

离子渗氮对 Cr12MoV 表面 CrNiTiN 镀层耐磨性和表面能的影响

金 杰, 安 腾, 韩岁伍

(浙江工业大学, 浙江 杭州 310014)

摘 要: 在经过离子渗氮 (PN) 处理的冷作模具钢 Cr12MoV 基体上, 采用闭合场非平衡磁控溅射离子镀法制备 CrNiTiN 镀层, 与未渗氮的试样进行了膜/基结合力、耐磨性和表面能的对比。研究表明, CrNiTiN 膜层具有较低的表面能, 但是膜层和基体的结合力较差。Cr12MoV 钢经离子氮化后, CrNiTiN 膜层与氮化层间结合紧密, 提高了膜与基体的承载能力; 离子氮化处理使膜层的摩擦系数和磨损率明显降低; 离子氮化会提高 CrNiTiN 膜层总表面能, 但不会影响表面的抗粘性能。

关键词: CrNiTiN 膜层; 离子氮化; 结合强度; 耐磨性; 表面自由能

中图分类号: TG174.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)12-3325-05

Cr12MoV 是高碳冷作模具钢的一种, 适用于制造要求高耐磨性 (含有固态粉末或玻璃纤维) 的大型、复杂和高寿命的精密塑料模^[1]。由于塑料模具在使用过程中受力较大、磨损严重、易受侵蚀, 同时还会受到一定热压, Cr12MoV 模具在使用过程中经常因韧性不足而出现崩刃、脆裂导致失效^[1,2]。为了提高产品质量和延长模具使用寿命, 通过物理气相沉积技术在模具表面沉积含 Ni 陶瓷镀层的研究越来越多。Cheng^[3]等证明 CrNiN 膜层中, 随着 Ni 含量提高, 断裂韧性和抗磨性提高, 表面自由能下降, 在塑性成型上有巨大的应用潜力。Wo^[4]等的研究表明随着 Ni 含量上升, CrNiN 膜层的韧性和损伤容限提高。此外, Yang^[5]等采用直流磁控溅射技术制备 W-Ni-N 膜层, 随着 Ni 含量的提高会降低膜层和基体的结合强度。从中可以看出含 Ni 陶瓷镀层虽然在塑料模具上具有极大的应用潜力, 但是结合强度的不足限制了它的应用。

双处理技术是指在膜层沉积到基体材料之前采用化学预处理。大量的膜层系统 (例如 TiN、CrN、TiAlN、CrAlN、CrTiAlN) 已经应用在渗氮后的工件上 (例如 AISI H13 和低合金钢)^[6]。离子渗氮 (PN) 在基体表面形成一层氮化层, 渗氮层一般由扩散层与白亮层组成。白亮层的表面多是多孔疏松结构, 容易在镀层过程中分解而使结合强度降低。扩散层主要是 γ' -Fe₄N 相, γ' 相是具有面心立方结构的 Fe₄N 固溶体, 扩散层的形成提高了膜层的载荷承受能力, 同时提高了膜层

的结合强度和耐磨性^[7]。本研究在以前研究的基础上, 通过双处理技术先对 Cr12MoV 钢进行离子渗氮, 然后沉积 CrNiTiN 膜层, 研究离子渗氮对 CrNiTiN 膜层的结合力、耐磨性和表面能的影响。

1 实 验

选用 Cr12MoV 冷作磨具钢 (52HRC) 为基体材料, 尺寸为 30 mm×30 mm×3 mm。镀膜前对试样进行抛光, 用丙酮和酒精依次超声波清洗 20 min, 吹干备用。试样分为 A、B 2 组, A 组试样经离子氮化处理, 工艺如下: 炉内温度 520 °C, N₂ 与 H₂ 气体体积比为 2:3, 稳定辉光放电并保持 4 h。B 组不做任何处理。

采用闭合场非平衡磁控溅射离子镀 (Teer-UDP650/4 型) 在两组试样表面制备 CrNiTiN 膜层。靶材分别为铬靶 (Mag, Mag3)、钛靶 (Mag2) 和铬镍合金靶 (Mag4, 铬与镍的比例为 20:80)。首先在偏压 500 V 下采用 Ar (纯度大于 99.999%) 离子对试样表面清洗 20 min; 清洗完成后, 偏压降低为 60 V, 将铬靶电流增大到 4 A, 沉积 Cr 层 (~0.2 μm); 之后, N₂ (纯度大于 99.999%) 作为反应气体打开, 氮气流量由光谱强度监视器 (OEM) 流量计控制, 沉积 CrN (~0.2 μm); 逐渐启动钛靶、铬镍靶, 电流增到 6 A, 沉积 CrNiTiN 膜层, 最终形成 CrNiTiN 复合膜层 (~1.4 μm)。

固体的单位面积表面自由能通过测试已知表面张力的液体在固体上的接触角度来计算。材料表面的总

收稿日期: 2015-12-19

作者简介: 金 杰, 男, 1964 年生, 博士, 教授, 浙江工业大学材料科学与工程学院, 浙江 杭州 310014, 电话: 0571-88320479, E-mail: bluejinjie@126.com

自由能分为两部分：极性部分和色散部分，都通过 Owens-Wendt 几何方程得到^[8,9]。实验选择极性液体水和非极性液体甘油作为测试液，其色散力 (γ_L^d)、极性力 (γ_L^p) 及表面能 (γ_L) 见表 1。

采用荷兰 PANalytical 公司的 X'Pert Pro 型 X 射线粉末衍射仪、VEGA-3-S 型扫描电子显微镜和 WS-2004 型膜层附着力划痕仪分别对薄膜物相、膜层的截面形貌和基体的结合强度进行表征。用 HT-500 型高温摩擦磨损试验仪对膜层的摩擦磨损性能进行测试，磨球为直径 3 mm 的 Si₃N₄ 硬质陶瓷球 (HV1550)，所加载荷为 20 N，实验时间为 30 min。采用 DSA1000 型接触角测量仪在室温下测量膜层与液体的接触角度，液体为 10 μ L，每个试样至少测 3 个点，取接触角及表面能的平均值，接触角测量误差为 $\pm 3\%$ 。表面粗糙度采用国产时代 TR100 表面粗糙度测量仪测试。

2 结果与讨论

2.1 镀层的组织结构分析

通过 X 射线衍射分析 (见图 1)，CrNiTiN 镀层由宽化的衍射峰组成，主要物相是 CrN(200)，出现了较强的择优取向生长。离子渗氮后的镀层出现了 γ' -Fe₄N 峰，说明渗氮层以扩散层为主。经谢乐公式计算可知，离子渗氮基体表面 CrNiTiN 镀层晶粒尺寸是 23 nm，未渗氮基体表面镀层的晶粒尺寸 28 nm，离子渗氮使镀层晶粒细化。

表 1 不同液体的色散力、极性力及其表面能

Table 1 Dispersion force, polarity force and surface energy of different liquids (mN · m⁻¹)

Liquid	γ_L^d	γ_L^p	γ_L
Water	21.8	51	72.8
Glycerine	37	26.4	63.4

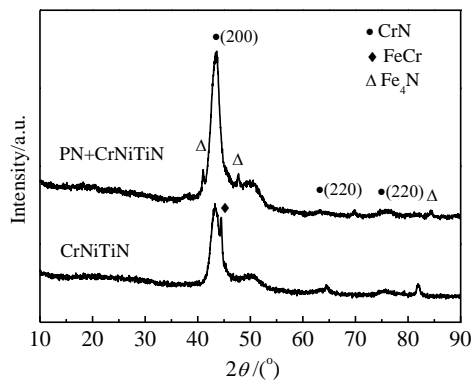


图 1 CrNiTiN 膜层的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of CrNiTiN coatings

从试样断面形貌 (见图 2) 可以看出，膜层主要以柱状晶方式生长。未渗氮的基体与膜层之间存在明显的界面且界面比较光滑，渗氮后的基体与膜层没有明显的界面且界面处呈现锯齿状，界面接触面积增大，说明渗氮层与膜层结合紧密，渗氮层有利于膜层的生长和附着。

2.2 镀层的膜/基结合强度

试样表面镀 CrNiTiN 膜层的结合力测试曲线见图 3。从图中可以看出 Cr12MoV 表面经离子渗氮处理后的膜层与基材之间的临界载荷 (60 N) 要远远大于未渗氮的镀层和基材的临界载荷 (43 N)。离子渗氮处理提高了镀层和基材之间的结合力，因为离子氮化使基材的硬度明显提高 (Cr12MoV 表面 HV 硬度为 5629 MPa，渗氮后为 9463 MPa)，氮化层的存在提高了硬度分布的连续性，使膜层与基体之间在力学性能上实现梯度过渡^[10]，有效释放了薄膜内的残余应力；氮化过渡层减小了膜层和基体之间热膨胀系数、化学结构和成分之间的差异，消除了膜层与基体之间连接较弱的界面，缓解了界面应力。因此在划痕实验中，与压头接触部位的膜层的张应力及膜层剥离的趋势减弱。

2.3 镀层的磨损性能

试样表面 CrNiTiN 镀层的摩擦系数变化曲线见图 4。从图中可以看出，基体离子渗氮后的镀层摩擦系数

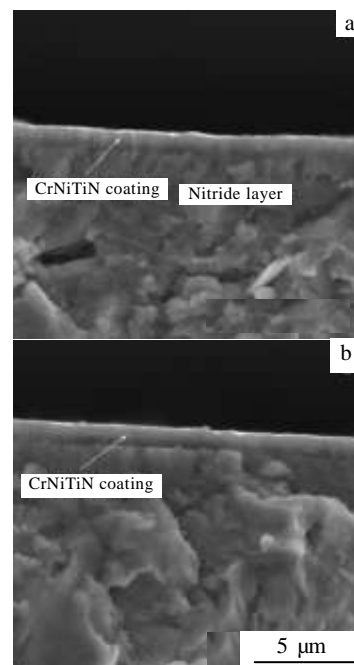


图 2 试样断面的扫描电镜形貌

Fig.2 SEM cross sectional microstructures of samples: (a) CrNiTiN coating with PN and (b) CrNiTiN coating without PN

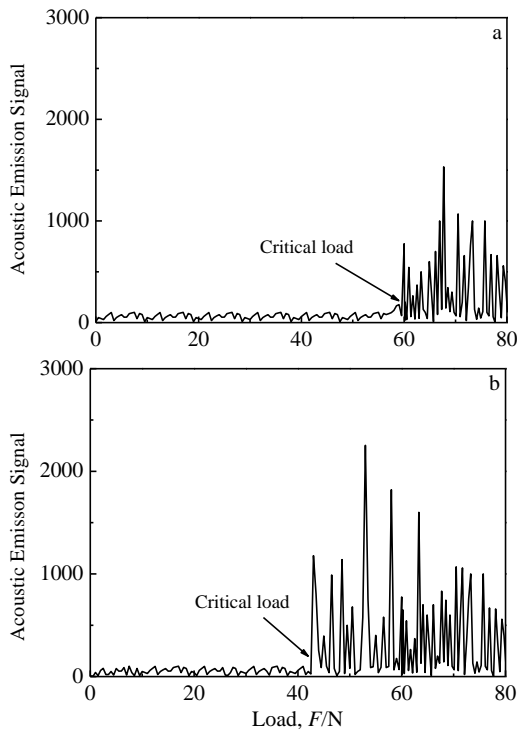


图 3 试样表面 CrNiTiN 结合力的测试曲线

Fig.3 Adhesive force test curves of CrNiTiN coatings on the samples: (a) CrNiTiN coating with PN and (b) CrNiTiN coating without PN

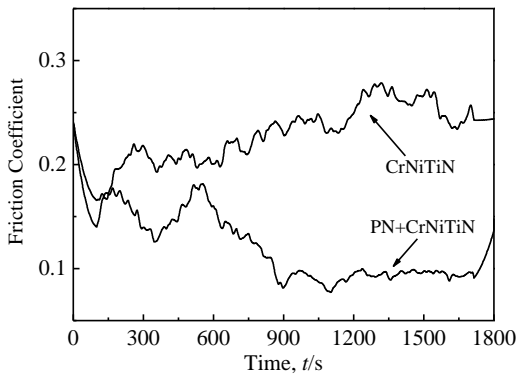


图 4 CrNiTiN 镀层的摩擦系数曲线

Fig.4 Coefficient of friction (COF) of CrNiTiN coating

随着时间延长不断降低，在 600 s 后进入稳定摩擦阶段，摩擦系数保持在 0.1 左右；未氮化基体的镀层摩擦系数随时间延长不断上升，最后稳定在 0.25 左右。离子渗氮提高了基体的表面硬度，为镀层提供了一个有利的支撑，镀层能够有效的承载，使镀层的变形减小，从而使镀层与摩擦副之间的接触面积较小，有利

于减小摩擦因数，因此摩擦系数较小。

图 5 是 CrNiTiN 镀层的磨痕形貌。在 20 N 的载荷下磨损 30 min 后，离子渗氮处理后的镀层磨损表面出现少量脱落，但镀层保持相对完整，可见镀层仍能起到保护作用；未渗氮处理的镀层磨损表面十分粗糙，只有少量镀层存在，镀层近乎失效。CrNiTiN 镀层具有较高的韧性和损伤容限^[4]，而单一的 CrNiTiN 镀层和基体结合强度较低，在较大载荷作用下，基体产生大量的塑性变形，为协调膜/基应力一致，在界面处对镀层产生较大的约束力，当超过膜/基结合强度时，导致界面开裂和膜的剥落形成硬质磨粒，加剧了镀层磨损。过渡层的存在使镀层形成合理的硬度梯度分布，膜/基结合强度提高，界面开裂的几率减小，主要磨损机制为微小区域剥落的疲劳磨损。

氮化和非氮化基材镀 CrNiTiN 膜层的厚度、硬度、摩擦系数和磨损率 (W) 见表 2。膜层厚度约为 1.4 μm ，避免了膜层厚度对摩擦磨损性能的影响。从表中可以看出，离子渗氮基体镀 CrNiTiN 膜层的摩擦系数和磨损率都低于未渗氮处理的 CrNiTiN 膜层。离子渗氮后膜层与基体的结合强度升高，摩擦系数较低，而力学性能的梯度过渡使试样表面镀层的塑性变形减小，提高了对载荷的承载力，抗磨损性能大大提高。

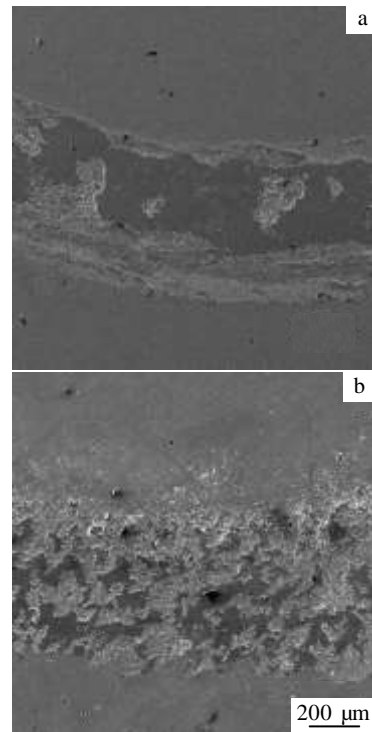


图 5 CrNiTiN 涂层的磨痕形貌

Fig.5 Wear morphologies of CrNiTiN coatings: (a) CrNiTiN coating with PN and (b) CrNiTiN coating without PN

表 2 氮化和非氮化基体镀 CrNiTiN 膜层的厚度、硬度、摩擦系数和磨损率

Table 2 Thickness, hardness, COF and specific wear rate (W) of CrNiTiN over nitrided and non-nitrided substrates

Sample	Thickness / μm	Hardness, $\text{HV}_{0.025}/\text{MPa}$	COF	$W/ \times 10^{-14} \text{m}^3 (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}$
With PN	1.4	23244	0.1	0.7
Without PN	1.4	23198	0.25	1.9

2.4 膜层的表面自由能

总表面自由能和成分（极性和分散）的测量值及接触角度见图 6。自由能来自表面原子和分子间的不平衡力，因此低的表面能降低了分子间的结合力。Cr12MoV 表面离子渗氮处理后的总表面自由能增大，极性部分降低，分散部分增加。Cr12MoV 表面镀 CrNiTiN 膜层后总表面自由能显著降低，基体离子渗氮处理后膜层总表面自由能的分散部分升高。

Cr12MoV 基体的表面粗糙度 R_a 经抛光为 $0.12 \mu\text{m}$ ，基体渗氮处理后的 R_a 再次抛光至 $0.12 \mu\text{m}$ ；基体渗氮与未渗氮处理后的镀层 R_a 为 $0.10 \mu\text{m}$ 。因此，离子渗氮处理对表面能的影响与粗糙度无关。表面粗糙度是影响表面自由能的因素之一，表面粗糙度越大，表面能越大。Cr12MoV 表面镀 CrNiTiN 膜层后总表面自由能的降低与粗糙度的变小有关。

为了研究离子渗氮处理对膜层材料抗粘性能的影响，在试验温度下，将聚丙烯（PP）熔融液体滴在模具表面，3 min 后用接触角测试仪测量其接触角大小，结果表明 PP 料在镀层表面湿润角相对未镀层的表面变大，渗氮处理后的镀层表面湿润角相对未处理的镀层表面变化不大（降低 2°）。因此离子渗氮处理对镀层表面的抗粘性能影响不大。

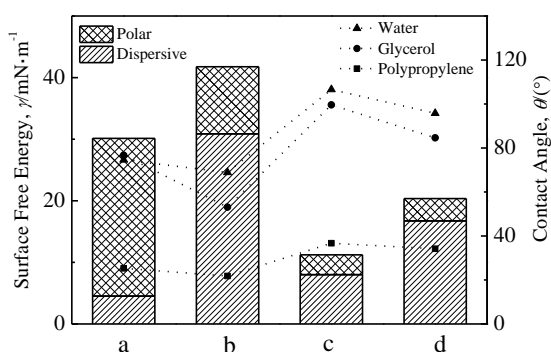


图 6 渗氮对表面自由能和接触角的影响

Fig.6 Effects of PN on the surface free energies and contact angles: (a-Cr12MoV, b-PN sample, c-CrNiTiN coating without PN, d-CrNiTiN coating with PN)

经以上实验表明，离子渗氮处理后的Cr12MoV表面镀CrNiTiN膜层具备结合强度高、耐磨性和抗粘性能好的优点。其内在机理讨论如下：

(1) 薄膜与基体之间的结合强度与基体的硬度、结构和表面状态有关。基体硬度越高，在载荷的作用下越不容易发生塑性变形，从而对薄膜起到支撑作用。经离子渗氮后，Cr12MoV表面在氮离子轰击下微观粗糙度升高，界面接触面积增大，总表面能大大升高，表面吸附作用增强，因此渗氮后的膜基接触界面表现为锯齿状且结合紧密，界面不明显；

(2) 未渗氮处理的镀层，在摩擦磨损过程中少部分镀层脱落进入轨道参与摩擦，剥落的颗粒成为硬质磨粒而加剧磨损，形成了明显的犁沟状磨痕，镀层几近失效。CrNiTiN镀层本身具有较好的断裂韧性和抗损伤容限，经离子渗氮后，膜基结合强度提高，可有效防止裂纹萌生和扩展，镀层在磨损过程中脱落程度大大降低，因此表现出优良抗磨性；

(3) CrNiTiN镀层经离子渗氮后，总表面自由能升高，而镀层对PP料抗粘性能则变化不大，这是因为，总表面自由能升高，而其中极性成分没有变化。聚四氟乙烯（PTFE）具有极好的不粘附性，它的总表面自由能为 $24.29 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ，而极性分量接近 $0^{[11]}$ ，CrNiTiN镀层在离子渗氮前后的表面能的极性分量都约为 $3 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ，故没有降低抗粘性能。

3 结 论

在离子渗氮和未渗氮的Cr12MoV基体上，采用非平衡磁控溅射法制备了四元CrNiTiN镀层。离子渗氮后基体表面形成一层过渡层，与膜层结合紧密，膜层和基体的结合强度显著提高；渗氮处理后比未处理的Cr12MoV基体表面镀CrNiTiN膜层的摩擦系数和磨损率明显降低。离子氮化提高了基体的总表面自由能，渗氮处理后的基体镀CrNiTiN膜层的总表面自由能升高，主要表现在分散部分，对模具表面对塑料的抗粘性能影响不大。离子渗氮处理后的Cr12MoV表面镀CrNiTiN膜层在保持对塑料的优良抗粘性能的同时，具备结合强度高和耐磨性好等优点，在塑料模具上具有极大的应用潜力。

参考文献 References

[1] Ni Yahui(倪亚辉), Ding Yichao(丁义超). *China Plastics Industry*(塑料工业)[J], 2008, 36(9): 7
 [2] Zhang Xianming(张先鸣). *Die & Mould Manufacture* (模具制造)[J], 2011, 11(2): 91
 [3] Cheng W L, Zhou Z F, Shum P W *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2013, 229(25): 84

- [4] Wo P C, Munroe P R, Jiang Z T *et al. Materials Science & Engineering A* [J], 2014, 596(24): 264
- [5] Yang J F, Jiang Y, Yang R F *et al. Thin Solid Films*[J], 2014, 570: 249
- [6] Ricardo D, Paulo C J, Cleomar S *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2010, 205(5): 1381
- [7] Yang Shicai, Kevin Cooke, Sun Hailin *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2013, 236(2): 2
- [8] Ma Guojia, Lin Guoqiang, Wang Ming'e *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2013, 42(S2): 170
- [9] He Kun(何 琨), Gou Li(苟 立), Ran Junguo(冉均国) *et al. Journal of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐学报)*[J], 2010, 38(2): 187
- [10] Ge Peilin(葛培林), Liu Xiaoping(刘小萍), Shang Kuipin(尚魁平) *et al. Surface Technology(表面技术)*[J], 2012, 41(2): 79
- [11] Chiu S M, Hwang S J, Chu C W *et al. Thin Solid Films*[J], 2006, 515(1): 285

Influence of Prior Plasma Nitriding on the Abrasive Resistance and Surface Energy of CrNiTiN Coating Formed on Cr12MoV Steel

Jin Jie, An Teng, Han Suiwu

(Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: A nitride layer was formed on Cr12MoV steel by plasma nitriding (PN) and then a CrNiTiN coating was prepared on the surfaces of nitrided Cr12MoV steel using closed field unbalanced magnetron sputter ion plating. Another CrNiTiN coating was also prepared on the surface of non-nitrided Cr12MoV steel for comparison. Adhesion strength and abrasion resistance were compared between the nitrided and the non-nitrided Cr12MoV. The surface free energy of the coatings was calculated using the Qwens-Wendt geometric mean approach. The results indicate that both low total surface energy (11.22 mN m^{-1}) and poor adhesion strength (43 N) could be obtained in the CrNiTiN coating. The high adhesive strength is achieved in the Cr12MoV steel with plasma nitriding; therefore, the load strength is enhanced between the CrNiTiN film and the substrate. The friction coefficient and wear rate of CrNiTiN coatings on plasma nitrided Cr12MoV steel substrate is far less than those of untreated one. The duplex treatment of plasma nitridation and CrNiTiN coatings could increase the total surface energy.

Key words: CrNiTiN coatings; plasma nitriding; adhesion strength; abrasion resistance; surface free energy

Corresponding author: Jin Jie, Ph.D., Professor, College of Materials Science and Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, P. R. China, Tel: 0086-571-88320479, E-mail: bluejinjie@126.com