# 离子氮化对 H13 钢表面 CrTiAlN 镀层结合强度的影响

葛培林[1]，刘小萍[1]，尚魁平[2]，冶艳[2]，鲍明东[2]
(1. 太原理工大学 表面工程研究所，太原 030024；
2. 宁波工程学院 材料工程研究所，宁波 315016)

[摘 要] 在经过离子氮化处理的 H13 钢基体上，采用闭合场非平衡磁控溅射法制备了 CrTiAlN 硬质涂层，并与未氮化的镀膜试样进行了膜基结合强度、膜层微观结构形貌及相组成的对比。结果表明：离子氮化处理可提高基体硬度，形成硬度梯度过渡；氮化＋镀膜复合处理可以显著提高膜基结合强度。

[关键词] 离子氮化；磁控溅射；渗氮层；CrTiAlN 薄膜；结合强度
[中图分类号]TG174.453 [文献标识码]A [文章编号]1001-3660(2012)02-0079-03

# The Influence of Prior Plasma Nitriding on the Adhesion Strength of CrTiAlN Coating Formed on H13 Steel

*GE Pei-lin*[1], *LIU Xiao-ping*[1], *SHANG Kui-ping*[2], *YE Yan*[2], *BAO Ming-dong*[2]
(1. Research Institute of Surface Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;
2. Institute of Materials Engineering, Ningbo University of Technology, Ningbo 315016, China)

[**Abstract**] A nitride layer was first formed on H13 steel samples by plasma nitriding and then a CrTiAlN coating was prepared on the surface of nitrided and non-nitrided H13 steels using closed field unbalanced magnetron sputter ion plating. The adhesion strength, the microstructure and phase structure of the film were compared between nitrided and non-nitrided H13. The results show that the substrate hardness increases after plasma nitridation and exhibits a gradient hardness transition. The complex treatment of plasma nitridation and CrTiAlN coatings could increase the adhesion strength significantly.

[**Key words**] plasma nitriding; magnetron sputtering; nitrided layer; CrTiAlN coating; adhesion strength

H13 钢作为一种热作磨具钢，由于具有良好的耐磨性和高硬度，已经广泛应用在 Al 压铸模具中。但由于压铸模具的工作条件复杂，要承受往复的冷热交替循环，H13 模具钢在应用中会产生热疲劳裂纹、热磨损等，使用受到限制[1-2]。离子氮化和陶瓷镀膜可以提高 H13 钢的表面强度，抑制模具裂纹萌生，能够在一定程度上改善 H13 钢的抗疲劳性能。但氮化的缺点是使模具表层的塑性和韧性降低，而陶瓷镀层由于其热膨胀性能上与 H13 钢不匹配，极易造成镀层的早期开裂失效。文中在 H13 钢基体上进行离子氮化处理，然后采用闭合场非平衡磁控溅射技术在氮化过的基体上制备 CrTiAlN 硬质涂层，讨论氮化层作为涂层和基体之间的过渡层，其组织对硬质薄膜与基体结合力的影响。

## 1 实验

### 1.1 实验材料

采用规格为 30 mm×23 mm×2.5 mm 的 H13 钢试样，经常规热处理(淬火＋回火)后，其表面硬度为 48～52HRC，$Ra \leqslant 0.3$ μm。试样经不同粒度砂纸打磨，并用 2.5 μm 的金刚石研磨膏抛光后，浸入丙酮中用超声波清理 30 min，再用干燥空气吹干。

### 1.2 处理工艺

采用 LDMC-100F 型辉光离子氮化炉对 H13 钢试样进行高温高压氮化处理，工艺参数如下：温度 520 ℃，$N_2$ 与 $H_2$ 体积比 1∶4，气压 260 Pa，时间 10 h。

采用 UDP-650/4 闭合场非平衡磁控溅射离子镀设备，在经离子氮化处理的 H13 钢表面镀 CrTiAlN

[收稿日期]2011-11-24；[修回日期]2011-12-05
[作者简介]葛培林(1985－)，男，辽宁人，硕士生，主攻材料表面工程。
[通信作者]刘小萍(1961－)，女，山西太原人，教授，主要研究方向为金属材料等离子表面改性。

薄膜。为作对比，同时在未经离子氮化处理的 H13 钢表面镀膜。镀膜过程在不锈钢真空腔中完成，本底真空度为 $2.7\times10^{-3}$ Pa。溅射源为约 10 mm 厚的纯金属(纯度均为 99.999%)靶材，1 和 3 靶为 Cr，2 靶为 Ti，4 靶为 Al。以纯度 99.999%的氩气为溅射气体，氩气流量为 25 mL/min(标准状态下)。试样表面先生成纯 Cr 层打底，之后通入氮气作为反应气体在表面生成 CrN 层，最后通过加大 Ti 靶和 Al 靶的电流形成 CrTiAlN 复合层。氮气流量通过检测靶材表面的光强(OEM)进行反馈控制。偏压为脉冲式，频率 250 kHz，脉冲宽度 500 ns。

### 1.3　检测方法

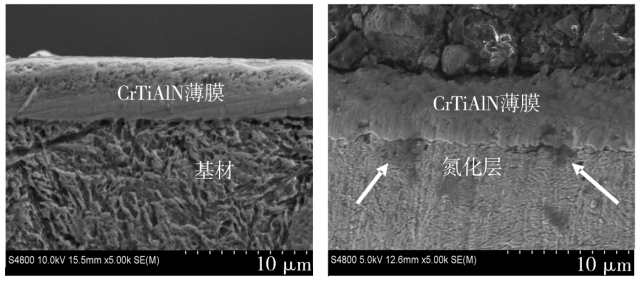
使用 MH-5 数字显微硬度计测量试样的表面硬度，加载 0.025 kg，测 5 个点取平均值。采用洛氏压痕评价薄膜结合强度的方法定性考察镀层和基体的结合力，使用 HRD-150 电动洛氏硬度计，压头为 Rockwell-C 金刚石压头，压入载荷为 1 471 N，在试样边缘和中间各压入一个点，用 SUNNY-XJZ 金相显微镜观察复合镀层组织、划痕及压痕周边形貌、裂纹趋势，并用 Hitachi S-4800 场发射扫描电子显微镜(SEM)对镀层与基体的界面结合处进行观察分析。薄膜的表面和截面形貌也利用上述扫描电子显微镜进行表征。采用德国 Bruker AXS 公司 D8 Advance X 射线多晶衍射仪分析薄膜物相，辐射源为 Cu Kα(40 kV)。

## 2　结果与分析

### 2.1　复合镀层组织结构

渗氮层一般由扩散层与白亮化合物层组成，白亮化合物层主要由 ε-$Fe_{2\sim3}N$ 组成，ε 相是以 $Fe_{2\sim3}N$ 为基的固溶体[3]；扩散层主要为 γ′-$Fe_4N$ 相，γ′ 相是以 $Fe_4N$ 为基且为面心立方结构的固溶体，N 原子排列在面心立方点阵单位晶胞的中心[4]。图 1 是不同处理工艺所得试样的断面形貌，渗氮层总厚度为 180 μm 左右。氮化层保留了原马氏体针形态的 α 相或 α 相＋γ′-$Fe_4N$ 组成，α 和 γ′相的晶内和晶界上弥散分布着微细颗粒的氮化物。由于钢中的氮与合金元素的亲和力依下列顺序递加：Ni→Co→Fe→Mn→Cr→Mo→W→Nb→V，所以基体中的 Cr，Mo，V 合金元素容易与 N 原子形成合金氮化物[5]。而且由于晶界处的原子排列不规律，同时晶界处能量较高，导致合金元素氮化物容易偏聚在晶界处。脉状组织的大量存在会导致渗氮层韧性、疲劳强度及耐磨性的降低，所以要避免脉状组织大量形成。

从图 1 可以看出，CrTiAlN 膜层平均厚度在 4 μm




a 无氮化镀膜试样　　b 氮化后镀膜试样

图 1　试样断面的扫描电镜形貌

Fig. 1 The SEM of the cross-sectional morphology of the sample

左右。未氮化试样的膜层与基体结合界面较光滑，而氮化试样的镀层与基体界面处呈现锯齿状，结合较紧密。氮化过程中的高能离子轰击会导致氮化层表面有较多的微观缺陷(如图 1b 箭头所指处)，增加了微观表面粗糙度，提高了机械锁合力[6]。

通过 X 射线衍射分析(见图 2)，镀层主要物相为 CrN(220)和 CrN(111)，出现了较强的择优取向。氮化后镀膜的试样中出现了 γ′-$Fe_4N$ 的峰，说明渗氮层物相以 γ′-$Fe_4N$ 扩散层为主，γ′相的大量存在可以提高渗层组织的韧性，在一定程度上降低脆性。

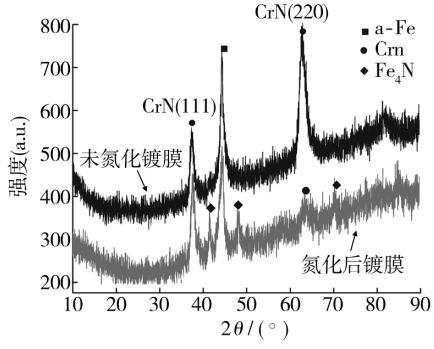



图 2　CrTiAlN 膜层的 XRD 图谱

Fig. 2 X-Ray diffraction spectra for CrTiAlN coatings

### 2.2　镀层硬度分布

测得氮化后镀膜试样的表面硬度可达 1 300HV，相对于直接镀膜试样的 600HV 有很大提高。从图 3

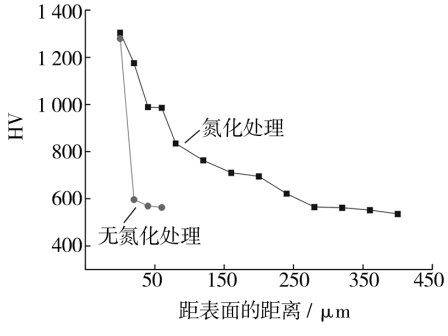


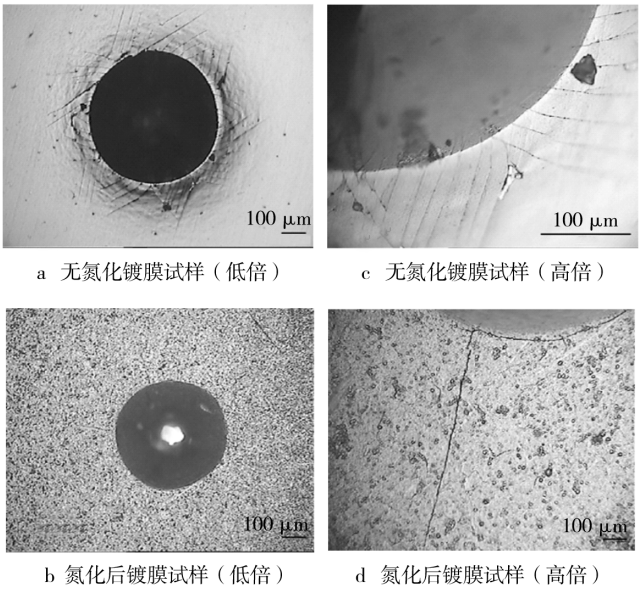

图 3　硬度梯度分布

Fig. 3 Gradient ransition of hardness

可以看出，由表及里，硬度递减，氮化层的存在提高了硬度分布的连续性，使镀层与基体之间在力学性能上实现梯度过渡，从而使得 CrTiAlN 镀层与基体的结合更加优异。

### 2.3　膜基结合强度

图 4 是两种试样的洛氏压坑形貌，可以判定，两种试样镀膜的结合强度近似 HF1－HF2 级，膜基结合较好[7]，只在压坑边缘出现少量剥落，压坑周围有裂纹存在。对比图 4c 与图 4d 可以看出，经氮化处理的 H13 钢基体镀膜后，压坑周围的裂纹数量明显减少，裂纹密度降低，剥落基本没有，说明该试样的膜基结合力更好。未进行离子氮化处理的 H13 钢，其硬度较低（约 48HRC），在外载荷的作用下，表面容易产生塑性变形，进而使得镀层较早发生开裂而失效；经过离子氮化处理后，基体表面生成一层硬度较高的渗氮层，增强了 H13 钢基体对 CrTiAlN 镀层的支撑作用，表面区域由于强度提高而不容易发生塑性变形[8]，从而降低了裂纹产生的倾向，提高裂纹失稳扩展的临界载荷，进而提高了膜基结合强度。




a 无氮化镀膜试样（低倍）　c 无氮化镀膜试样（高倍）

b 氮化后镀膜试样（低倍）　d 氮化后镀膜试样（高倍）

图 4　试样的洛氏压坑形貌

Fig. 4 Rockwell indentation of samples

薄膜与基体的结合力主要源于范德瓦耳斯力、静电引力、扩散附着、机械锁合力等，通过溅射技术制备的薄膜与基体间的界面一般为类扩散界面，其附着性能主要由扩散附着和机械锁合力决定，这是在溅射过程中一些具有一定能量的成膜粒子浸入基体造成的[3]。经过离子氮化处理后，H13 钢基体的渗氮层中存在一些氮化物（如 CrN 和 VN），这些氮化物都为 NaCl 型的晶体结构，且其晶格常数相近。在 CrTiAlN 薄膜制备过程中，先在基体表面制备金属 Cr 层，再通入氮气，形成 CrN 过渡层，因此最初与基体结合的是纯金属 Cr 和 CrN 过渡层，CrN 相会在这些氮化物相上以外延的方式形核生长[9]，CrTiAlN 镀层与基体的结合强度因此得以提高。在离子氮化过程中，具有较高能量的氮离子不断轰击基体表面，会增加基体表面的微观粗糙度，同时在表面产生晶体缺陷，渗氮层 γ 相中存在大量的空位、蜷线位错、堆垛层错四面体等缺陷。增大微观粗糙度可以增加镀层与基体之间的接触面积，渗氮层中的晶体缺陷可为镀层早期的生长提供大量形核位置，这两方面的原因都会促使机械锁合力的提高，从而提高镀层与基体的结合强度。

## 3　结论

与直接镀膜试样相比，经离子氮化再镀膜的复合处理试样，其膜基结合强度明显得到改善。首先，复合处理过程中的离子氮化会提高基体表面硬度，起到支撑作用；其次，复合处理实现了从基体内部到 CrTiAlN 镀层的平滑硬度梯度分布，使镀层与基体实现力学性能的过渡；最后，渗氮层中氮化物的偏聚导致镀层外延生长，也提高了膜基的结合强度。

［参　考　文　献］

[1] SHAH S V, DAHOTRE N B. Laser Surface-engineered Vanadium Carbide Coating for Extended Die Life[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2002, 124: 105－112.

[2] 李钦虎，王军. 磁控反应溅射沉积 CrN 薄膜的抗氧化性研究[J]. 表面技术，2005，34(6)：40－44.

[3] 潘应君，吴新杰，张细菊，等. H13 模具钢离子渗氮层的组织与性能[J]. 金属热处理，2003，28(5)：39－41.

[4] 夏立芳，高彩桥. 钢的渗氮[M]. 北京：机械工业出版社，1989：6－7.

[5] 戚濂，黄清珠，吕耀坤，等. 4Cr5MoVSi 钢氮化层组织结构的研究[J]. 理化检验(物理分册)，1994，30(2)：15－18.

[6] 范洪远，李伟，沈保罗，等. 基体表面状态对直流磁控溅射铬膜附着性的影响[J]. 四川大学学报(工程科学版)，2003，35(2)：78－79.

[7] 朱晓东，米彦郁，胡奈赛，等. 膜基结合强度评定方法的探讨[J]. 中国表面工程，2002(4)：28－31.

[8] JEONG Jin-jung, JEONG Bong-yong, KIM Myung-ho. Characterization of TiN Coatings on the Plasma Nitrided Spheroidal Graphitic Cast Iron Substrates[J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 150: 24－30.

[9] 刘兴举，王成彪，于翔，等. 非平衡磁控溅射制备氮化铬膜及其摩擦学性能研究[J]. 金属热处理，2005，30(5)：2－5.