

离子渗氮用气对后续磁控溅射镀层性能的影响

王军勇, 陈炳州, 孙海林

(浙江汇锦梯尔镀层科技有限公司, 杭州 311305)

摘要:以 40Cr 钢为基体材料,进行离子氮化和闭合场非平衡磁控溅射 PVD 复合表面处理工艺试验。重点探讨用氮、氢混合气体及工业用氨进行离子氮化所得到的白亮层对后续 PVD 镀层性能的影响。测试了镀层厚度、膜基结合力及摩擦学性能。结果显示,不同渗氮气体得到的复合镀层临界划痕载荷均大于 60 N,洛氏压坑边缘均无剥落,但氨处理的压坑边缘有少量坍塌并出现裂纹,表明其白亮层存在缺陷,在球坑试验的试样上也直接观察到缺陷的存在。存在缺陷的白亮层断裂韧性低,压坑试验时,缺陷处启动裂纹并扩展,导致化合物层和 PVD 镀层的剥落。销盘磨损试验结果表明,用氮和氢混合气体氮化后镀 CrTiAlN 具有更好的综合摩擦学性能。

关键词: 40Cr 钢; 离子氮化; 磁控溅射; 复合表面处理; 比磨损率

中图分类号: TG174.444

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2011)03-0023-05

Effect of Plasma Nitriding Gas on the Subsequent Magnetron Sputtered Coatings

WANG Jun-yong, Chen Bin-zhou, SUN Hai-lin

(Zhejiang Huijin-Teer Coatings Tech. Co., Ltd., Hangzhou 311305)

Abstract: A complex surface treatment with plasma nitriding and closed field unbalanced magnetron sputtering PVD coating was applied on a medium carbon steel 40Cr. The industrial ammonia and the mixture of nitrogen and hydrogen were used as reaction gases for nitriding. It's emphasized to study the effects of different nitride compounds produced by different gases on the subsequent PVD coatings. Coating thickness, bonding strength and tribological aspects were tested. Experimental results show that the critical loads of scratch test are higher than 60 N for both nitriding gases used. The indentation tests show free of peeling off at the edges of the indents, but the ammonia nitrided one reveals slight collapse and a few radiated cracks with regard to the indents. Low fracture toughness of the defected compound layer would initiate crack by indentation test and the crack growth leading to delamination of the compound as well as the PVD layer. In fact, the defects could be observed with ball crater test. The results of pin-on-disk test indicate that the complex treatment using mixture gas of nitrogen and hydrogen for nitriding is of better comprehensive tribological behavior.

Key words: 40Cr steel; plasma nitriding; magnetron sputtering; complex surface treatment; specific wear rate

0 引言

工件氮化后进行 PVD 镀层复合处理,其优点为提高膜基结合力,并提高工件表面的承载能力,改善摩擦学性能^[1-3]。不同的研究对氮化白亮层处理方法不一致,主要是由于涉及到氮化作为后续 PVD 镀层的预处理时,白亮层对镀层性能的影响尚未完全明确。如果 PVD 镀前处理采用离子氮化,则出现两类情况。一类是在 PVD 镀前将氮化白亮层去除并抛光^[4],另一类则是保留了白亮层^[5]。文献[1]提到了采用离子氮化法制得不同厚度白亮层,然后进行 PVD 镀层处理,改善

了试样表面的性能。而气体氮化后,白亮层较为疏松,一般应将其去除^[3]。

就材料特性而言,化合物层和镀层均为金属氮化物。两者成分和结构相似,应该有很好的结合。如果在承载时发生剥落,未必是结合力差的原故,也可能有其他原因所致。氮化白亮层具有较高硬度,能够有效地支撑表面的 PVD 镀层。如果能够解决剥落问题,化合物层的存在,不仅没有害处,反而可以帮助 PVD 镀层起抗磨作用。

分析剥落的具体过程发现,镀层剥离未必出现在镀层和化合物层之间。实践表明氮化的化合物层质量和使用工业氨作原料有关。一般氨的来源为工业副产品,含有较多水汽,氧等杂质,这些杂质可能对扩散层影响不大,但形成白亮层

时,却会引入很多缺陷。白亮层的破坏完全可能带动其上的 PVD 镀层一起剥落^[6]。文中探讨用较为纯净的氮、氢气先氮化后再进行 PVD 镀膜,并和传统的氨气氮化作比较。

1 试验条件

试样基体用 40Cr 钢,化学成份为(质量分数) 0.37% ~ 0.44% C,0.17% ~ 0.37% Si,0.50% ~ 0.80% Mn,0.80% ~ 1.10% Cr。试样规格为 Φ 20 mm×5 mm,调质处理后硬度为 24~28 HRC。使用常规的离子氮化炉 LDMC100-F 作氮化,再在闭合场非平衡磁控溅射镀膜设备中加 PVD 镀层。渗氮气体用工业用氨气以及纯度 $\geq 99.9\%$ 的氮气和氢气两种,具体工艺参数及氮化试样编号见表 1。渗层的金相腐蚀剂用 2%~4% 硝酸

酒精溶液。

1 号试样离子氮化处理后经 1.5 μm 金刚石研磨膏抛光,丙酮超声清洗 15 min,热风吹干。2 号试样氮化后用 1200 号金相砂纸轻轻磨去表面污物,然后经 1.5 μm 金刚石研磨膏抛光,表面光亮后,丙酮超声清洗 15 min,热风吹干。

PVD 镀层用的镀膜设备为 Teer UDP850 闭合场非平衡磁控溅射离子镀膜机。PVD 工艺设定约为 3 μm 的 CrTiAlN 镀层,其中 Cr 靶、Al 靶和 Ti 靶的功率分别约 3 kW、2.5 kW 和 3 kW,本底真空度为 4×10^{-2} Pa。首先在试样上施加 500 V 的负偏压,通入纯度 $\geq 99.999\%$ 的氩气溅射清洗试样 30min,除去表面可能存在的钝化膜,镀层沉积过程的负偏压设定 50~80 V,沉积时间 2.5 h。复合镀层的检测项目及检测方法见表 2。

表 1 离子氮化工艺参数
Table 1 Parameters of plasma nitriding

编号	氮化温度/℃	电压/V	气体成份	气压/Pa	保温时间/h
1	520~530	600~630	N ₂ :H ₂ = 1:4	360~400	6~7
2	520~530	600~630	工业用氨	360~400	8~9

表 2 镀层检测项目及测试方法
Table 2 Testing items and methods of the coatings

检测项目	检测设备	试验方法
洛氏压坑试验	HR150A 洛氏硬度计	载荷 1 470 N,加载时间 10 s
划痕试验	Teer ST30 划痕测试仪	设定载荷 80 N
球坑测膜厚	Teer BC-2 球坑测厚仪	硬质合金球磨削 1.5 min
销盘试验	Teer 销盘磨损测试仪	直径 5 mm 的 YG6 硬质合金磨球,载荷 20 N,转速 200 mm/s,测试时间:复合镀层 1 800 s,氮化试样 1 500 s

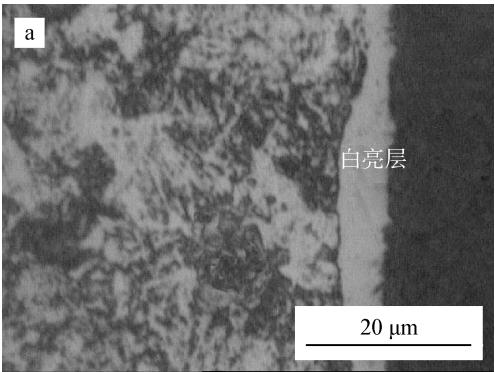
2 试验结果

2.1 氮化金相组织

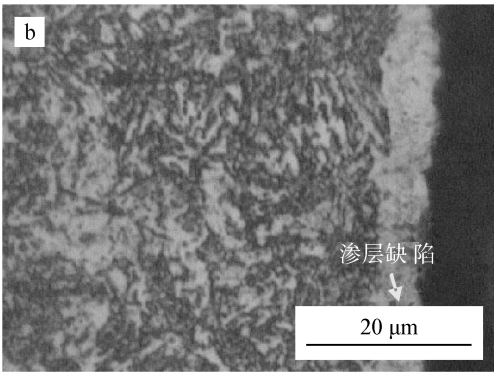
图 1 为 40Cr 试样氮化后的金相组织。其中,图 1(a)为 1 号试样用氮气和氢气混合气体离子氮化后的金相组织,白亮层厚度为 3~6 μm 。图 1(b)为 2 号试样氨气离子氮化后的渗层组织,白亮层内存在一些黑色的易腐蚀区域,厚度约为 6~8 μm ,两者差别为:氨气氮化所得白亮层的耐腐蚀性能相对较差,用氮氢混合气离子氮化的白亮层均匀致密,耐蚀性较好。

2.2 氮化硬度和渗层深度

40Cr 的基体的硬度约为 250 HV_{0.2}。1 号试样离子氮化后,9.8 N 平均表面维氏硬度为 714 HV,1.96 N 载荷测得的平均氮化表面维氏硬度值为 855 HV。2 号试样离子氮化后,9.8 N 试验载荷测得平均表面维氏硬度为 756 HV,1.96 N 载荷测得的平均氮化表面维氏硬度值为 807 HV。渗氮层硬度梯度分布如图 2 所示。参照渗氮层深度的测定方法,采用 1.96 N 载荷进行维氏硬度检测,1 号氮化试样的渗层总深度为 0.30~0.40 mm,2 号氮化试样的渗层总深为 0.4~0.5 mm。



(a) 1号氮化试样



(b) 2号氮化试样

图 1 40Cr 经 530 ℃ 离子氮化 8 h 的金相组织
Fig. 1 Metallurgical structure of 40Cr steel plasma nitrided at 530 ℃ for 8 h

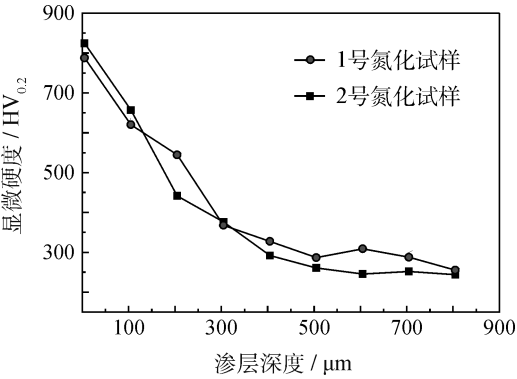
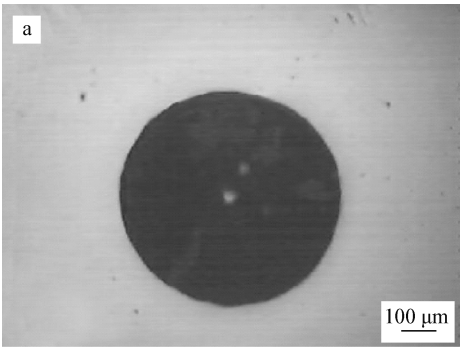


图 2 氮化渗层的显微硬度梯度
Fig. 2 Hardness profile of the plasma nitrided layer

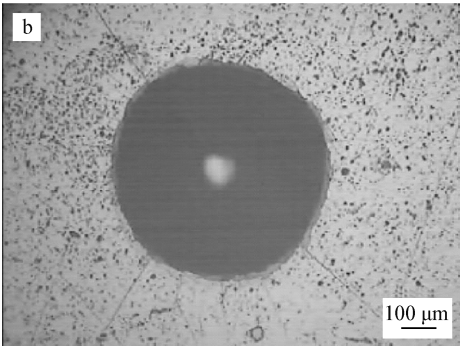
2.3 镀层的结合力

离子氮化后镀覆 CrTiAlN 镀层的结合力检测结果如图 3 ~ 4。

图 3 为洛氏压坑试验结果,(a)为 1 号试样氮化后加镀层的洛氏压坑,边缘光滑,无镀层剥落;(b)为 2 号试样氮化后加镀层的洛氏压坑,压坑边缘不如前者光滑,且出现几条放射状裂纹。

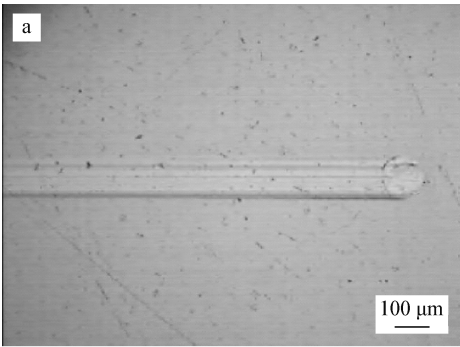


(a) 1号试样氮化后加镀层

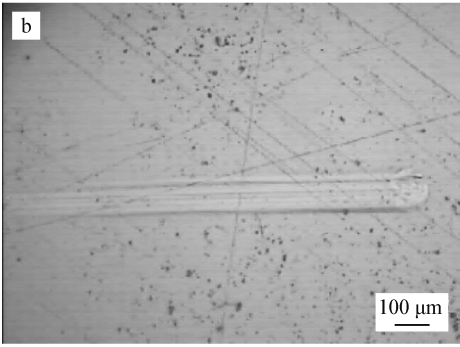


(b) 2号试样氮化后加镀层

图 3 离子氮化后镀覆 CrTiAlN 镀层的洛氏压坑试验
Fig. 3 The rockwell indentation tests of samples plating CrTiAlN on plasma nitride



(a) 1号试样氮化后加镀层



(b) 2号试样氮化后加镀层

图 4 离子氮化后镀覆 CrTiAlN 镀层的划痕试验
Fig. 4 The scratch tests of samples plating CrTiAlN on plasma nitride

图4为1、2号试样氮化后加镀层的划痕试验结果,没有出现剥离现象,说明镀层结合状况良好,镀层与基体之间的临界载荷均大于60 N。

2.4 摩擦磨损性能测试

图5(a)~(c)分别为氮化后加镀层处理和氮化试样的销盘磨损、球坑试验结果。将试样分为3组:(a)为1号氮化试样,(b)为1号试样氮化后加镀层,(c)为2号试样氮化后加镀层,由图5

结果测得比磨损率分别为 $1.14 \times 10^{-14} \text{ m}^3/\text{Nm}$ 、 $9.32 \times 10^{-17} \text{ m}^3/\text{Nm}$ 、 $2.29 \times 10^{-16} \text{ m}^3/\text{Nm}$,相应的硬质合金球摩擦副的磨损半径分别约为320 μm 、160 μm 和210 μm 。由图5(b)(c)试验结果测得,CrTiAlN镀层的实际厚度值分别约为3.4 μm 和3.2 μm 。图5(c)是氨气氮化后加PVD镀层,经球坑试验后,显示的缺陷。A为渗氮层中存在的缺陷,B为镀层表面存在的缺陷。

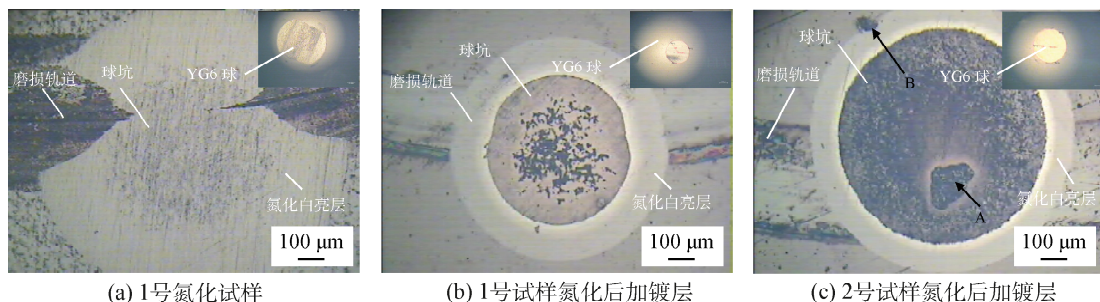


图5 氮化试样及氮化后加镀层试样的销盘磨损和球坑试验

Fig. 5 The pin-on-disk wear and ball crater tests of nitrided and plating on plasma nitrided samples

图6汇总了各试样的比磨损率和硬质合金球的磨损情况。

图7为销盘试验的摩擦学性能曲线,由曲线a可知,1号氮化试样的摩擦因数有明显变化过程,前200 s摩擦因数高达0.4~0.43,然后剧降至0.14~0.20,在700 s左右开始逐渐增加,约900 s时逐渐升高,并稳定在0.36左右。曲线b:1号试样氮化后镀CrTiAlN的摩擦因数为0.22~0.25,在销盘试验的前900 s内,摩擦因数逐渐增大,随后略有下降,渐趋于平稳,整个过程的摩擦因数没有明显起伏。曲线c:2号试样氮化后镀

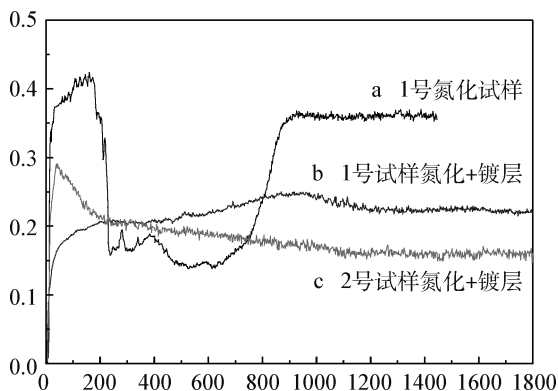


图7 摩擦因数曲线

Fig. 7 Friction coefficient curves of different samples

CrTiAlN的摩擦因数在跑合阶段出现骤升的过程,随后逐渐下降至0.16~0.18。

3 分析与讨论

划痕试验结果显示,CrTiAlN镀层与氮化白亮层之间的临界载荷均大于60 N,即两种离子渗氮气氛得到的白亮层与镀层之间的结合力均良好。两者洛氏压坑试验却表现出明显差别,图3(a)的压坑完好,图3(b)中存在坍塌以及出现放射状裂纹。对比两种结合力试验的不同结果可以看出,划痕试验以剪切为主的载荷下,两者均有很好的结合力,即氮化的化合物层表面和CrTiAlN镀层

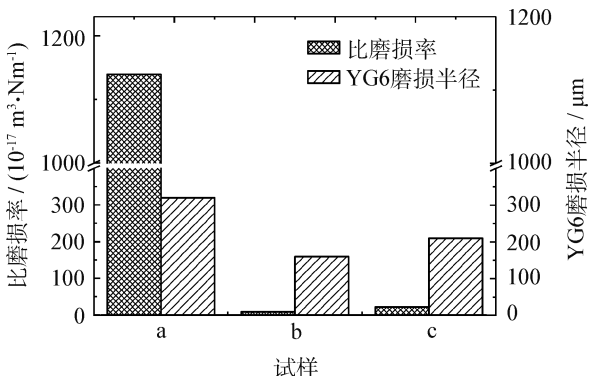


图6 各试样的比磨损率和硬质合金球的磨损半径

Fig. 6 Specific wear rate and counter-face radius after wear of different samples

表面可以有良好结合。压坑试验和划痕不同是以正压力为主,压强的应力场透入白亮层时,存在缺陷的部位由于断裂韧性低而萌生裂纹,并扩展透过 PVD 镀层,出现放射状裂纹。试验结果也证实了原来的预计即两种不同金属氮化物间有很好的结合力,薄弱环节在于白亮层中的缺陷。应用中往往将剥落看成镀层和氮化层结合不好,实际上剥落未必都是结合力问题,完全可能由于最薄弱部位先行开裂,再延伸至界面、表面,造成镀层连同白亮层一起剥落。

比较 3 种试样的销盘试验结果,显然单纯氮化的表面磨损最严重,1500 s 磨损后,白亮层基本上磨穿。氮化后加 CrTiAlN 镀层,使抗磨性能得到显著提高,试样 b 的比磨损率远低于氮化试样 a,约差两个数量级。试样 b 比 c 的比磨损率低是由于白亮层致密、缺陷少。从图 5(b)(c)还可看出,销盘磨损试验后,不同氮化气氛得到的白亮层与 CrTiAlN 镀层间均未剥离,也即其间的结合良好。氮化试样表面摩擦因数较高,在试验过程中发生的起伏,表明在磨损过程中接触到不同的层。试样 c 的摩擦因数略低于 b,可能和其中的缺陷起减摩作用有关。

4 结 论

不同渗氮气氛进行 40Cr 钢离子氮化,再在白亮层上镀制 CrTiAlN 镀层,进行结合力和摩擦磨损试验的主要结论如下:

(1) 氮、氢混合气和工业氨离子氮化后的白亮层上镀制 CrTiAlN,两者的结合均良好,划痕试验临界载荷都大于 60 N。

(2) 压坑试验表明,氨气离子氮化加 CrTiAlN 镀层出现坍塌以及出现放射状裂纹。白亮层中的缺陷是导致外加镀层剥落的重要原因。

(3) 氮、氢气离子氮化后镀制的 CrTiAlN 镀层具有良好的表面摩擦学性能。

5 致 谢

此研究得到西安交通大学何家文教授的帮助、指导,特此致谢。

参考文献

[1] Zukerman I, Raveh A, Landau Y, et al. Tribological properties of duplex treated TiN/TiCN coatings on plasma nitrided PH15-5 steel[J]. Surface & Coat-

ings Technology, 2007, 201: 6171-6175.

[2] Skoric B, Kakas D, Rakita M, et al. Structure, hardness and adhesion of thin coatings deposited by PVD, IBAD on nitrided steels[J]. Vacuum, 2004, 76: 169-172.

[3] Staia M H, Perez-Delgado Y, Sanchez C, et al. Hardness properties and high-temperature wear behavior of nitrided AISI D2 tool steel, prior and after PAPVD coating[J]. Wear, 2009, 267: 1452-1461.

[4] 侯惠君,代明江,林松盛,张姣姣. H13 钢等离子渗氮-类金刚石膜(DLC)复合处理的性能研究,材料研究与应用[J],2010,4(1): 36-39.

[5] 史雅琴,高玉周,刘莎. 低合金钢渗镀复合处理层的摩擦学性能[J]. 大连海事大学学报,2004,30: 86-89.

[6] 王荣滨. 模具氮化十种缺陷分析与消除措施[J]. 模具制造,2006,2: 57-61.

作者地址: 杭州市临安经济开发区青山大道 60 号 311305
Tel: (0571) 2365 1503

E-mail: wjy39390@qq.com

• 学术动态 •

2011 年第三届全国金属加工润滑技术 学术研讨会在北京召开

2011 年 5 月 21 ~ 23 日在北京科技大学会议中心召开了“2011 第三届全国金属加工润滑技术学术研讨会”,会议主题为“用创新的润滑技术推动金属加工过程节能减排与产品质量提高”。会议由中国金属学会青年委员会、北京机械工程学会、北京金属学会和北京科技大学主办。中国钢铁工业协会综合信息处处长薛壬海,中国有色金属工业协会铜铝部处长李德峰,中国金属学会青年委员会副主任、北京科技大学教授韩静涛,北京机械工程学会常务副秘书长李业壮,北京金属学会理事金永春,北京金属学会压力加工分会秘书长、北京科技大学教授孙建林,北京机械工程学会压力加工分会秘书长、冶金工业出版社编审张登科等有关领导出席会议并发表讲话;会议特邀李德峰处长、金永春理事、孙建林教授等领导和专家做大会主题报告。来自全国钢铁、有色金属加工企业、润滑油生产领域的专家、学者和企业负责人 130 余名代表参加了会议,大会收到有关论文约 40 篇,并出版了会议文集。