

文章编号: 1005—8893 (2001) 01—0024—04

离子氮化—PECVD TiN 膜复合处理 提高切边模具寿命研究^{*}

谢 飞¹, 何家文²

(1. 江苏石油化工学院 机械工程系, 江苏 常州 213016; 2 西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室, 陕西 西安 710049)

摘要: 对用于制作冷作模具的两种高速钢 W18Cr4V 和 W6Mo5Cr4V2Al 进行离子渗氮—PECVD TiN 复合处理, 研究了复合处理层的组织与性能特点。结果表明: 较之单一 PECVD TiN, 离子渗氮—PECVD TiN 复合处理改善膜基界面结合, 显著提高膜基结合强度与耐磨性; 采用优化的复合处理可提高高速钢制不锈钢六角螺栓切边模使用寿命一倍以上。

关键词: 离子氮化; 等离子体增强化学气相沉积; 氮化钛; 模具; 复合处理

中图分类号: TG 156.8⁺2; TG 174.444; TG 162.43

文献标识码: A

随着冷挤压技术的发展, 对模具的强度、韧性和耐磨性提出越来越高的要求, 尤其是黑色金属冷挤压模具, 受力剧烈, 工作条件十分恶劣, 对模具材料的要求比较高。这时高碳工具钢及 Cr12 型模具钢就不能满足使用要求, 须采用高速钢 W18Cr4V、W6Mo5Cr4V2Al 等制作。为提高高速钢的耐磨性, 在高速钢表面沉积 TiN 等硬质膜是一个有效途径^[1, 2]。采用氮化—气相沉积硬质膜则可进一步提高膜—基结合强度及膜的耐磨性^[3, 4]。目前的研究大多集中于氮化—物理气相沉积 (PVD) TiN 复合处理^[5, 6]。而等离子体增强化学气相沉积 (PECVD) 将辉光放电等离子体引入化学气相沉积 (CVD) 过程来激活沉积反应, 使成膜温度降至与 PVD 相当的水平, 并继承了 CVD 的绕镀性好、设备较简单等特点, 适合处理形状较复杂的模具; 另外 PECVD 在设备结构及工艺特点上与离子氮化接近, 因此更适合与氮化结合进行复合处理^[7]。

本研究针对高速钢进行离子氮化—PECVD TiN 复合处理 (以下简称复合处理), 研究高速钢的复合处理特性, 用优化的复合处理提高冷作切边

模具的使用寿命。

1 试验方法

试验材料为 W18Cr4V 和 W6Mo5Cr4V2Al 高速钢, 经常规热处理后硬度分别为 HRC63~64 和 HRC65~67。

采用 ZD—450 型直流 PECVD 设备进行复合处理, 设备原理与结构详见文献 [8]。处理介质为高纯度 N₂、H₂、Ar、TiCl₄, 沉积前采用超声波将试样在丙酮等清洗剂中清洗。试样入炉后预抽真空 < 10 Pa, 然后通入适量 H₂、Ar, 起辉与辅助热源一起将试样加热至氮化温度。氮化保温完毕后立刻进行 TiN 的沉积。具体工艺参数详见表 1。采用 CIT—1 型红外测温计测量试样表面温度, 采用 S—2700 型扫描电镜及 Neophot—21 型光学显微镜观察组织特征。用本课题组研制的 TCY—A 型涂层压入仪测定膜—基结合强度, 以膜不出现剥落或不开裂的最大压力 P_c 为评定指标, 这种压入仪的性能特点参见文献 [9]。用 M—200 型磨损试验机采用环—块磨损试验法测定膜的耐磨性, 磨损试样

* 收稿日期: 2000—09—02

作者简介: 谢飞 (1964—), 男, 上海人, 副教授, 博士, 主要从事材料表面工程方面的研究。

为长方形，配副为淬火、低温回火态 40Cr 滚轮，硬度为 HRC53，滑动速度：0.412 m/s，润滑条件：30 #机油（8~10）滴/分，载荷 500 N。每隔一段时间测量磨痕宽度来度量磨损。

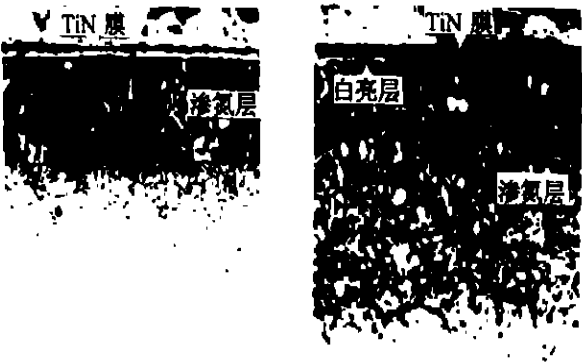
表 1 试验工艺参数

序号	离子氮化工艺参数			PECVD TiN 膜工艺参数	试样材料
	$V(N_2) : V(H_2)$	时间/h	温度/℃		
1				$V(N_2) : V(H_2) : V(TiCl_4) =$	
2	1:9	1	510	1:1:0.2	W18Cr4V
3	1:3	20 min	450	$t: \sim 510\text{ }^{\circ}\text{C}$	W6Mo5Cr4V2Al
4	1:3	1	510	$p: \sim 100\text{ Pa}$	
5	1:1	1	510	$t: 20\text{ min}$	
6	3:1	1	510		

2 试验结果与分析讨论

2.1 膜—基组织

图 1 为复合处理 W18Cr4V 的典型膜—基金相组织。当 PECVD TiN 与低温（450℃）短时（20 min）渗氮层及较低氮势条件（ $V(N_2) : V(H_2) = 1:9$ ， $V(N_2) : V(H_2) = 1:3$ ）下得到的渗氮层复合，膜基间无连续氮化物层（图 1a）；与高氮势（ $V(N_2) : V(H_2) = 1:1$ ， $V(N_2) : V(H_2) = 3:1$ ）渗氮层复合，膜基间出现很薄的连续氮化物层（图 1b）。SEM 观察表明：TiN 晶粒很细小，膜层相当致密（图 2）。



a. 400x b. 800x
图 1 典型的复合处理膜—基金相组织

2.2 膜—基结合强度

图 3 为不同工艺处理的膜—基结合强度测试结果。较之未氮化的单一 PECVD TiN 膜，不同工艺的复合处理均提高膜基结合强度，但对 W18Cr4V 以 $V(N_2) : V(H_2)$ 为 1:3、510℃渗氮时间 1 h 的复合处理效果最好（工艺 4），对 W6Mo5Cr4V2Al 以 $V(N_2) : V(H_2)$ 为 1:9 的复合处理效果最好

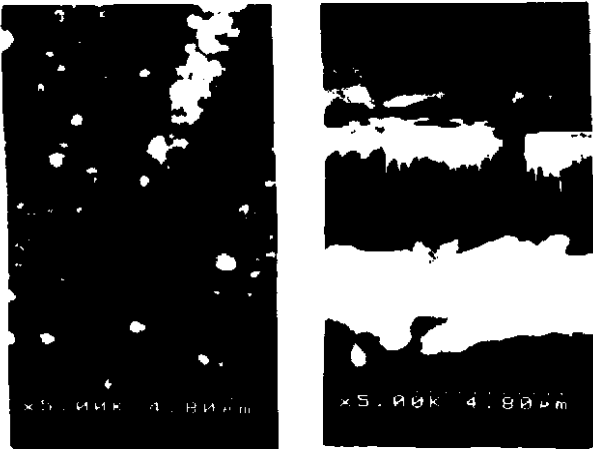


图 2 TiN 膜表面与纵截面断口的 SEM 形貌

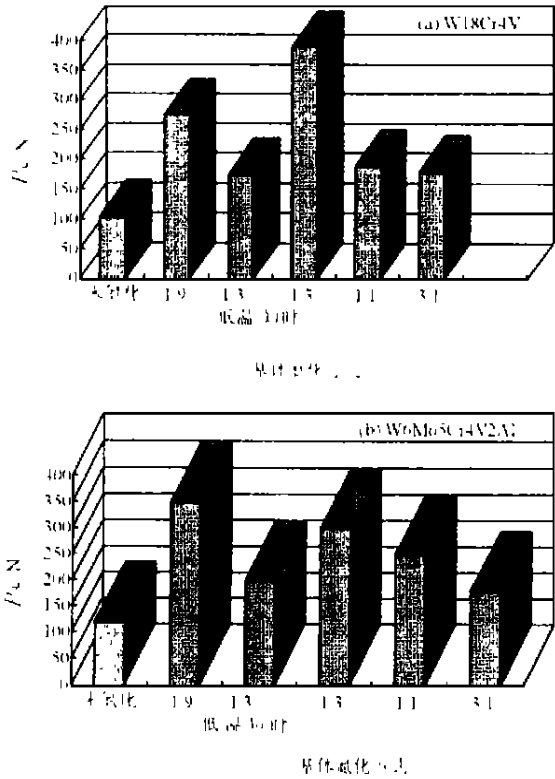


图 3 不同工艺处理膜的膜—基结合强度

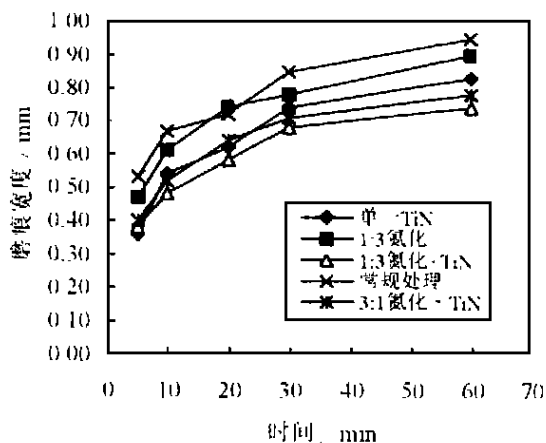
(工艺 2)。这与不同氮化处理所得的氮化层的相结构有关。上面的结果与文献 [10] 的研究表明, 随渗氮气氛的 $V(N_2):V(H_2)$ 值提高, 高速钢渗氮层中 W_2N 、 CrN 、 VN 合金氮化物及 γ' 、 ϵ 增加, 当 $V(N_2):V(H_2)$ 达一定值后, 渗层表面出现一薄层连续 $\gamma'-Fe_4N$ 、 $\epsilon-Fe_{2-3}N$ 的氮化物层。 W_2N 、 CrN 、 VN 具有与 TiN 相同的晶体结构及相近的晶格常数, 当渗层最外面存在大量 W_2N 、 CrN 、 VN 时, TiN 可以此为核外延生长, 从而获得较高的膜基结合强度; $\epsilon-Fe_{2-3}N$ 相的晶体结构不同于 TiN , TiN 不可能沿其外延生长, $\gamma'-Fe_4N$ 虽然具有与 TiN 一样的晶体结构, 但晶格常数与 TiN 的差距较 W_2N 等的晶格常数与 TiN 的差距要大, TiN 在 γ' 上的外延生长没有在 W_2N 、 CrN 、 VN 上的容易。当渗层中 ϵ 、 γ' 相增加时, 由于 ϵ 、 γ' 位于渗层外部, 从而减少了 TiN 沿 W_2N 等氮化物外延生长的几率, 降低膜基结合强度。由于渗氮层的形成, 沉积 TiN 的基体硬度提高, 从而使高速钢对 TiN 膜的支撑作用增强, 这是提高膜基结合强度 (P_c) 的另一因素, 因此, 对经较高 $V(N_2):V(H_2)$ 气氛氮化的试样, 渗氮层虽含有大量 ϵ 相, 但较之未氮化样, P_c 仍有所提高。

2.3 耐磨性

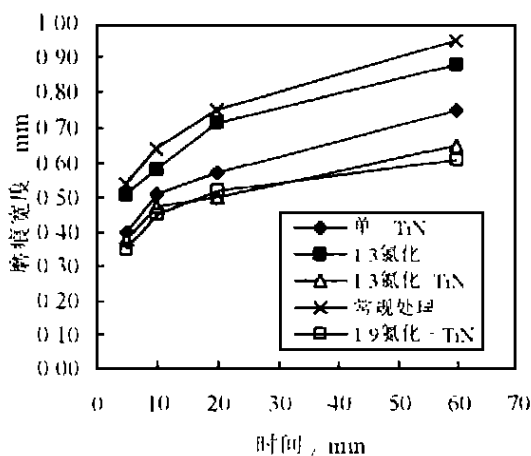
图 4 为经常规处理、离子渗氮处理、单一 PECVD TiN 及复合处理的 W18Cr4V、W6Mo5Cr4V2Al 试样的滑动磨损试验结果。离子渗氮提高高速钢的耐磨性; 单一 PECVD TiN 的耐磨性比离子氮化的高得多, 而复合处理层的耐磨性比单一 PECVD TiN 的还要高。复合处理较单一 PECVD TiN 具有更高耐磨性, 这可能是由于常规沉积膜层并不完全只是 TiN , 还存在一定 Ti_2N 、 Ti_3N 的硬度较 TiN 低; 复合处理沉积 TiN 时, 预氮化基体中的氮可能从基体扩散进膜层, 与 Ti_2N 反应, 生成 TiN , 提高膜层的硬度, 从而有助于提高膜层的耐磨性。

对单一 PECVD TiN 及复合处理层的磨损面的研究表明, 在一定磨损时间内, 宏观观察 TiN 膜仍分布于试样表面, 但采用 SEM 观察时, 则发现单一处理表面分布有许多大小不一的剥落坑, 部分 TiN 膜已剥落, 而复合处理的 TiN 则均匀分布在试样表面, 经摩擦变形后, 变得非常平滑。单一 PECVD TiN 膜上剥落坑的产生主要是由这种处理膜的膜-基结合强度低造成。剥落坑的产生使得试

样真实接触面积减小, 实际接触应力增大, 促进未剥落区膜进一步剥落; 同时, 剥落下的高硬度 TiN 磨屑若残存于摩擦副接触面, 则起磨粒作用, 加剧磨损。



(a) W18Cr4V



(b) W6Mo5Cr4V2Al

图 4 滑动磨损试验结果

2.4 模具实用结果

M10 不锈钢六角螺栓切边模采用 W6Mo5Cr4V2Al 制造, 经常规处理后, 对其按表 1 的工艺 2 进行复合处理。使用结果表明, 常规热处理的模具, 使用寿命约 8 000 次, 此时模具刃口的垂直磨损量为 0.023 mm, 磨损方式主要为犁削; 按工艺 2 进行复合处理的模具, 使用 8 000 次时, 模具刃口磨损仅 0.011 mm, 16 000 次时刃口磨损 0.020 mm, 最后是以模具刃口出现剥落坑方式失效, 使用寿命约 16 800 次。由此可见, 复合处理使膜与基体有良好的结合, 较之常规热处理, 模具表面由于沉积了高硬度的 TiN , 使其抗犁削磨损性能提高, 模具的失效方式从犁削磨损转变为表面疲

劳剥落, 从而显著提高了模具的使用寿命。

3 结 论

(1) 高速钢离子渗氮—PECVD TiN 复合处理改善膜基结合条件, 显著提高膜基结合强度与耐磨性;

(2) 较常规热处理, 采用优化的复合处理可提高冷挤压不锈钢六角螺栓切边模使用寿命一倍以上。

参考文献:

- [1] Bromark M, Larsson M, Hedenqvist P, et al. PVD Coatings for Tool Applications: Tribological Evaluation [J]. Surf Eng, 1994, 10 (3): 205—214.
- [2] Krishnan Narasimhan, S Prasad Boppara, Deepak G Bhat. Development of a Graded TiCN Coating for Cemented Carbide Cutting Tools——a Design Approach [J]. Wear, 1995, 188: 123—129.
- [3] Cho S—S, Komvopoulos K. Wear Mechanisms of Multi—layer Coated Cemented Carbide Cutting tools [J]. Journal of Tribology, 1997, 119: 8—17.
- [4] Hock K, Leonhardt G, Bucken B, et al. Process Technological Aspects of the Production and Properties of in Situ Combined Plasma—nitrided and PVD Hard—coated High Alloy Tool Steels [J]. Surf Coat Technol, 1995, 74—75: 339—344.
- [5] Sun Y, Bell T. Plasma Surface Engineering of Low Alloy Steel [J]. Mater Sci Eng, 1991, A140: 419—434.
- [6] Korhonen A S, Sirvio E H, Sulonen M. Plasma Nitriding and Ion Plating with an Intensified Glow Discharge [J]. Thin Solid Films, 1983, 108: 387.
- [7] 谢飞, 何家文, 马宝钊. 氮化—气相沉积硬质膜复合处理技术与应用 [J]. 机械工艺师, 1997 (7): 29—30.
- [8] 白辰东. 等离子体化学气相沉积 TiN 基硬质镀层膜基结合强度及腐蚀行为的研究 [D]. 西安: 西安交通大学, 1994.
- [9] 谢飞, 袁军伟, 徐可为 等. 连续压入法评定 W18Cr4V 高速钢离子渗氮与离子氮碳共渗层脆性 [J]. 工具技术, 1997, 31 (11): 3—5.
- [10] Xie Fei, Yuan Junwei, Xu Kewei, et al. The Influence of the Nitrided Layer Structure of W18Cr4V High Speed Steel on the Bonding Strength of PECVD TiN Films [C]. Beijing: China Machine Press, 1997. 360—363.

Prolonging the Service Life of Edge—Cutting Die by Duplex Treatment of Plasma Nitriding—PECVD TiN Film

XIE Fei¹, HE Jia—wen²

(1. Department of Mechanical Engineering, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China; 2. State Key Laboratory for Mechanical Behaviour of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Duplex treatments of plasma nitriding—PECVD TiN films were employed for W18Cr4V and W6Mo5Cr4V2Al high speed steel. The structure and properties of the duplex—treated layers were studied. The results show that the duplex—treatment ameliorates the state of the boundary between the film and the substrate, and hence significantly improves the bonding strength and the wear resistance compared with the single deposition of TiN films. And when the optimized duplex—treatment was employed to a die made of high speed steel for cutting edge of cold—forming stainless steel bolts, the service life of the die was more than doubled.

Key words: plasma nitriding; plasma—enhanced chemical vapour deposition; TiN; Die; duplex treatment