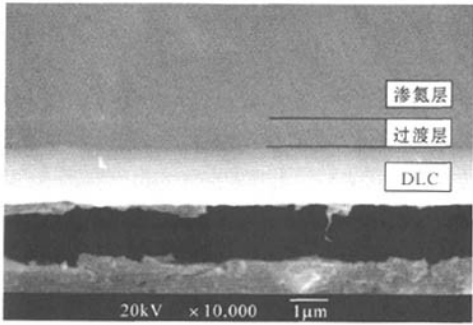


图 4 H13 钢离子氮化后镀 DLC 的 SEM 截面形貌
Fig. 4 SEM cross-section micrograph of the H13 steel by hybrid treatment of plasma nitriding-ion plating DLC coating

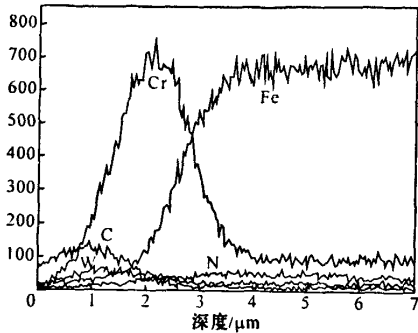


图 5 截面能谱线扫描元素分布曲线
Fig. 5 Cross-section elemental depth profile by EDS

2.3 摩擦性能

表 2 为不同工艺处理的样品的平均摩擦系数. H13 钢调质后摩擦系数为 0.55,H13 钢离子氮化后的摩擦系数为 0.45,H13 钢离子氮化后 DLC 的摩擦系数为 0.12. 由表 2 可知,经离子氮化后镀 DLC 膜,其摩擦系数显著降低,抗磨损性能提高. DLC 膜不仅具有优异的耐磨性,而且具有很低的摩擦系数,一般低于 0.2,是一种优异的表面抗磨损材料. DLC 膜的摩擦系数随制备工艺的不同和膜中成分的变化而变化,其摩擦系数最低可达 0.005^[7]. 掺杂金属元素可降低其摩擦系数,加入 H 能提高润滑作用,环境也对摩擦系数有一定的影响. 但总的来说,DLC 膜与传统的硬质薄膜(TiN,TiC,TiAlN 等)相比,在摩擦系数方面具有明显优势,这些传统硬质薄膜的摩擦系数都在 0.4 以上. 因此,DLC 膜有可能在许多摩擦学领域替代这些传统硬膜. 我们制备的掺杂金属 DLC 膜具有良好的抗摩擦磨损性能,其摩擦系数低至 0.13~0.15^[7]. 可见,经离子氮化后镀 DLC 膜处理的 H13 钢,其摩擦系数显著降低,抗磨损性能提高.

表 2 不同工艺处理样品的平均摩擦系数
Table 2 Friction coefficient of samples by different deposition processes

处理工艺	H13 钢调质	离子氮化	离子氮化后镀 DLC 膜
摩擦系数	0.55	0.45	0.12

3 结 论

采用离子氮化与离子镀 DLC 的复合处理方法可显著提高表面的硬度,氮化后镀 DLC 膜的硬度 ($\text{HV}_{0.025,15}$) 为 2175,高于未氮化镀类金刚石膜的硬度 ($\text{HV}_{0.025,15}$) 1380. 氮化后镀 DLC 膜可使膜/基结合力大幅度提高,H13 钢调质镀 DLC 的膜/基结合力为 25 N,氮化后镀 DLC 膜的膜/基结合力提高到 55 N. 离子氮化后镀 DLC 膜的表面摩擦系数为 0.12,具有良好的耐磨性能.

参考文献:
[1] HERAMNN A J. Homogeneity of multi2component

- PVD hard coatings deposited by multi-source arrangements[J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 112: 103-107.
- [2] ZLATANOVIC M, GREDIC T, KUNOSIC A, et al. Substrate-induced changes of TiN and (Ti, Al)N coatings due to plasma nitriding [J]. Surface and Coatings Technology, 1994, 63: 35-41.
- [3] 楼芬丽, 张开, 章建华, 等. H13 钢的表面处理技术[J]. 金属热处理, 2002, 27(6): 28-30.
- [4] JIANG W P, MOLIAN P. Nanocrystalline TiC powder alloying and glazing of H13 steel using a CO₂ laser for improved life of die-casting dies[J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 135(2/3): 139-149.
- [5] 杨裕雄. 模具表面处理技术发展概况[J]. 模具工业, 1991, (1): 11-13.
- [6] CAMARGO Jr S S, SANTOS R A, BAIA NETO A L, et al. Structural modifications and temperature stability of Silicon incorporated diamond-like a-C: H films[J]. Thin Solid Films, 1998, 332: 130-135.
- [7] 谢飞, 何家文. 离子氮化-PECVD TiN 膜复合处理提高切边模具寿命研究[J]. 江苏石油化工学院学报, 2001, 13: 24-27.

Properties of H13 steel by hybrid treatment of prior plasma nitriding and ion plating DLC coatings

HOU Hui-jun, DAI Ming-jiang, LIN Song-sheng, ZHANG Jiao-jiao
(Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510650, China)

Abstract: The influences of hybrid treatment of ion plating diamond like carbon (DLC) coatings with and without plasma nitriding on properties of H13 steel are investigated. The results show that some properties of the hybrid treated H13 steel sample, such as hardness, adhesion strength between DLC coatings and substrates as well as the wear resistance are all priority to those of DLC coatings sample without plasma nitriding.

Key words: H13 steel; hybrid treatment; plasma nitriding; DLC coatings