

文章编号:1673-9981(2012)04-0219-05

表面处理技术在模具上的应用

侯惠君¹,代明江¹,林松盛¹,韦春贝¹,廖芳^{1,2},胡芳¹

1. 广东省工业技术研究院新材料研究所,广东 广州 510650;
2 华南理工大学材料科学与工程学院,广东 广州 510640

摘 要:本文综述了模具表面处理新技术,包括了化学气相沉积(CVD)、等离子体增强化学气相沉积(PCVD)、物理气相沉积(PVD)等,重点介绍了模具离子氮碳共渗与沉积类金刚石(DLC)膜复合处理的性能及其应用。
关键词:模具;表面改性;离子氮碳共渗;类金刚石;性能
中图分类号:TG174.444 **文献标识码:**A

2000年以来,模具工业以每年20%的速度在增长,“十一五”期间,产销两旺,产量、质量和水平进一步提高,特别是汽车制造业和IT制造业的发展,促进了模具档次的提高,精良的模具制造装备为模具技术水平的提升提供了保障。

对模具除了要求其基体具有足够高的强度与韧性的合理配合外,还要求其表面具有耐磨、耐蚀及耐疲劳等优良性能,这对模具的服役性能和使用寿命至关重要。表面性能的改善,单纯依赖基体材料的改进和提高是非常有限的,也是不经济的,而通过表面处理技术,可以收到事半功倍的效果。

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的方法,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,发挥它们各自的优势,相互补充,提高材料的表面性能。当今这种相互结合的表面处理技术,即表面复合处理技术已成为表面处理技术的研究热点之一。

1 表面处理的方法

按模具的用途来分,可将其分为冷作模具、热作模具及塑料模具。模具的最终使用寿命是其综合性能的体现,只有将热处理工艺与表面处理技术很好地匹配,才能使模具既有心部的强韧性,又有表面的耐磨、耐蚀及耐疲劳性。常用的表面强化技术和表面涂层方法列于表1^[1]。

表1 常用的表面处理方法和用途		
Table 1 Common methods of surface treatment and its application		
表面处理类型	方法	主要用途
化学热处理	a. 渗碳和碳氮共渗; b. 渗氮或氮碳共渗; c. 氧氮共渗,碳氮共渗和多元共渗,硫氮碳共渗 稀土催渗和多元共渗; d. 渗硼和渗金属	适用于热作模具和刀具、冷加工模具
高能束表面强化	激光表面涂覆; 激光表面处理; 离子注入等	适用于冷作模具
表面涂层	化学气相沉积(CVD); 等离子体增强化学气相沉积(PCVD); 物理气相沉积(PVD)	CVD适用于刀具;根据模具不同的使用温度选择合适的PVD涂层

收稿日期:2012-08-27
作者简介:侯惠君(1962-),女,广东梅县人,教授级高工,本科。

1.1 化学热处理

化学热处理是传统的表面处理技术,它可以提高模具的强韧性,使模具的工作表面具有高的强度和耐磨性,而基体仍具有优良的韧性。

1.2 高能束热处理

进行高能束热处理的热源通常是指激光、电子束、离子束等,它们可供给材料表面的功率密度至少都有 10^3 W/cm^2 ,这些高能束热源的加热速度快,加热面积可按需要调整,工件变形小,不需要冷却介质,处理环境清洁,可控性能好,便于实现自动化处理。

1.3 表面涂层技术

表面薄膜涂层技术包括化学气相沉积(CVD)、等离子体增强化学气相沉积(PCVD)及物理气相沉积(PVD)。

1.3.1 化学气相沉积(CVD)

CVD是采用化学方法使反应气体在基材表面发生化学反应而形成覆盖层的方法,CVD的反应温度一般都高于 900°C ,覆层的硬度可达 2000HV 以上,目前应用较多的是化学气相沉积 TiC 或 TiN 薄膜,此方法由于反应温度高,工件易变形,沉积层界面易发生扩散反应。

1.3.2 等离子体增强化学气相沉积(PCVD)

采用 PCVD 沉积的硬质膜主要应用于耐磨损、抗腐蚀、抗高温氧化的零部件,尤其对刀具、模具的强化效果显著^[2]。PCVD 主要有以下优点^[3-4]:沉积温度与 CVD 相比大大降低;与 PVD 相比,膜/基界面行为明显改善,膜层成分便于调控,容易得到合金化的硬质膜或多层膜。

单一硬质膜(TiN,ZrN,CrN,TiC,c-BN 及 DLC 等)的合成方法主要采用低压 CVD 和 PCVD^[5-6]。

目前,研究较多且有较好应用的是双层膜和层数在 3~7 层的多层复合膜,如 TiN-Ti(NC)^[7],TiN-Ti(C,N)-TiN^[8],PN-TiN-TiC(C,N)-TiC^[9],Ti-c-BN^[6],Ti-TiN,TiN-Ti(N,Si)^[10]等,它们的综合性能都比单一采用 PCVD 沉积硬质膜有不同程度的提高。其中,研究时间较长,且较成熟的是离子氮化(PN)-PCVD TiN 复合处理技术^[7,9],采用此方法可有效地改善膜/基结合强度,复合膜层的表面硬

度达到 HV2500。

1.3.3 物理气相沉积(PVD)

物理气相沉积(PVD)是制备硬质薄膜的主要方法之一。物理气相沉积除传统的真空蒸发和溅射沉积外,还包括近 30 多年来蓬勃发展起来的各种离子束沉积,离子镀和离子束辅助沉积。沉积技术主要类型包括:真空蒸发,直流二(三)极溅射,磁控溅射,阴极电弧离子镀,强电流电弧(热弧)离子镀,离子束沉积,离子束辅助沉积等等。

2 表面复合处理在模具上的应用

2.1 离子氮碳共渗与类金刚石复合

类金刚石薄膜(Diamond-like Carbon fi,DLC),是含有金刚石结构(sp^3 键)的非晶碳膜。是一类性质类似于金刚石,同时又具有自身独特摩擦学特性的材料。

DLC 具有高硬度($10\sim 80 \text{ GPa}$)、低摩擦系数($0.07\sim 0.3$)、高弹性模量、高的声传播速率、高热导率、可调带隙宽度($1.2\sim 2.7 \text{ eV}$)、可调的电阻率和折射率、良好的透光性(厚度较小时)、良好的化学惰性和生物相容性、低的表面能等特性,DLC 膜层的结构、性能及应用列于表 2^[11]。

DLC 膜的沉积温度低,广泛应用于各种模具上。制备 DLC 薄膜的方法有很多,沉积条件与结构的差异,会使 DLC 薄膜的相关性能在较大的范围内变化。

2.1.1 表面复合处理后材料的硬度

采用不同的沉积方法所制备的 DLC 膜的硬度差异很大,用磁过滤阴极电弧法可以制备出硬度达到甚至超过金刚石的 DLC 膜^[12]。广州有色金属研究院用阴极电弧法制备的 DLC 膜,最高硬度可达 50 GPa 以上,而用离子源结合非平衡磁控溅射法制备的 DLC 膜的硬度为 21 GPa ^[13]。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,若薄膜的厚度达不到测试时所加负载所需的最低厚度要求,则测得的数据就是膜/基的硬度,故测试的硬度值与基体的硬度有很大关系。

表 2 DLC 膜层的结构、性能及应用
Table 2 Structure, properties and applications of DLC film





名称	膜层的结构与膜厚	组成	硬度/GPa	应用
单层 DLC	 DLC膜厚约5nm~2μm 基板	a-C:H	15~50	塑性加工模具、玻璃成型模具、 截断刀、切削刀具、滑动部件、 装饰品、精密测量部件
		ta-C	50~80	切削刀具
带中间层 DLC	 DLC膜厚约2μm 中间层厚约0.2μm 基板	Me/a-C:H Si SiC Cr/Ti Cr Nb	15~50	塑性加工模具、塑料注射成型 模具、滑动部件、装饰品
梯度组成 Me-DLC	 DLC膜厚约2μm 梯度层厚约3μm 中间层厚约0.2μm 基板	MeC:H/a-C:H Ti Cr≤10at. % W	10~25	燃料喷射泵、齿轮、轴承、阀门、 活塞环、活塞、人工关节、树脂 注射成型模具
多层膜	 DLC膜厚约3μm, 可沉 积n层约0.05μm的膜 中间层厚约0.2μm 基板	(MeC:H/a-C:H) _n Ti Cr≤10at. % W	10~25	

表 3 不同基体材料镀 W-DLC 的硬度
Table 3 Micro-hardness of W-DLC deposited on different substrate materials

基体	镀膜前硬度 HV _{0.025,15}	镀膜后硬度 HV _{0.025,15}
38CrMoAl 调质	338	1240
38CrMoAl 氮化	941	2136
H13 钢调质	500	1380
H13 钢离子氮碳共渗	1150	2175

注:W-DLC 的厚度为 2.5~2.8 μm
2.1.2 表面复合处理后的微观形貌

图 1 为各种 DLC 薄膜横截面的 SEM 形貌. 由

图 1(a)可见,镀在硅片上的 DLC 膜层微观结构清晰,厚度均匀,约 3 μm. 梯度过渡层为柱状晶结构,厚度约 1.5 μm,晶粒边界致密,梯度过渡层与类金刚石结构过渡平滑,没有出现突变结构. DLC 为无定形结构,与过渡层结合良好. 图 1(b)为 H13 钢离子氮化(PN)+DLC 膜. 从图 1(b)中可以看出,DLC 膜层与基体之间有一明显的过渡层,过渡层下面离子氮化的化合物层约厚 1.2 μm. 图 1(c)为在未处理的 H13 钢表面镀 DLC 膜,从图 1(c)可以看出,DLC 膜与基体之间过渡层的厚度约为 1.5 μm.

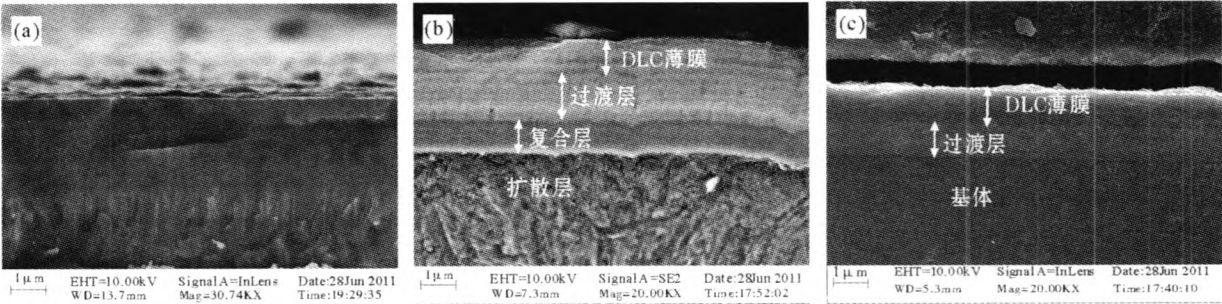


图 1 各种 DLC 薄膜的横截面 SEM 形貌
(a)Si 片上的 DLC; (b)离子渗氮后的 H13 钢表面镀 DLC; (c)未处理的 H13 钢表面镀 DLC
Fig. 1 Cross-section SEM image of DLC films
(a) DLC deposited on Si wafer; (b) DLC on H13 steel treated by plasma-nitrogen; (c) DLC on H13 steel

2.1.3 表面复合处理后材料的摩擦性能

DLC 薄膜的摩擦学性能与载荷、速度、摩擦副材料、润滑条件、温度及湿度等因素密切相关. 笔者主要研究了不同载荷对摩擦性能的影响. 摩擦条件为: 滑动速率 $v=0.4186\text{ m/s}$, 测试时间 30 min, 载荷分别为 1.96, 3.43, 4.9 和 6.37 N.

图 2(a) 为 H13 钢未经离子渗氮处理直接在其表面镀 DLC 薄膜的样品, 在不同载荷下与 Si3N4 陶瓷球对磨的摩擦系数变化曲线. 从图 2(a) 可以看出, 随着载荷的增大, DLC 薄膜的摩擦系数先增大后减小. 载荷增加到 6.37 N 时, 摩擦系数曲线与载

荷 4.9 N 的摩擦系数曲线接近, 6.37 N 时的摩擦系数达到最低值 0.1435.

图 2(b) 为 H13 钢经离子渗氮处理后在其表面镀 DLC 薄膜的样品, 在不同载荷下与 Si3N4 陶瓷球对磨的摩擦系数变化曲线. 从图 2(b) 可以看出, 在 1.96, 3.43, 4.9 和 6.37 N 的载荷下, DLC 薄膜的摩擦系数曲线基本重合, 即在此范围内, 载荷对其摩擦系数的影响不大, 摩擦过程中摩擦系数数值很稳定, 几乎没有波动, 摩擦系数最小达到 0.0844.

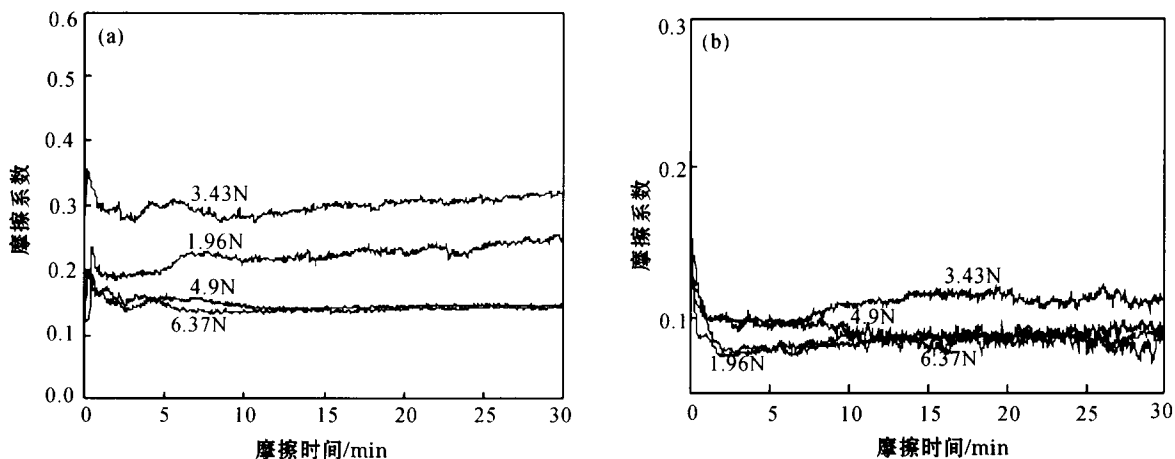


图 2 DLC 薄膜在不同载荷下的摩擦系数曲线
(a) H13 未渗氮处理表面镀 DLC; (b) H13 钢离子渗氮处理后表面镀 DLC
Fig.2 The friction coefficient of DLC films under different loads
(a) on H13 steel; (b) H13 steel treated by plasma-nitrogen

2.1.4 表面复合处理后材料的表面硬度

H13 钢调质的硬度为 $480\text{HV}_{0.025,15}$, 调质后镀 DLC 膜和经离子氮碳共渗化处理后镀 DLC 膜, H13 钢样品的表面硬度分别为 $1380\text{HV}_{0.025,15}$ 和 $2100\text{HV}_{0.025,15}$. 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, 而测试硬度时, 薄膜的厚度往往达不到测试时所加负载所需的最低厚度要求, 测试出的硬度数据均为膜/基硬度, 故测得的薄膜硬度值与基体的硬度有很大关系. 由于经离子氮碳共渗后, H13 钢的表面硬度提高到 $1096\text{HV}_{0.025,15}$, 增加了对 DLC 膜的承载能力, 因此, 经离子氮碳共渗后镀 DLC 膜的硬度高于经调质后镀 DLC 膜的硬度.

2.2 DLC 膜在模具上的应用

2.2.1 铝塑复合管成型模具

经离子碳氮共渗的模具使用 1 个月后, 模具的工作面已粘有铝粉, 使铝塑复合管的表面质量不合格. 在同样的工作条件下, 经离子碳氮共渗 + DLC 处理的模具工作面仍然光滑没有粘铝粉. 由于 DLC 膜的摩擦系数低, 在无润滑或低润滑的条件下, 防止了铝粉的粘着, 提高了生产效率, 模具的使用寿命可提高 3 倍以上.

2.2.2 制冷机活塞

自由活塞斯特林制冷机在空间观测、侦察、固体电子学及低温生物方面有广泛的应用前景. 活塞是影响其制冷效率和使用寿命的关键部件, 由于采用间隙动密封, 要求活塞在无油润滑的条件下可长时间可靠运行, 即间隙必须控制在一定范围才能保证

压缩比,经离子碳氮共渗+DLC处理后的活塞,摩擦力小,提高了活塞的无润滑摩擦性能及使用寿命。

3 结束语

随着模具产业的发展和调整,中、高档模具产品所占份额会越来越多,表面处理技术在模具上的应用会越来越广泛,特别是表面复合处理技术有着单一处理无法达到的优越性,必将日益广泛应用于模具行业。但是,与国外相比,国内在模具表面处理的研究开发工作相对较少。目前,国内对高端模具存在庞大需求,而模具表面复合处理的技术水平不高、装备较落后。这需设备生产厂、高等院校、研究院及最终用户等多方的共同努力,加强模具表面处理新技术的研究开发,共同促进我国模具产业的发展。

参考文献:

- [1] 侯惠君,代明江,林松盛,等. 选择合理涂层提高模具的使用寿命[J]. 模具制造,2006(9):67-69
- [2] TÖNSHOFF H K, BLAWIT C, RIE K T, et al. Effects of surface properties on coating adhesion and wear behaviour of PACVD-coated cermets in interrupted cutting[J]. Surf Coat Technology,1997,97:224.
- [3] SANDERS F H M. On the adhesion of plasma-deposited TiN on M2 steel[J]. Materials science and engineering A, 1991,139:85-90.
- [4] MCKENZIE D R, cFALL W D, SAINTY W G, et al. New technology for PACVD[J]. Surface and Coatings Technology,1996,82:326-333.
- [5] SUCHENTRUNK R, STAUDIGL G, JONKE D, et al. Industrial applications for plasma processes—examples and trends[J]. Surface and Coatings Technology,1997,97:1-9.
- [6] 刘锦云,刘颖,涂铭旌. TiC中间过渡层对硬质合金表面沉积(类)金刚石的影响[J]. 金属热处理学报,1996,17(增刊):38.
- [7] 谢飞. 离子渗氮-等离子体增强化学气相沉积 TiN 复合处理的实验与理论研究[D]. 西安:西安交通大学博士论文,1997:12.
- [8] KÖNIG U, TABERSKY R, VAN DEN BERG H. Research, development and performance of cemented carbide tools coated by plasma-activated chemical vapour deposition[J]. Surface and Coatings Technology,1991,50:57-62.
- [9] PARK J R, SONG Y K, RIE K T, et al. Hard coating by plasma-assisted CVD on plasma nitrided stellite[J]. Surface and Coatings Technology,1998,98:1329-1335.
- [10] 白辰东. 等离子体增强化学气相沉积硬质膜膜基结合强度及耐腐蚀性研究[D]. 西安:西安交通大学博士论文,1994:12.
- [11] 袁镇海. 硬质膜材料与技术及应用的新进展[C]//广东真空学会年会论文集. 广州:广东省真空学会,2005.
- [12] 赵建平,王曦,陈智颖,等. 非晶金刚石薄膜的制备及其性能研究[C]//96 中国材料研讨会论文集(1-2 分册). 北京:中国材料学会,1997:326-329.
- [13] 代明江,林松盛,侯惠君,等. 用离子源技术制备类金刚石膜研究[J]. 中国表面工程,2005,18(5):16-19.

The applications of surface treatment technologies on dies

HOU Huijun¹, DAI Mingjiang¹, LIN Songsheng¹, WEI Chunbei¹, LIAO Fang^{1,2}, HU Fang¹

1. Guangdong General Research Institute of Industrial Technology, New Materials Department, Guangzhou 510650, China; 2. South China University of Technology, School of Materials Science and Engineering, Guangzhou 510640, China

Abstract: This paper reviewed the new technologies of surface treatment on dies including chemical vapor deposition (CVD), plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD), physic vapor deposition, et al. The emphasis was focused on the properties and applications of the composite treatment of plasma nitro-carburizing and DLC films on dies.

Key words: dies; surface treatment; plasma nitro-carburizing; diamond-like carbon films; properties