

摘 要

H13齿轮精锻模具在锻造生产及使用过程中,不断承受冷热交变的热作用和冲击载荷,容易产生热疲劳裂纹、磨损以及开裂等形式的失效,导致模具寿命大大降低。因此,进行H13齿轮精锻模具失效分析并提出相应强化措施,对延长模具寿命有着十分重要的现实意义。

本文结合某厂的实际情况,从结构设计、加工工艺、工作条件、保养维护等方面,对H13齿轮精锻模具进行综合失效分析;利用磁控溅射和离子镀方法在H13钢基体上沉积TiN、TiYN薄膜;利用金相显微镜、扫描电镜(SEM)观察分析薄膜的表面形貌;利用SEM技术、X射线衍射能谱分析(XRD)对薄膜的成分及相结构进行分析;对薄膜的显微硬度、膜-基结合强度、高温摩擦磨损性能、抗高温氧化能力等性能进行测试;分析两种沉积方法对H13钢表面的强化效果,以及稀土元素Y对TiN薄膜性能的影响,并重点探讨稀土元素Y在其中的强化机理。

分析结果表明,H13齿轮精锻模具的三种主要失效形式为齿面磨损、齿顶压塌和整体断裂。回火软化使模具的表面硬度下降,另外芯部强度也很低,从而造成高温摩擦时的型腔棱角磨损;齿顶部分的硬度过低,致使其高温强度不够,是引起齿顶压塌的主要原因;在高温、低速、重载的工作环境下,齿轮精锻模具内部的微小裂纹扩展,导致模具的整体开裂。

镀膜试验的研究表明,采用合理的试验方案及工艺参数,利用磁控溅射及离子镀设备可以在H13钢基体上制备出具有良好综合性能的TiN、TiYN薄膜,大大改善了H13钢的高温耐磨减摩性能及抗高温氧化能力。在可比的沉积工艺下,离子镀膜的耐磨效果和抗高温氧化性能更佳,而磁控溅射与离子镀制备的同类薄膜的摩擦系数差异不大。另外,不论是磁控溅射还是离子镀膜,添加稀土元素Y后,除显微硬度有所降低外,TiN薄膜的致密度、膜-基结合强度、抗磨减摩性能及抗高温氧化能力都有明显的提高。相比较而言,稀土元素Y的加入对离子镀膜的改善效果更为明显一些。

关键词: H13 齿轮精锻模具, 稀土元素 Y, TiN 系列薄膜, 磁控溅射, 离子镀, 摩擦磨损性能, 抗高温氧化性能

ABSTRACT

During the process of forging and working, H13 gear dies for precision forging continuously bear heat-cold alternate thermal load and impulsive load. Because of these above reasons, the dies easily form failures of heat fatigue flaw, wear and dehiscence, resulting in the dies life falling consumedly. Thus it is significant to carry out failure analysis and strengthening measure for prolonging H13 gear dies life.

The thesis consists of the following sectors. Based on practical conditions of certain factory, the synthetical failure analysis of H13 gear dies for precision forging was carried out in view of structural design, machining process, service conditions and maintenance. TiN and TiYN coatings were obtained on H13 steel using the techniques of magnetron sputtering and ion plating. Surface topography of coatings was analyzed by use of metallographic microscope and SEM. The composition and phase structure of coatings was investigated utilizing SEM and XRD. Microhardness, coating-substrate binding strength, high-temperature wear and friction performance and high-temperature oxidation performance was analyzed. The strengthening effect of two depositing method on H13 steel surface and influence of RE element Y for TiN film performance and high spot review strengthening mechanics were studied.

Analysis results indicate that three main failure forms of H13 gear dies for precision forging are surface abrasion, addendum collapse and body fracture. Temper mollification reduces the surface hardness of die and interior strength is very low, so corner angles of impression are abraded when high temperature frictional wear occurs. The hardness of addendum is too low and the high-temperature strength of the die is not high enough, which leads to the addendum collapse. In the working environment of high-temperature, low speed and heavy-duties, the interior small expansion of cracks on gear dies leads to body fracture.

Research on the plating test shows that high-grade TiN and TiYN coatings can be deposited on H13 steel using rational test scheme and processing parameters. TiN and TiYN coatings largely improve the wear and friction performance and high-temperature antioxidation performance of H13 steel. In the comparable

conditions of depositing process, the coatings gained by the ion plating experiment have better wear-resisting effect and high-temperature antioxidation performance. The difference between friction coefficients of the samples gained by magnetron sputtering test and ion plating test is not apparent.

In addition, the tightness, coating-substrate bond strength, wear-resistance performance, antifriction performance and high-temperature oxidation performance of TiN films are apparently increased after adding REY, except that the microhardness decreased a little. In comparison, the effect of adding RE element Y in ion plating experiment is apparent.

Key Words: H13 gear dies for precision forging, RE element Y, TiN serial coatings, magnetron sputtering, ion plating, wear and friction performance, high-temperature antioxidation performance

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解江苏大学有关保留、使用学位论文的规定，有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅或借阅。本人授权江苏大学可以将学位论文的全部或部分论文内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。

保 密 在 年解密后适用本授权书

本学位论文属于

不保密

学位论文作者签名：李士斌

签字日期：2006年12月20日

导师签名：王雷刚

签字日期：2006年12月18日

独创性声明

本人郑重声明：所提交的学位论文，是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中已注明引用的内容以外，论文中不包含其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得江苏大学或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

学位论文作者签名：李斌

签名日期：2006年12月20日

第一章 绪 论

首先简单介绍了齿轮精锻技术的概况、热作模具的失效分析、H13热作模具钢的表面强化技术及TiN系列薄膜的研究现状,在此基础上提出了本文选题的依据及主要研究内容。

1.1 齿轮精锻概述

1.1.1 精密成型技术

制造技术是将原材料转变成产品的技术总称,是国民经济得以发展、制造业本身赖以生存的主体技术。随着人们对产品要求的日益多样化,一些先进制造技术也顺势发展起来,而少、无切削是先进制造技术发展的主要方向之一。先进制造技术^[1](AMT)是传统制造技术不断吸收机械、电子、信息、材料、能源及现代管理等技术成果,将其综合应用于制造全过程,实现优质、高效、低耗、清洁、灵活生产,取得理想技术经济效果的制造技术的总称,而精密成型技术则是先进制造技术中的重要组成部分。

精密成型技术是指零件成形后,仅需少量加工(净成型技术, Net Shape Process Technique)或不再加工(近净成型技术, Near Net Shape Process Technique)就可用作机械构件的成型技术,是现代电子技术、计算机技术、新材料技术、精密加工和测量技术与传统成型技术(铸造、锻压、焊接、切割等)相结合的产物。它改造了传统的毛坯成型技术,不仅缩短产品制造周期,降低成本,减轻重量,更重要的是可以获得一定的化学成分、组织结构与性能,提高零件最终尺寸精度和粗糙度,大大提高了产品的安全、可靠性与寿命,是提高产品性能和质量的关键技术。

精密成型技术包括精密模锻、精密冲压、精密焊接、粉末冶金锻造等成型工艺,它的方向是精密化、高效化、强韧化、轻量化^[2]。精密成型技术在各个领域都有着极为广泛的应用,特别是在汽车、宇航、机械、电子等支柱产业中起到至关重要的作用,它的发展对提高一个国家的工业竞争力有着重大影响。美国竞争委员会在1991年向美国总统提交的美国未来技术优先权的研究报告中,把精密成形与加工技术列为美国处于柔弱地位的技术,建议政府予以重视与支持。

1.1.2 齿轮精锻技术

齿轮是传递运动和动力的最基本部件之一，广泛应用于汽车、拖拉机、机床、农机具等机械传动系统中。传统的齿轮生产工艺是切削加工，包括普通锻造毛坯、粗加工、切齿等工艺过程，该成型方法生产效率低、材料利用率低、工艺流程长，已不能满足现代制造业的发展需要。多年来，各国的专家都努力发展齿轮的少、无切削加工工艺，而齿轮精锻技术就是实现这一目标的典型工艺手段。

齿轮精锻技术就是指通过精密锻造直接获得完整齿形，且齿面不需或仅需少许精加工即可使用的齿轮制造技术。全套工艺主要有选材、下料、精锻、切边、机械加工（包括工装夹具设计）、热处理、零件检测等过程，是一种少、无切削的精密成形加工工艺。目前的各种精锻齿轮，精度能达到JB100-60(圆锥齿轮传动公差)标准中的8-11级精度，小批量可达7级精度，并且所得齿轮的表面光洁度高，可高达 $Ra0.8\sim 0.2\mu m$ ，表面质量良好，在汽车、拖拉机、轮船、机床、工具等领域里得到广泛应用。

齿轮精锻技术的特点如下^[3,4]：一是改善了齿轮的组织 and 性能。精锻使金属三向受压，晶粒及组织变细，致密度提高，微观缺陷减少；精锻还使金属流线沿齿形连续均匀分布，模锻后残余应力的数值小，热处理引起的齿形变形也较小，提高了齿轮的机械性能。一般来说，精锻可使齿轮强度提高20%以上，抗冲击强度提高约15%，抗弯曲疲劳寿命提高20%。二是精度能都达到精密级公差、余量标准，不需或只需少量精加工就可以进行热处理或直接使用，提高了生产效率及材料利用率，降低了生产成本。一般来说，精锻可使生产效率提高1倍以上，材料利用率提高40%左右，批量生产成本降低30%以上。根据技术经济分析，零件的批量在2000件以上时，精密模锻将显示其优越性；若现有的锻造和加热设备能够满足工艺要求，批量在500件以上时便可以采用精密模锻技术进行生产^[5]。三是节省大量的机床与场地，并且精锻齿轮的啮合噪音小，具有重大的经济效益与社会效益。表1.1是由合肥星鸿机械制造有限公司提供的有关切齿工艺与精锻工艺的经济效益比较，从中可以看出，齿轮精锻技术具有很明显的优势。

表 1.1 NJ-130 汽车差速器行星齿轮的经济效益比较

Table 1.1 The economical benefit comparion of planel bevel gear for NJ-130

项目	切齿工艺	精锻工艺	经济效益	备注
单件用料(公斤)	0.7	0.35	提高 50%	
钢材利用率(%)	35	70	提高 1 倍	
全年用料(吨)	70	35	节省 35 吨	按年产 25000 套计
单件加工工时(分)	18	0.25	提高 72 倍	与国产 Y236 刨齿机加工相比
单件成本(元)	5.66	2.05	降低 3.61 元	
设备台数(台)	24	15	减少 9 台	按某厂的原有设备情况计算
主要设备负荷率(%)	101	73		

齿轮的精密模锻技术是难度较大的精密成型技术之一。首先是因为齿轮各部位的不均匀变形,增加了模具制造的难度;另外,由于精锻齿轮的齿面不再进行后续加工,精度要求比较高,周齿跳动量只允许在0.15mm之内,这无疑对模具材料及制造过程提出了更高的要求。但是随着模具设计制造技术尤其是锻压机械的快速发展,齿轮精锻工艺的研究和应用已经成熟。

在国外,原西德的伯威尔轻金属公司在20世纪50年代就取得了该项技术的专利,目前该公司采用摩擦压力机精锻伞齿轮和圆柱齿轮的种类多达100多种,年产量达到了1000万件的水平。精锻齿轮的齿面粗糙度达到 $Ra=1.6\mu\text{m}$,接近齿根处为 $Ra=3.2\mu\text{m}$,齿顶圆角为 $R=0.6\sim 0.8\text{mm}$,齿形不再进行切削加工,齿形精度达到DIN6级,节约材料20%~30%,机械性能提高15%~30%。1964年开始,伯威尔轻金属公司与日本三菱金属矿业公司合作,精锻生产商业齿轮。此后,这种齿轮精密模锻工艺被日本、美国、英国、法国等国家引进,并用于批量生产。

我国的齿轮精锻技术是自行研制成功并开始应用的,60年代末开始研究齿轮的精锻工艺,70年代末正式应用于生产。上海汽车齿轮厂是国内首家用精锻工艺批量生产齿轮的厂家,目前该厂采用新工艺在3000KN摩擦压力机上对T234差速器行星齿轮进行精密模锻,其经济效益十分显著;青岛精锻齿轮厂建立于20世纪70年代末,是我国较早的精密模锻齿轮专业化厂,其产品以一汽小解放和BJ130汽车差速器齿轮最为典型,该厂至今已先后生产了12个车型20多个品种的汽车行星齿轮和半轴齿轮,目前具备年产300万件的生产能力。江苏泰县精锻齿轮厂1989年即年产直伞齿轮130多万件,目前该厂已成熟应用“一火两锻”新工艺,年产量高达700

多万件，产值上亿元，产量占全国精锻齿轮产量一半以上，已成为我国重要的直伞齿轮生产基地。

随着现代科学技术尤其是汽车工业的迅猛发展，对精锻齿轮在精度、性能、质量等方面提出更高的要求，也推动了齿轮精锻技术的更快发展。在已经成熟的热精锻技术基础上，国内外专家就节材、高效和提高加工精度等方面对齿轮精锻工艺进行了改进与拓展，齿轮的温锻、冷锻、冷摆辗成形、温摆辗成形、液态模锻等新成形工艺不断被开发、应用。其中，齿轮的温锻技术正被国内外专家研究，试验结果已经达到流动应力较低、成形性能好、锻件尺寸精确的目的，且研究结果已经逐步开始应用于生产实践，具有广阔的发展前景。另外，为了提高精度和表面质量，解决一直困扰专业齿轮厂的齿轮热精锻精度的技术难题，齿轮的精锻技术正在向冷精锻方向拓展。对于齿轮采用冷摆辗成形，可以省去加热设备及有关的能源消耗，且由于摆辗件金属纤维分布合理，加之摆辗过程中的机械强化作用，可大大提高齿轮的机械强度，同时加工精度和表面质量亦大大改善。冷摆辗设备的出现及其工艺技术的发展，为齿轮的制造加工开辟了一条全新的成功道路，其研究应用正日益受到世界各国的重视。

1.2 热作模具的失效分析^[6, 7, 8]

模具受到损坏，不能通过修复而继续服役时称为模具失效。模具的失效形式一般分为正常失效和非正常失效。正常失效是有预料的早期适应性运行和晚期损耗达到设计寿命的失效，比较安全。而非正常失效是在模具正式工作期间，远低于设计寿命时随机发生的失效，有时甚至是突然发生的，易造成人身或设备的恶性事故及经济上的巨大损失。

常见的热作模具有锤锻模、热冲裁模和压力铸造模等。由于热作模具的工作条件比较苛刻，除承受机械载荷外还承受热负荷，因而更容易产生失效。按照失效机理的归纳分析，热作模具的非正常失效主要有磨损、塑性变形和断裂等三种形式。其中，磨损失效约占模具报废量的70%左右，塑性变形约占20%，断裂约占10%。

1.2.1 磨损失效

模具在服役过程中，与成型坯料接触，产生相对运动而造成磨损，当磨损使模具的尺寸发生变化或改变了模具的表面状态，使其不能继续服役时，称为磨损失效。磨损失效是多种因素相互影响的复杂过程，可形成磨粒磨损、粘着磨损、疲劳磨损和腐蚀磨损等四种类型。这其中，磨粒磨损、粘着磨损和疲劳磨损是热作模具磨损失效的主要形式。

1) 磨粒磨损。工件表面的硬突起物或外来硬质颗粒存在工件与模具接触表面之间，刮擦模具表面形成划痕或者犁沟，引起模具表面材料脱落的现象称为磨粒磨损。磨粒磨损是最常见的一种磨损形式，据统计，现代工业中因磨粒磨损造成的损失占整个磨损损失的一半以上。影响磨粒磨损的因素主要有模具表面硬度、模具与工件的表面压力和工件厚度等方面。

2) 粘着磨损。工件与模具表面相对运动时，由于表面凸凹不平，某些接触点的局部应力超过了材料的屈服强度发生粘合，粘合的结点发生剪切断裂而拽开，使模具表面材料转移到工件上或脱落的现象称为粘着磨损。根据相对运动产生的切应力，接触点的粘合强度，金属本体强度之间的不同关系而产生的不同破坏现象，可以把粘着磨损分为涂抹、擦伤、撕脱和咬死等四种程度。发生粘着磨损的金属表面有细的划痕，沿滑动方向可能形成交替的裂口和凹穴，最突出的特征是摩擦副之间有金属转移，表层金相组织和化学成分均有明显变化。磨损产物多为片状或小颗粒，在金属表面形成大小不等的结疤。粘着磨损的磨损率一般都较大，且受接触压力、摩擦速度、热点温度（实际接触点的局部温度）、润滑状况等外界条件的影响。

3) 疲劳磨损。两接触表面相互运动时，在循环应力的作用下，由于重复变形而出现痘状、贝壳状或不规则形状的凹坑，从而使表层金属疲劳脱落的现象称为疲劳磨损。疲劳磨损裂纹一般产生在金属的表面和亚表面内，裂纹扩展的方向平行于表面。影响疲劳磨损的因素可能有材料的冶金质量、材料的硬度和表面粗糙度等方面。

1.2.2 塑性变形

材料受到力的作用就会产生变形，随着负荷的增加，材料的变形总是要经历

弹性变形阶段、塑性变形阶段、出现裂纹到裂纹扩展直至断裂的过程。对于热作模具来说，由于工作温度较高，承受载荷较大，过量变形引起的失效形式主要是塑性变形。

模具在工作过程中，由于发生塑性变形改变了几何形状或尺寸，而不能通过修复继续服役的现象称为塑性变形失效。模具材料本身的屈服强度不高，或热处理不当而未能发挥材料的强度潜力是塑性变形失效的主要原因，而操作不当或以外因素引起的超载也会造成塑变失效。热作模具在工作时，一般承受很大的不均匀应力，当模具的某些部位所承受的应力超过工作温度下材料的屈服强度，就会产生过量的塑性变形而造成模具的失效。热作模具的塑性变形失效主要有塌陷、墩粗、弯曲等形式。

1.2.3 断裂

模具在工作过程中，出现大裂纹或部分分离而丧失正常服役能力的现象称为断裂失效。由于热作模具的工作表面受到反复的温度升降，使其工作表面产生拉、压交替变化，当模具的局部应力超过模具钢的弹性极限并进入塑性应变区域时，则会形成疲劳裂纹，表现为工作表面的龟裂，久而久之便演变为模具的断裂。断裂是最严重的失效形式，多发生在型腔的转角处、悬梁的根部、模桥的底部及表面损伤处等应力集中部位，造成断裂失效的主要原因是材料本身较脆、内部组织有缺陷、热处理硬度过高等因素。

1.3 H13 热作模具钢的表面强化技术

H13钢具有良好的淬透性、强韧性、热稳定性、抗氧化能力及抗冷热疲劳性能，广泛应用于热锻、热挤压及压铸模具，是目前国内外重点推广使用的热作模具钢。H13热作模具在制造生产及使用过程中，不断承受冷热交变的热作用和冲击载荷，容易产生热疲劳裂纹、热磨损以及开裂等形式的失效，从而导致模具寿命大大降低。

鉴于模具失效大都由表面开始，而常规热处理方法已经无法满足越来越苛刻的综合性能要求，从节省能源与资源、安全可靠、无公害、获得特殊性能和最大经济性的要求出发，表面强化技术已经成为拓展材料使用功能的重要手段，也

是提高模具使用寿命的关键技术之一。

1.3.1 相变强化技术

表面相变强化又称表面热处理,是保证模具具有良好使用性能的最基本强化措施。H13热作模具经等温淬火^[9]真空淬火^[10]激光淬火^[11]可避免模具氧化脱碳、淬火变形大和易开裂等问题,而且模具质量好,起到良好的强化效果。

相变强化具有以下特点:一,它的实质是利用固态相变重结晶的原理,将模具材料快速加热到奥氏体状态,使高温奥氏体向珠光体相变受到抑制,转变为非平衡的马氏体过渡相;二,一般要先行退火以消除内应力,并降低硬度,使毛坯易于冷加工成形,并能使其成分均匀,晶粒细化,最终热处理一般为高温淬火和高温回火。

1.3.2 离子注入技术

离子注入即利用荷能离子与材料表面的相互作用,将所需注入的气体或固体蒸气电离成离子,再以高速打入基体表面,从而提高表面性能的一种表面强化技术。N、Si及Si+N^[12]等离子注入H13钢后,表面减摩抗磨能力得到显著提高;金属蒸汽真空弧放电离子源(MEVVA)问世后,以MEVVA源为基础的注入机由于设备简单,束流强大,效率高,成本低,为高剂量金属离子注入模具钢的表面强化研究提供了有效手段。Ti、W、Mo、V^[13]等金属离子注入H13钢后,钢的表面硬度耐磨性耐蚀性能和抗高温氧化性能都有显著提高。Ti+C、Ti+N、Mo+C、W+C、V+C^[14]等双离子注入H13钢,通过调节注入离子的不同配比,能获得更加优异的注入层。

离子注入具有以下特点:一是离子注入的实质是固态合金化^[15],得到过饱和的固溶体。二是注入元素不受材料固溶度和扩散系数的影响,即元素的种类不受冶金学相图的限制,可以形成过饱和固溶体等不平衡相和非晶态相。三是对注入元素的数量可控性及重复性好。但离子注入一般只能直线行进,不能绕行,故对复杂和有内孔的模具注入困难。四是由于离子注入在真空系统中进行,模具表面也不会被氧化,可作为模具的最终工艺。五是注入层薄,一般小于1 μm ;设备造价高,影响离子注入的推广应用。

1.3.3 扩散渗入技术

扩散渗入又称化学热处理,即利用元素的扩散性能,在含有渗入元素的活性介质中通过扩散、轰击等作用,将待渗元素分解活化后渗入基体表面,以提高表面性能的一种表面强化技术。H13钢表面进行离子渗氮^[16],N-C共渗^[17],N-C-V共渗^[18],S-N-C共渗^[19],C、N、O、S、B五元共渗^[20]等离子扩散渗入处理后,均表现出良好的强化效果。

扩散渗入具有以下特点:一,它的实质是利用外加元素的固态扩散渗入进行重结晶,遵守相图和结晶规律,动力是浓度梯度;二,设备简单,无公害,渗层较深且脆性小,模具的强化变形小,工作周期长。

1.3.4 气相沉积技术

根据沉积机制的不同,气相沉积技术一般分为物理气相沉积(PVD)、化学气相沉积(CVD)和等离子体化学气相沉积(PCVD)等三种类别;而根据沉积时物理机制的不同,PVD技术又包括真空蒸镀、溅射镀膜、离子镀等三种方法。利用离子镀、PCVD等气相沉积技术在H13钢表面得到TiN^[21,22]、CrN^[23,24]、TiCN^[25,26]、TiAlN^[27]等硬质薄膜,模具的减摩抗磨性能、高温稳定性、耐腐蚀能力等都得到了显著的提高,有效延长了H13热作模具的使用寿命。

各种气相沉积技术各有优缺点^[28,29]:PVD技术的沉积速度快,无污染,但薄膜的致密性稍差;CVD技术沉积的薄膜均匀性好,内应力低,但沉积速度慢,并且沉积气氛中氯化氢含量多,如处理不当会腐蚀设备和污染环境;PCVD技术则综合了PVD和CVD技术的优势,成膜速度快,膜层致密,附着力强,是目前最受材料工作者关注的表面强化技术之一,而模具表面等离子体化学气相沉积陶瓷薄膜被认为是最有可能转化为工业生产的模具表面强化措施^[30,31]。

1.4 TiN系列薄膜的研究现状

作为第一个产业化的硬质薄膜材料,TiN薄膜具有优异的力学性能、良好的防腐性能、可靠的化学惰性以及独特的金黄色外观等特点,而其工艺过程又符合“绿色制造”的理念,所以被广泛应用于工模具的表面强化、半导体器件、装饰镀膜等领域。TiN薄膜的制备方法有许多种,包括磁控溅射^[32,33]、离子镀^[34,36]、PCVD技术^[36,37]等,其中多弧离子镀因离化率高、镀膜速度快、薄膜均匀性好等优点成为

制备TiN薄膜最有效的技术。

理论分析表明^[38, 39], 过渡族金属的二元氮化物、碳化物及硼化物往往可以彼此互溶。从这个角度考虑, 我们就可以用钢的合金化思路, 添加含有氮化物、碳化物或硼化物的合金元素对TiN薄膜的组织性能进行优化设计。这些元素进入TiN晶体的某些晶胞位置后取代Ti原子, 从而形成含有合金元素的(Ti_x, Me_{1-x})N复合薄膜, 如果这些晶体的结构参数和TiN晶体的结构参数相差较大, 那么含有(Ti_x, Me_{1-x})N晶胞的TiN晶体的组织性能将发生明显的变化, 从而全面提高TiN薄膜的综合性能。利用这种方法, 在单一TiN薄膜的基础上研制出的一些多元薄膜TiCN^[40]、TiAlN^[41]、TiBN^[42]、TiZrN^[43]、TiSiN^[44]等, 在硬度、耐磨性、耐腐蚀性、抗高温氧化性等方面也都有不同程度的改善, 表现出良好的使用性能。

自20世纪90年代以来, 人们更加关注多层复合薄膜技术的发展。由于多层复合薄膜具有较强的界面效应、层间耦合效应等特征, 因此显示出与单层膜许多不同的特性。譬如, 通过多层复合的方式可以提高薄膜的韧性, 其增韧机制主要是裂纹尖端钝化、裂纹分支及沿界面的界面开裂等^[45]。由于TiN薄膜具有良好的韧性, 用其作为多层复合薄膜的间隔层, 可以调整整个膜-基范围内的应力分布情况, 形成合理的应力梯度分布, 降低界面间的残余内应力, 从而使复合薄膜表现出优良的机械性能及化学特性。TiC/TiCN/TiN^[46]三层复合薄膜是第一个被用于商业硬质合金刀片的多层复合薄膜, 相比较单一的TiN薄膜而言, TiN/TiCN、TiC/TiCN、TiN/CrN、TiN/TiAlN、TiN/TiCN/TiAlN、TiN/TiCN/Al₂O₃^[47]等多层复合薄膜的韧性、耐磨性和耐腐蚀性等方面, 也都有明显的提高。

随着人们对TiN薄膜研究的不断深入, 发现将传统物理气相沉积和其他一些新的强化技术进行工艺复合, 会极大地拓宽TiN薄膜的使用性能和研究领域。文献^[48]采用化学镀NiP、电镀Ni、电刷镀Ni或对基体进行磷化氧化、离子氮化处理等, 充分发挥各种薄膜的特性, 使TiN薄膜的膜-基结合强度、耐磨性、抗氧化能力等性能得到更大程度的改善。德国Klink公司开发的预氮化+TiN薄膜复合工艺技术已经获得了商业上的应用。

近年来, 随着气相沉积及真空技术的发展, 采用载能粒子束(离子束、快中性分子轰击等)、激光束等先进技术制备出性能更加优越的高质量TiN纳米单层、多层复合薄膜, 并逐步实现了低温沉积, 使薄膜的硬度、耐磨性、抗疲劳能力、抗

塑变抗力、抗腐蚀能力等得到显著改善。利用纳米技术^[49]实现对常规TiN薄膜的优化,深入研究等离子体薄膜的微观沉积及纳米薄膜的强韧化机理,充分发挥TiN复合薄膜的优势,将会极大地拓宽TiN薄膜的应用领域。

稀土元素由于电子层结构的特殊性而具有诸多优异性能,因此被专家们称为新材料的“宝库”,是目前国内外材料学家们最关注的一组元素。我国稀土元素的应用,从20世纪80年代的化学热处理扩展到表面工程领域后,迅速取得了大量的科研成果。研究表明^[50~58],添加适量的稀土元素,能够进一步改善TiN薄膜的综合性能,取得了不错的强化效果。

添加稀土元素后,表现出极强的活性元素效应,在薄膜与基体界面处的富集使得TiN薄膜的相组成发生了变化,塑性的Ti相增加,而脆性的Ti₂N相减少,从而减小了膜-基界面间的应力,提高了TiN薄膜的膜-基结合强度,而TiN薄膜的摩擦磨损性能、高温稳定性等一些使用性能与膜-基结合强度密切相关;TiN相(111)择优取向的形成及弥散氧化物的产生使得TiN薄膜的组织更加致密,有效改善了TiN薄膜的抗高温氧化能力和耐腐蚀性;此外,稀土元素的添加还能显著提高镀膜过程中的钛料蒸发率,使成膜速率增加,在相同镀膜时间内得到较厚的TiN薄膜。

有人预言,随着稀土基础研究的不断深入和稀土新材料的逐渐开发,将会引发一场新的技术革命。我国是世界上最大的稀土资源国,占全世界总储量的80%以上。遵照邓小平同志“中东靠石油,中国靠稀土”和江泽民同志“搞好开发应用把资源优势转化为经济优势”的精神,《国家自然科学基金学科发展战略调研报告》^[60]中指出,我国在功能材料的开发上,含稀土的金属间化合物应予以特殊考虑,因为在参与全球竞争中我们有资源优势,不但要鼓励在跟踪基础上的发展,安排有关的基础工作,还应鼓励在新应用领域中的探索。

基于以上的考虑并结合学校的现有条件,本论文利用物理气相沉积技术中的磁控溅射和离子镀两种镀膜方法,在H13钢基体上的制备TiN薄膜,并且添加稀土元素Y作为中间过渡层,以进行H13钢的表面强化研究。

1.5 课题的来源及主要内容

1.5.1 课题的来源

本课题隶属于“精密成形弹-塑性接触磨损微观机理与磨损控制”课题，是国家自然科学基金资助项目（50575097），同时也是江苏大学高级人才基金项目（04JDG037）。

1.5.2 课题的主要内容

本文结合某厂的实际情况，对 H13 齿轮精锻模具进行综合的失效分析。在此基础上，基于学校的现有条件，采用磁控溅射和离子镀两种物理气相沉积技术，在 H13 模具钢基体上沉积未加稀土元素 Y 的 TiN 薄膜（以下通称为 TiN 薄膜）和添加稀土元素 Y 的 TiYN 薄膜（以下通称为 TiYN 薄膜），并对其组织成分、相结构、显微硬度、膜-基结合强度、高温氧化性能及摩擦磨损性能进行研究，探讨不同沉积方式及添加稀土元素 Y 对 TiN 薄膜综合性能的影响，为提高 H13 齿轮精锻模具的使用寿命提供可靠的试验依据，也为精密成形弹-塑性接触磨损微观机理与磨损控制的研究提供必要的数据支持。

本课题的主要研究工作如下：

1. 结合某厂的实际情况，对 H13 齿轮精锻模具进行综合的失效分析，并从模具设计、加工工艺、工作条件、保养维护等方面对其影响因素进行系统的分析总结；
2. 利用磁控溅射和离子镀两种物理气相沉积技术，在 H13 模具钢基体上沉积 TiN 薄膜，并且添加稀土元素 Y 作为中间过渡层处理；
3. 利用显微硬度仪检测 TiN 系列薄膜的显微硬度，利用划痕法检测 TiN 系列薄膜的膜-基结合强度，利用扫描电镜和 X 射线衍射对 TiN 系列薄膜的成分及相结构进行分析；
4. 对 TiN 系列薄膜进行高温摩擦磨损试验，分析磁控溅射和离子镀两种物理气相沉积技术对其耐磨减摩性能的影响，并探讨稀土元素 Y 的添加对薄膜的摩擦磨损性能的影响；
5. 对 TiN 系列薄膜进行高温氧化试验，分析磁控溅射和离子镀两种物理气相沉积技术对其抗高温氧化能力的影响，并探讨稀土元素 Y 的添加对薄膜的抗高温氧化能力的影响。

本论文的课题方案如下图所示：

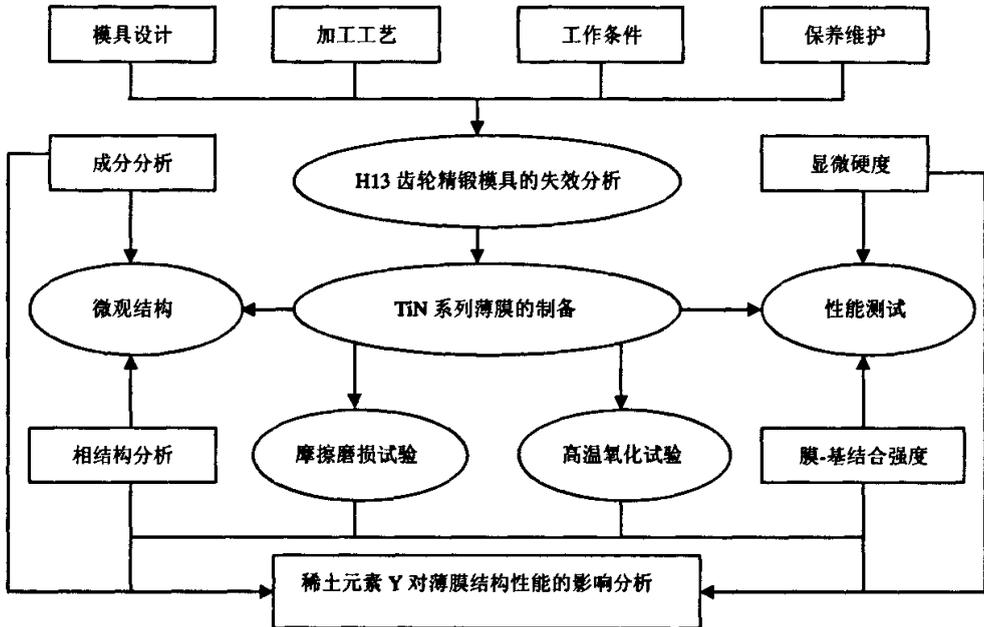


图 1.1 本课题方案的流程图

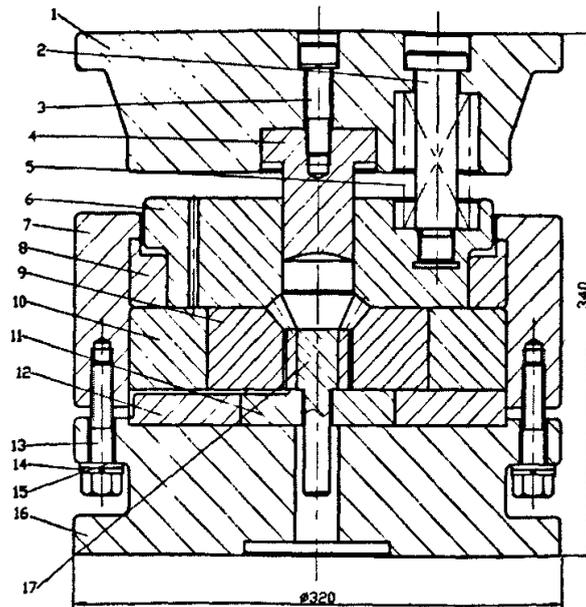
Fig 1.1 The project flow chart of this thesis

第二章 H13 齿轮精锻模具的失效分析

本文主要是结合某厂的实际生产流程,对 H13 齿轮精锻模具进行综合的失效分析,并从模具设计、加工工艺、工作条件、保养维护等方面对其影响因素进行系统的分析总结。

2.1 H13 齿轮精锻的生产流程

某厂精锻齿轮加工的生产流程如下所示:下料→车削外圆、除去表面氧化层(车削余量为 1~1.5mm)→加热→精锻→退火→冷切边→酸洗(或喷沙)→加热→体积精压(精整)→冷切边→酸洗(或喷沙)→膛孔、车背锥球面→热处理→喷丸→磨内孔、磨背锥球面→检测、涂油、包装。



1-上模座 2-拉杆 3-螺钉 4-冲头 5-压紧弹簧 6-导柱 7-压紧套圈 8-压圈
9-凹模 10-压力圈 11-下模垫块镶块 12-下模垫块 13-螺钉 14-弹簧垫圈 15-垫圈
16-下模座 17-顶杆

图 2.1 某齿轮精锻模具的装置图

Fig 2.1 The lower die of one gear die for precision forging

图 2.1 给出了该厂某齿轮精锻模具的装置图。锻造设备: 300t 摩擦压力机;

模具的预热温度为 250~300℃；锻造温度：始锻温度为 1100℃，终锻温度为 850~900℃；生产率为每分钟锻造齿轮 30 件；工作过程中用水基石墨对系统进行润滑和降温，以保证模具正常工作和工件顺利脱模；据统计，该厂齿轮精锻模具的平均寿命约为 1200 件。

2.2 H13 齿轮精锻模具的失效形式

在第一章的内容中已经提到，热作模具一般有磨损、断裂和塑性变形等三种主要的失效形式，作为一种典型的热作模具，齿轮精锻模具也有相似的情形。据某厂的统计结果表明：约 80% 的齿轮精锻模具是由于磨损、压塌而引起齿面超差，属于正常失效；另有约 20% 的模具是由于早期断裂或整体开裂，属于非正常失效；还有一些模具兼有以上两种失效形式，即使用几次或几十次就出现断齿或整体开裂现象，同时伴有磨损及压塌，失效形式较为复杂。图 2.2 为该厂某齿轮精锻模具的局部失效图，从图中可以直接看出，其主要失效形式为：整体断裂 I、齿顶压塌 II 和齿面磨损 III。

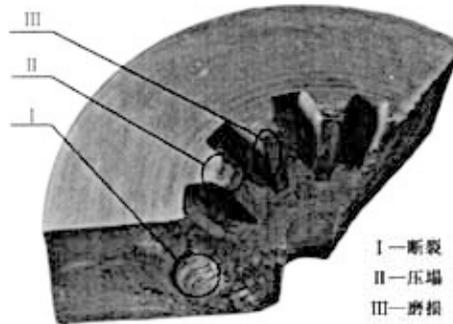


图 2.2 H13 齿轮精锻模具的局部失效图

Fig 2.2 The part failure picture of H13 gear die for precision forging

2.3 H13 齿轮精锻模具失效的原因分析

将该失效齿轮精锻模具解剖成小块，在宏观断口上切取所需试样。经过打磨、抛光之后，先采用 4% 的硝酸酒精溶液对试样进行腐蚀，继而在超声波清洗仪上用

无水酒精清洗试样表面。对其材质进行化学成分分析,在 Olympus-PME3 光学显微镜上观测其显微组织,利用 HVS-1000 型数显显微硬度计测量其硬度。

该厂的齿轮精锻模具材料为 H13 钢(4Cr5MoSiV1),各成分含量具体为: $\omega(\text{C})=0.41\%$, $\omega(\text{Cr})=5.17\%$, $\omega(\text{Si})=0.95\%$, $\omega(\text{Mo})=1.45\%$, $\omega(\text{Mn})=0.41\%$, $\omega(\text{V})=0.99\%$ 。这其中, Cr 能够提高钢的抗氧化能力、抗腐蚀能力及淬透性; Mo 能够提高钢的淬透性和热强性; Si 能够提高强度、硬度及弹性,还能增强钢的回火稳定性及抗氧化能力; V 能够细化钢组织及晶粒,提高钢的强度、韧性及耐磨性。从材料的组织成分及性能来看, H13 钢能够满足齿轮精锻模具的使用要求。

由图 2.3(a)可以看出, H13 钢淬火、回火后的显微组织主要是回火马氏体、少量碳化物和残余奥氏体。另外,还有少量的带状硫化物,这样的夹杂物将会使模具的使用性能大大降低。图 2.3(b)显示表面白亮层中有明显的树枝状成分偏析,这将会引起模具的横向塑性、韧性明显下降,从而容易产生疲劳断裂。在齿顶又有大量的毛细裂纹,其裂纹为沿晶断裂,金相组织为粗针状马氏体。分析认为,带状的硫化物和碳化物分布不均匀,毛细裂纹又是显微裂纹源,是模具中的薄弱部位,在服役过程中受到挤压力的作用,这些缺陷就会失稳扩展,从而引起模具的开裂。

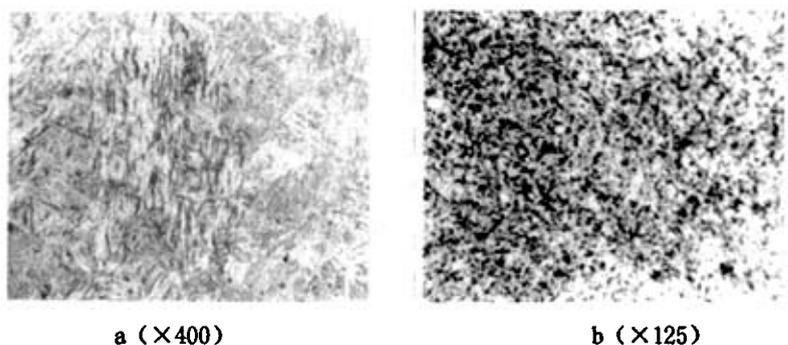


图 2.3 H13 齿轮精锻模具的齿顶金相组织

Fig 2.3 The addendum metallurgical structure of H13 gear dies for precision forging

测量模具各处的洛氏硬度,其结果为:表面硬度 HRC49~52,齿顶部分 II 硬度 HRC37~39,齿面部分 III 硬度 HRC49~51,心部端面硬度 HRC40~42。由此可见,关键部位齿顶部分 II 的硬度未达到技术条件所规定的要求(HRC48~52),并且

观察到硬化层很薄。

模具的组织及硬度分析结果表明：模具齿顶部分 II 的硬度未超过 HRC44~HRC47，致使其高温强度不够，是引起齿顶压塌的主要原因；在高温、低速、重载的工作环境下，齿轮精锻模具内部由成分偏析引起的微小裂纹逐步扩展，致使模具的整体开裂；回火软化使表面硬度下降，另外芯部强度也很低，从而引起高温摩擦时型腔棱角的磨损。

2.4 H13 齿轮精锻模具失效的影响因素分析

H13 齿轮精锻模具失效的影响因素很多，本节主要从模具设计、加工工艺、工作条件和保养维护等四个方面进行分析总结，以便为提高模具的使用寿命提供必要的理论依据。

2.4.1 H13 齿轮精锻模具的结构设计

2.4.1.1 模具的结构刚度

模具必须具备足够的刚度，才能保证工作中型芯、型腔间的相互位置精度，增加模具的抗弯曲和偏载能力，避免凸凹模之间的卡死、啃伤及不均匀磨损，从而保证模具的正常工作，延长模具的使用寿命。

齿轮精锻模具属于热锻模具，是热挤压模具的一种。热锻模具虽然采用了可靠的导向装置保证其刚度，但是相比较冲压模和注塑模来说，结构的特殊性决定了热锻模具的导向精度不会很高，从而也决定了齿轮精锻模具的使用寿命远达不到冲压模和注塑模的水平。就目前国内的实际情况，冲压模的寿命高达 3000 万次，注塑模也有 20 万次的平均寿命，而齿轮精锻模具的使用寿命只有 3000 次左右。

在齿轮精锻的粗锻过程中，采用锁扣导向，由于受压机滑块行程和操作空间的限制，导向长度小于滑块的锻造行程，致使锁扣在受很大的锻造横向力约束下导入，易于损伤和早期磨损，导致上下模错位和齿模的塑性变形。另外，坯料在模具中难以定位，经常导致因锻偏而造成的模具失效；此时为保证锻件质量，只好加大料块，从而增加了精锻齿轮的生产成本。

2.4.1.2 模具的结构尺寸

由于该厂的 H13 齿轮精锻模具设计时没有考虑上顶料装置，而摩擦压力机本

身不带有上顶料装置，考虑到锻件出模，不得不加大拔模斜度（一般钢锻件的模锻斜度为 $3^{\circ} \sim 5^{\circ}$ ，图 2.4 中齿轮精锻模具的拔模斜度则为 8° ），致使锻件半轴处金属辅料过多，增加了钢材消耗和车削成本。

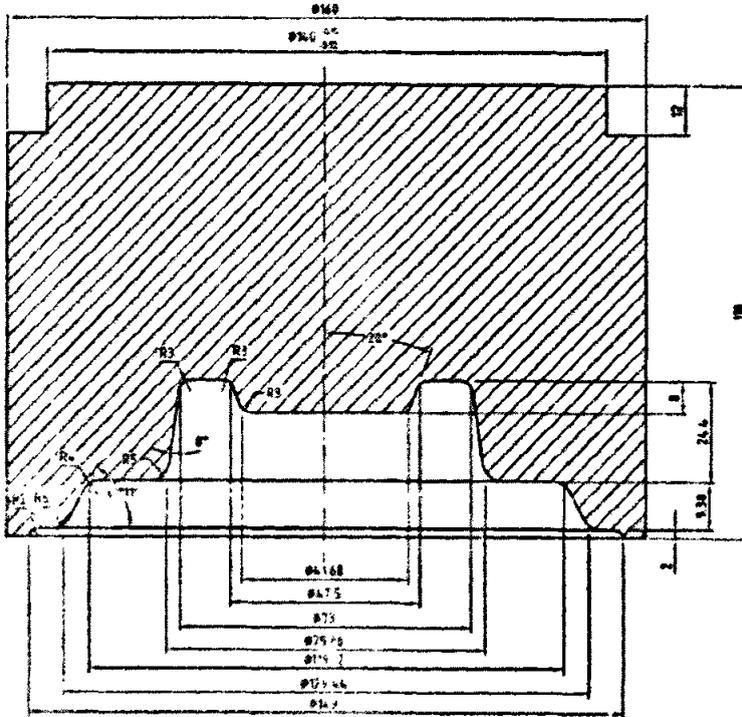


图 2.4 某齿轮精锻模具的下齿模

Fig 2.4 The lower die of one gear die for precision forging

在设计齿轮精锻模具时，应尽量保证模具型腔的各部分受力均匀。过小的凹模圆角、壁厚差悬殊的扁宽薄壁截面等因素很容易引起过大的应力集中而萌生裂纹，从而造成热处理变形和模具使用过程中的脆性破裂或早期热裂。另外，考虑到热作模具的温升效应，在模具的型腔设计中尽量避免尖角和小尺寸，使坯料传到模具型腔表面的热量能尽快地散发而不致过多地积累^[60]。

采用圆角结构可以获得良好的工艺效果，同时也可以避免拐角处产生过大的应力集中。从图 2.5 可以看出，不同拐角形式产生的应力集中源不同，圆角半径越大应力分布越均匀，越不容易产生应力集中，拐角为尖角结构时的应力集中最为严重。所以，模具零件两个面的拐角处，都会用过渡圆角相连，否则会因应力集中而造成模具的开裂失效。

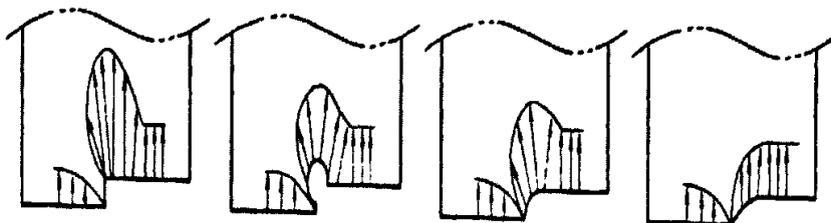


图 2.5 不同拐角处应力集中源的应力图

Fig 2.5 The stress graph of concentrate fountain at different corners

2.4.2 H13 齿轮精锻模具的加工工艺

齿轮精锻模具的制造过程包括冶炼、改锻、热处理、切削加工、电火花加工等工序。每一道工序的工艺质量，均不同程度地影响模具的失效形式和使用寿命。

2.4.2.1 冶金质量

模具钢的冶金质量直接影响到材料的力学性能，因而对热处理质量和模具寿命影响很大。H13 钢属于过共析合金钢类型^[60]，组织中存在着较多的非金属夹杂物、碳化物偏析、中心疏松及白点等缺陷，在很大程度上降低模具钢的强韧性、疲劳及冷热疲劳抗力。

非金属夹杂物强度低、脆性大，可视为钢中的裂纹缺陷，易成为裂纹源，降低钢的疲劳强度和韧性，引起钢的早期断裂失效。碳化物在一次和二次结晶的过程中常呈现不均匀结晶或析出，形成大块状、网状或带状偏析。但通过锻压加工后，碳化物得到均匀细化，呈现细粒状弥散分布，对钢的硬度、耐磨性、抗压强度及热强性都有益处。中心疏松和白点往往促成模具毛坯的锻造开裂、淬火开裂及使用过程中的脆断。当锻造不当使疏松出现在模具表面时，模具表面受力时还会出现凹陷。

2.4.2.2 改锻工艺

对毛坯进行合理的改锻，不仅可以满足模具的形状要求，更重要的是能够使材料的碳化物均匀分布，以提高模具材料的内部质量和力学性能^[61]。否则，会出现晶粒粗大、组织不均匀、流线分布不合理及锻造裂纹等缺陷，从而恶化钢材的质量。为此，在改锻过程中要严格执行镦粗—拔长两次以上的六面锻造工艺，以保证足够的锻造比。某厂 JB-140 半轴齿轮精锻模具的改锻流程如图 2.6 所示。图 2.6 (a) 将坯料由 $\Phi 265\text{mm}$ 镦粗至 170mm ；图 2.6 (b) 将坯料拔长滚圆至 $\Phi=150\text{mm}$ ；图 2.6

(c) 将坯料锻粗至 100mm；图 2.6 (d) 将坯料改锻为成品 $\Phi 240 \times 100\text{mm}$ 。

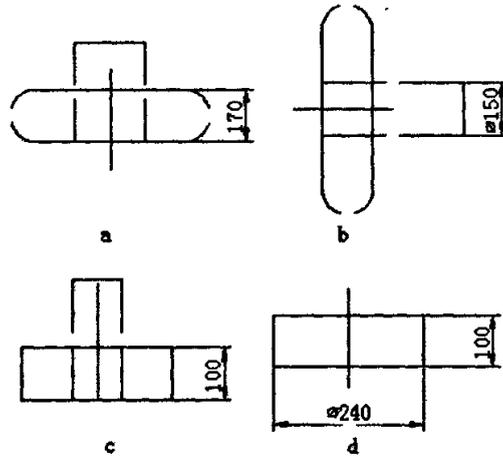


图 2.6 JB-140 齿轮精锻模具的改锻流程图

Fig 2.6 The forging flow chart of JB-140 gear die for precision forging

另外，H13 钢中合金元素含量较高，锻造时变形抗力较大，而材料的导热性能差，产生共晶的温度较低，稍不注意就会过烧。所以，应严格控制锻造加热规范，防止过烧或低温下强行锻打，否则会出现锻件的开裂。在锻造后的冷却过程中，有产生淬火裂纹的倾向，易在心部产生横向裂纹。因此，H13 模具钢锻后应进行缓慢冷却。

2.4.2.3 热处理工艺

改锻后进行合理的热处理工艺，可以使模具获得所需要的技术性能，也是提高模具寿命的关键。但是如果因热处理操作不当而产生缺陷，将严重危害模具的承载能力，引起早期失效，缩短工作寿命。据统计，在齿轮精锻模具的失效事故中，因热处理因素而造成的占 52.2%。

齿轮精锻模具在服役一定时间后，当积累的内应力达到危险的限度时，应对模具进行去应力回火，否则模具在继续服役时将会出现内应力开裂。该厂采用锻后等温球化退火处理^[62]的工艺后，得到由球状珠光体和少量的粒状碳化物组成的组织。再经调质处理后硬度可达 HRC54，模具获得良好的综合优异性能，大大提高了模具的使用寿命。图 2.7 为 H13 钢等温球化退火的工艺路线。

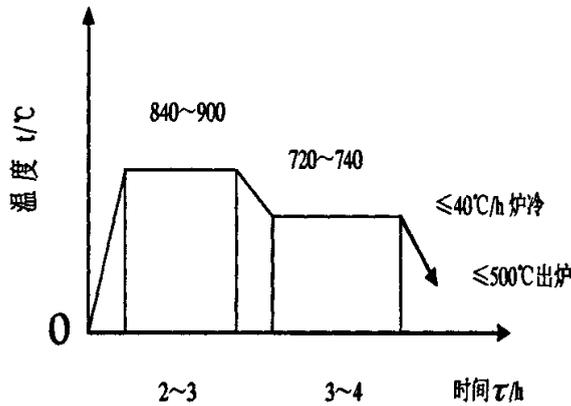


图 2.7 H13 钢等温球化退火的工艺路线

Fig 2.7 The technics graph of H13 steel isothermal spheroidizing annealing

2.4.2.4 切削加工

由于精锻后的齿形不再加工，相应地对模具的加工精度要求也较高。对齿轮精锻模具进行切削加工的目的，一是消除毛坯成型时产生的表面氧化皮，必要时还要控制脱碳层的厚度，并且使模具获得一定的形状、尺寸精度和足够的表面粗糙度。

一般认为，精锻无氧化皮的坯料比精锻有氧化皮的坯料模具磨损量减少约 16%。所以，要在燃油环形转底式快速少氧化加热炉中对坯料进行加热，尽量保证坯料表面没有或只有少量的氧化皮，否则会造成模具的磨损失效。

模具型腔的尺寸精度和表面粗糙度对锻件的成形质量有直接关系，也会影响模具的使用寿命。对于该厂生产的齿轮精锻模具，考虑到模具加工的难度，精锻后的型腔表面精度达到 4 级精度。在考虑到加工可能性的基础上，为了利于金属流动和减小摩擦，应该尽量降低粗糙度。通常，齿轮精锻模具型腔中重要部位的粗糙度应为 $Ra < 0.4\mu\text{m}$ ，一般部位应具有 $Ra 0.8 \sim 1.6\mu\text{m}$ 的粗糙度。

此外，要保证模具尺寸过渡处的圆角半径或圆弧连接不留刀痕，因为表面上的刀痕残迹会严重降低模具的疲劳强度，从而加速冷热疲劳开裂。

2.4.2.5 电火花加工

电火花加工是现代模具制造过程中不可缺少的精加工手段。电加工时，齿轮电极的小端和齿顶部分加工时间较长，其损耗比齿根和齿轮电极大端大，使得齿顶厚度相对变薄，引起齿形渐开线的畸变，反映为压力角和收缩角增大，从而造成模具

尺寸不合规的失效形式。因此，精加工时应合理调整电加工规范，正确选择电极材料，尽量减少电极的损耗和使损耗均匀稳定。

电火花加工是由电流来控制的，电流越大，加工速度越快，被涉及的白亮层越深，而白亮层中大量的微小裂纹正是在这一过程中形成的^[69]。另外，模具局部的瞬时温度在火花放电时高达 10000℃以上，使放电处的金属熔化和气化，在电火花加工表面有一薄层被熔化而又重新凝固的金属，也会造成大量的显微裂纹。当电火花加工表面的熔化层太厚而显微裂纹又过多时，模具的断裂抗力及耐磨性显著下降，模具易出现早期断裂和早期磨损。因此，齿轮精锻模具经电火花加工后应重新回火，以消除内应力，但回火温度不要超过电火花加工前的最高回火温度。

2.4.3 H13 齿轮精锻模具的工作条件

2.4.3.1 模具的工作载荷

H13 齿轮精锻模具同时承受低速重载的机械载荷和冷热循环的热载荷，两者的交互作用加速了模具的失效过程。在低速、重载的机械载荷作用下，巨大的瞬时冲击力使得能量集中到某些局部引起应力集中，从而造成塑性变形和断裂。冷热循环的热载荷除了产生热应力，还会导致材料内部组织的变化使得型腔表面软化，同时表面的氧化也将加剧，从而使模具的强度和塑性降低，促使热疲劳磨损的发生。

2.4.3.2 模具的温升效应

为了便于安放毛坯和顶出锻件，H13 齿轮精锻模具的的齿模设在下模，导致锻造时齿模型腔表面与高温坯料长时间接触摩擦，模具的温度升高较快，模具钢的塑变抗力及耐磨性急剧下降，容易产生退火或热疲劳造成的早期失效。当模具的工作温度不可避免地高于 H13 钢的回火温度时，齿顶等突出部位的屈服极限低于该部位所承受的应力值，造成其软化层较大，从而产生齿顶压塌的塑性变形；此外，由于温度分布不均匀，在模具体内将因热应力而出现许多微小的裂纹，这些小裂纹在模具承受内压力时将扩展，最后致使模具整体开裂。

2.4.4 H13 齿轮精锻模具的保养维护

2.4.4.1 模具的预热

由于 H13 钢的合金元素含量较高，所以导热性能比较差，其导热率 $\lambda =$

28.47W/(m·k), 因此 H13 齿轮精锻模具在工作前应充分预热。预热温度过高, 模具在精锻过程中温度偏高, 强度下降, 易产生等塑性变形; 预热温度过低, 模具开始精锻时, 瞬间表面温度变化大, 热应力大, 易萌生裂纹。综合考虑后使其预热升温到 250~300℃, 降低模具与锻件之间的温差, 以避免出现过大的热应力, 有效地减少了产生早期断裂等塑性变形的可能。

2.4.4.2 模具的冷却与润滑

为减轻齿轮精锻模具的热负荷, 避免模具温度过高, 通常在模具工作的间歇对其进行强制性的冷却措施, 由此造成的周期性激热、激冷作用将会产生冷热疲劳裂纹; 另外, 模具使用结束后应缓慢冷却, 否则将会出现热应力, 从而引起模具的开裂失效。

在齿轮精锻模具的工作过程中, 用石墨含量为 12% 的水基石墨润滑可降低冲击力, 以减小变形金属与型腔表面间的摩擦, 保证金属在型腔中的正常流动和锻件的顺利脱模; 此外, 还兼有散热作用, 以降低模具型腔表面的工作温度。如果模具的润滑措施使用不当, 将会直接影响锻造的摩擦因素, 进而出现氧化皮脱落、表面裂纹、粘着磨损、工件擦伤等失效。

2.5 本章小结

本文主要是结合某厂的实际情况, 对 H13 齿轮精锻模具进行综合的失效分析。得出如下主要结论:

1) H13 齿轮精锻模具的三种主要失效形式为齿面磨损、齿顶压塌和整体断裂。

2) 回火软化使模具的表面硬度下降, 另外芯部强度也很低, 从而造成高温摩擦时的型腔棱角磨损; 齿顶部分的硬度未超过 HRC44~HRC47, 致使其高温强度不够, 是引起齿顶压塌的主要原因; 在高温、低速、重载的工作环境下, 齿轮精锻模具内部的微小裂纹扩展, 导致模具的整体开裂。

3) 模具的结构设计、加工工艺、工作条件和保养维护等方面均对 H13 齿轮精锻模具的失效有直接或间接的影响作用, 提高模具的使用寿命要从各个方面进行综合考虑。

第三章 H13 模具钢表面 TiN、TiYN 的镀膜试验及性能检测

本章主要利用 JGP560VI 型超高真空多功能磁控溅射仪和 MAD-4B 型多弧离子镀膜设备, 在 H13 钢基体上制备了 TiN、TiYN 薄膜, 并对 TiN 系列薄膜的显微硬度、膜-基结合强度、组织成分及相结构进行检测和分析。

3.1. 镀膜试验的材料准备

基体: 试验所用材料是由某公司提供的 H13 模具钢, 经某厂加工成所需的大、小试样。在试样加工前, 对 H13 模具钢进行必要的热处理, 使试样的表面硬度达到试验要求的 HRC53。大试样的尺寸为: 直径 $\phi=40\text{mm}$, 厚度 $d=5\text{mm}$, 用于高温摩擦磨损试验; 小试样的尺寸为: $10\text{mm}\times 10\text{mm}\times 2\text{mm}$, 用于薄膜性能的测试分析。

靶材: 由于稀土元素 Y 很容易被氧化, 并且也很难与金属钛形成有效的机械结合, 通过粉末冶金或热锻压的途径很难得到 Ti 与 Y 的复合靶材, 所以决定采用两种靶材分别进行镀膜试验, 以制备所需的薄膜。试验所用的圆片状靶材由北京有色金属研究院提供, 尺寸规格均为: 直径 $\phi=60\text{mm}$, 厚度 $d=5\text{mm}$ 。Ti 靶的纯度为 99.99%, 致密度为 99.8%; Y 靶的纯度为 99.9%, 致密度为 97%。

3.2 镀膜试验所用设备及其工作原理

3.2.1 磁控溅射镀膜

3.2.1.1 试验所用设备

磁控溅射镀膜实验利用 JGP560CVI 型超高真空多功能磁控溅射仪进行 TiN、TiYN 薄膜的制备。该设备采用带有空气锁的双室结构, 即由主溅射室(镀膜室)、进样室(反溅室)和磁力进样机构组成。图 3.1 和图 3.2 为 JGP560CVI 型超高真空多功能磁控溅射仪的外观图及结构示意图。



图 3.1 JGP560CVI型超高真空多功能磁控溅射仪的外观图

Fig3.1The picture of JGP560CVI ultrahigh vacuum multifunction magnetron sputtering equipment

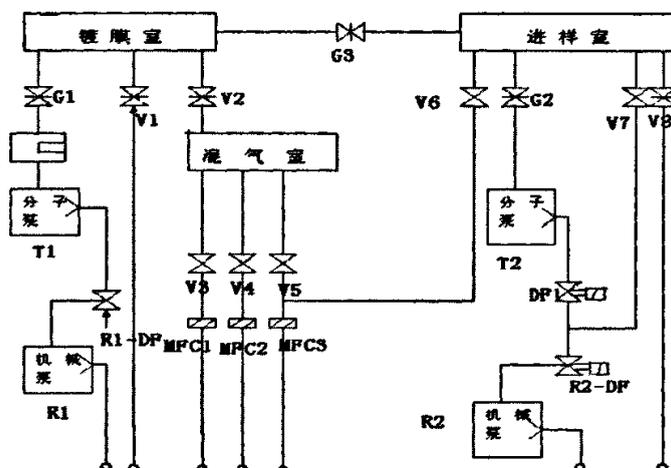


图 3.2 JGP560CVI 型超高真空多功能磁控溅射设备的结构示意图

Fig 3.2 The sketch map of JGP560CVI ultrahigh vacuum multifunction magnetron sputtering equipment

在超高真空条件下，通入少量高纯的惰性气体（如氩气）使它放电产生离子（Ar⁺），惰性气体离子经电磁场加速后轰击靶材（阴极），将高能量的靶材原子溅射到衬底上便形成薄膜。在合适的镀膜工艺下，采用射频或直流的磁控溅射方式可以制备各种金属膜、介质膜及半导体膜，是材料科学领域十分理想的薄膜研制设备。

如果在溅射过程中通入少量活性气体，使它和靶材原子在衬底上产生一定的离子反应生成化合物薄膜，这便是反应磁控溅射。本文就是利用该设备，采用反

应磁控溅射的方式，在 H13 钢基体上制备 TiN 系列薄膜。

3.2.1.2 反应磁控溅射的工作原理

溅射法 (sputtering) 是一种制备薄膜的常用物理气相沉积方法，一般包括射频溅射和直流溅射等两种溅射方式，所得的薄膜大都是无定形的非晶状态^[16]。其基本原理是利用气体辉光放电产生的正离子在电场中加速后具有一定动能的特点，将高能离子引向欲被溅射的物质做成的靶电极。在离子能量合适的情况下，入射离子在与靶材表面原子的碰撞过程中进行能量和动量交换而将后者溅射出来。这些被溅射出来的原子带有一定的动能，并且会沿着一定的方向射向衬底，从而在衬底上实现薄膜的沉积。

通常的溅射方法，溅射效率不高，为了提高溅射效率，最有效的方法就是增加气体的离化效率^[6]。如果说加上一个平行于阴极表面的磁场，磁场方向都基本平行于阴极表面，这样就可以将初始电子的运动限制在临近阴极的区域，从而大大增加气体原子的离化效率，这种技术就是磁控溅射技术。

磁控溅射作为一种“高速、低温溅射技术”，其最主要的特点是在阴极位降区加上了一个与电场垂直的磁场，因而在阴极靶表面上方就形成了一个正交电磁场。由于放电空间加上与电场方向相垂直的磁场，放电空间中的电子就要围绕磁力线作回旋运动，这样就大大增加了电子与气体碰撞的次数，增大了气体的电离度。因此，在电磁场中的气体放电更加稳定，气压也可进一步降低。具体来说，当溅射产生的二次电子在阴极位降区被加速为高能电子后，并不直接飞向阳极，而是在正交电磁场作用下作来回振荡的近似摆线的运动，运动轨迹为回旋前进的圆滚线，如图 3.3 所示。在这样的运动中高能电子不断地与气体分子发生碰撞，并向后者转移能量使之电离，而自身又因失去能量变为低能电子。这些低能电子最终沿磁力线漂移到阴极附近的辅助阳极而被吸收，从而避免了高能电子对基片的强烈轰击，消除了二极溅射中基板被轰击加热和被电子辐照引起损伤的根源，体现了磁控溅射中基片“低温”的特点。这里电子一般要经过上百米的飞行才能最终被阳极吸收，而如果气体压力为 10^{-1} Pa，则电子的平均自由程（任意二次电子与分子气体碰撞间的平均距离）只有 10cm 量级，这大大增加了电离子的碰撞次数，增加了反应气体离子化的机率，从而提高了反应气体的化学活性。

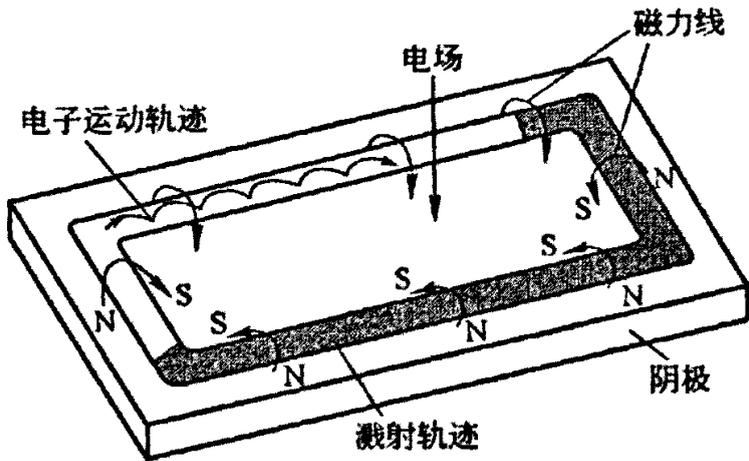


图3.3 磁控溅射中靶材表面的磁场及电子的运动轨迹

Fig 3.3 The magnetic field and the movement track of electron above target surface in magnetron sputtering

磁控溅射是20世纪70年代发展起来的一种隶属PVD技术的低温、高速溅射镀膜工艺。由于磁控溅射有效地克服了阴极溅射速率低和电子使基片升温的致命弱点，因此一问世就获得了极大的关注和迅速的发展。另外其装置性能稳定，便于操作，工艺容易控制，生产重复性好，适用于大面积沉积膜层，又便于连续和半连续生产，因而在工业生产尤其是工模具行业中得到越来越广泛的应用。

如果在溅射的同时通入反应气体，使之与溅射材料产生反应生成化合物薄膜便是反应溅射。它分两种类型，一种是溅射出的靶材物质与通入的反应气体反应生成化合物沉积；另一种是化合物的靶在溅射气体轰击下分解，由于产生的膜的化学配比将会失真，为了弥补分解组分的损失，需在溅射气体中掺入该组分的活性气体作为反应气体，以补偿损失。

3.2.2 离子镀膜

3.2.2.1 试验所用设备

离子镀膜试验是在深圳国家863计划材料表面工程技术研究开发中心的MAD-4B型多弧离子镀膜设备上进行的。该中心是经国家科学技术部和深圳市政府批准，由国家高技术新材料领域专家委员会和深圳市贸易工业局在深圳市共同组建的国家级研发中心。图3.4为该研发中心多弧离子镀膜设备的外观图。

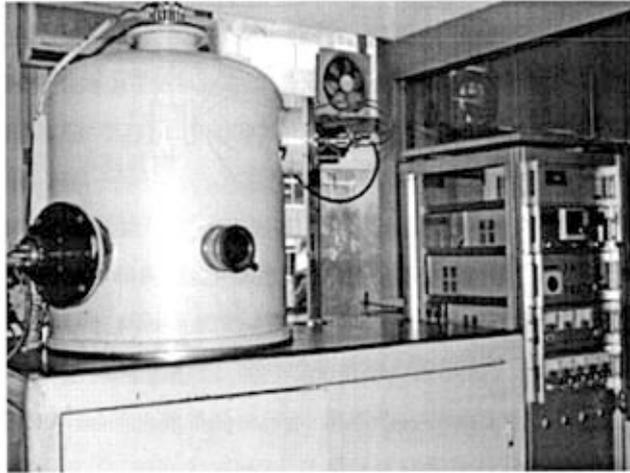


图 3.4 MAD-4B 型多弧离子镀膜设备的外观图

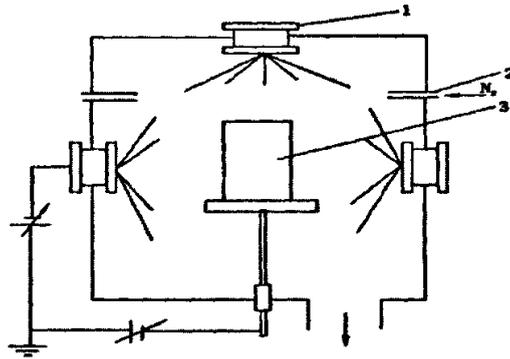
Fig 3.4 The picture of MAD-4B Multi-arc Ion Plating equipment

多弧离子镀设备采用冷阴极真空弧放电原理，同一个蒸发源既可离子轰击清洗又可进行镀膜沉积，结构简单，便于操作，工艺重复性好，广泛应用于工模具及刀具的耐磨涂层的制备。

3.2.2.2 多弧离子镀膜的工作原理

离子镀技术是目前应用最广泛的硬质薄膜制备方法，而多弧离子镀是一种将冷阴极真空弧光放电原理应用于离子镀的新工艺。多弧离子镀技术是二十世纪八十年代初由美国的 Multi-Arc 公司提出的，具有靶材离化率高，沉积速度快，绕镀性好等优点^[64]。

该技术采用真空等离子弧的物理气相沉积工艺，它的基本原理是把金属蒸发源作为阴极，与作为阳极的真空室产生弧光放电，使待镀的金属靶材在一定的真空、温度、压强、电磁场环境下蒸发汽化，并与通入室内的离化反应气体结合形成金属化合物，沉积在加有负偏压的工件表面上，形成一种与基体有极高粘附强度、高硬度、耐磨性、热硬性和装饰效果的优质保护膜层，如 TiN、TiNC、TiC、ZrN、CrN、TiCN、TiAlN 等。图 3.5 是该多弧离子镀膜的沉积系统示意图。



1 阴极弧源 2 进气系统 3 工件

图 3.5 MAD-4B 型离子镀膜设备的系统示意图

Fig 3.5 The sketch map of multi-arc ion plating equipment

3.3 镀膜试验方案及工艺参数

本文镀膜试验的总体方案设计如下图所示：

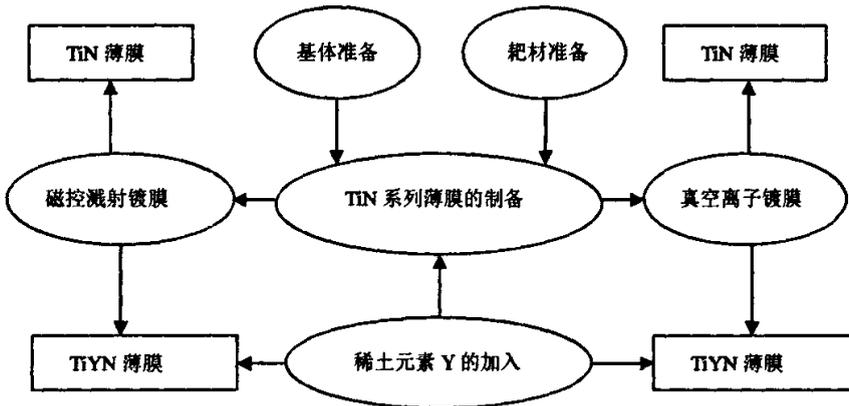


图 3.6 镀膜实验方案的流程图

Fig 3.6 The flow chart of the plating test project

3.3.1 稀土元素 Y 的加入

由于稀土元素 Y 很容易被氧化，并且也很难与金属钛形成有效的机械结合，通过粉末冶金和热锻压的途径很难得到 Ti 与 Y 的复合靶材，所以要先在磁控溅射设备上进行 Y 中间层的溅射镀膜试验，以在 TiN 薄膜中添加稀土元素 Y。

对于稀土元素 Y 进行磁控溅射的工艺参数，没有相关资料可供查阅，故而只

能在镀膜操作经验的基础上进行初步的摸索。通过一定的对比分析之后,本试验选取的优化工艺参数为:本底真空度为 $5.0 \times 10^{-5} \text{Pa}$,工作气压为 1.0Pa ,溅射功率为 200W ,衬底温度为 250°C ,靶基距为 70cm ,衬底偏压为 100V 。

3.3.2 磁控溅射镀膜试验

磁控溅射镀膜试验是在 JGP560CVI型超高真空多功能磁控溅射设备上进行的。在经过无水酒精和丙酮超声波清洗处理之后,将试样按次序放置在进样室的托架上。因为基体的表面状态或污染物严重影响薄膜的结构和性质,因此在溅射镀膜之前必须对基体表面进行反溅清洗,以除去试样表面的污物。当进样室内的真空度达到 10^{-3} 时,通入氩气至 0.5Pa ,将射频功率调节为 100W ,此时便可以对试样进行反溅清洗了,时间为 30min ,之后将试样送进主溅射室。抽真空至 10^{-5}Pa 时,对靶材进行 30min 的预溅射清洗,之后就可以进行 TiN 系列薄膜的沉积试验。镀膜结束后,必须将试样随炉冷却一定时间,否则会因温差过大而造成薄膜的开裂与剥落,一般随炉冷却 3h 以上既可。

影响反应磁控溅射薄膜性能的因素很多,诸如:溅射室本底真空度、衬底外加负偏压、氩气工作压强、反应气体分压、溅射功率、靶基距离、衬底温度、基体表面洁净度、靶材致密度等。溅射室本底真空度、氩气工作压强、反应气体分压、衬底外加负偏压、衬底温度、基体表面洁净度、靶材致密度等直接影响薄膜的形成质量;溅射功率、靶基距离等则影响薄膜的溅射速率。这其中,衬底外加负偏压、氩气工作压强、溅射功率及反应气体分压是影响镀膜试验的四种最重要工艺参数。

本文在已有的镀膜工艺基础上^[66, 66],通过单因素试验法分析主要工艺参数对磁控溅射制备 TiN 薄膜的影响,并进行了优化分析,最后确定的具体参数如下:本底真空度为 $5.0 \times 10^{-5} \text{Pa}$,衬底外加负偏压为 100V ,溅射功率为 200W ,氩气工作压强为 1.0Pa ,Ar(溅射气体)和 N_2 (反应气体)的气流量比率为 $5:1$,靶基距为 70cm ,溅射时间为 180min 。

另外,据资料分析^[67],在 TiN 薄膜与基体之间沉积一层金属 Ti 过渡层将会提高膜-基结合强度,所以本论文也采取了这种优化的处理方法。至于其中的原因,通过预沉积一定厚度的纯 Ti 层,使基体和 Ti 层之间形成 Fe 和 Ti 的伪扩散层,降低了界

面间的残余应力，并使应力的不连续程度得到缓和，提高薄膜的塑性抗力。另一方面，通过成分梯度的作用，也可以减少TiN薄膜和基体之间的热膨胀差距。钛过渡层的沉积工艺参数为：本底真空度为 $5.0 \times 10^{-5} \text{Pa}$ ，衬底外加负偏压为100V，溅射功率为100W，氩气工作压强为1.0Pa，靶基距为70cm，溅射时间为60min。

图 3.6 为磁控溅射镀膜试验制备的试样外观图。其中，CT 表示磁控溅射镀膜试验制备的 TiN 薄膜，CY 表示磁控溅射试验制备的 TiYN 薄膜。如无特殊说明，这样的表示方式在本论文中均适用。

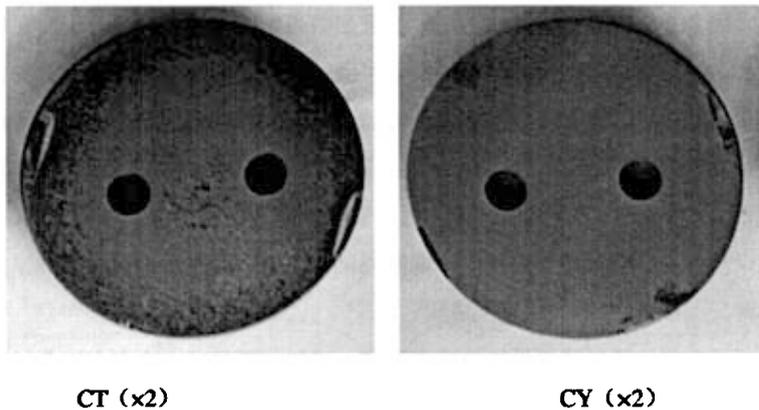


图 3.7 磁控溅射镀膜试验制备的试样外观图

Fig 3.7 The pictures of samples gained in magnetron sputtering test

磁控溅射试验制备的 TiN 薄膜呈现淡黄色，与理想的 TiN 薄膜的金黄色有些差距，并且薄膜的色泽均匀性差，这也许与试验设备的性能或者工艺参数的选择有关。据有关资料报道^[66]，由于磁控溅射技术的金属离子率低，造成整个镀膜室内尤其是工件附近的等离子体密度较低，不利于膜层离子的活化，从而使得 N、Ti 两种元素不容易反应生成 TiN 薄膜，这也许是本试验制备的 TiN 薄膜的效果不是太好的原因之一。但是相比较而言，在添加稀土元素 Y 后 TiN 镀膜表面更加光亮一些，薄膜表面的致密度也更高。所以，添加稀土元素 Y 对 TiN 薄膜的强化效果很是挺明显的，在此后的性能检测中也能够证实这一点。

3.3.3 离子镀膜试验

离子镀膜试验是在 MAD-4B 型多弧离子镀膜设备上进行的。在经过无水酒精和丙酮超声波清洗处理之后，将试样装入镀膜室内。与磁控溅射镀膜工艺一样，

由于基体的表面状态或污染物严重影响薄膜的结构和性质，因此在离子镀膜之前也必须对基体表面进行必要的清洗，以除去试样表面的污物。先将镀膜室内的真空度抽到 12mPa，充入 99.999% 的氩气至 2.0Pa，在试样上外加偏压 800V 后对其表面进行 10min 的离子轰击清洗。之后再抽真空至 7mPa，加上负偏压 400V 点弧，并在 20mPa 的 Ar 气氛保护下，再轰击清洗 1min。最后把负偏压降至 250V，引入 99.999% 的高纯氮气至规定压力，引燃钛靶电弧进行 TiN 系列薄膜的离子镀膜试验。沉积结束后，试样随炉冷却至 100℃ 以下出炉。

影响离子镀膜性能的因素也很多，镀膜室本底真空度、靶材轰击偏压、衬底外加负偏压、磁场强度、氩气工作压强、反应气体分压、基体表面洁净度、靶材致密度等。这其中，靶材轰击偏压、衬底外加负偏压、磁场强度及反应气体分压是影响离子镀膜性能的四个最重要工艺参数。

与磁控溅射试验一样，本文在已有的镀膜工艺基础上^[64,69]，通过单因素试验法分析各种主要工艺参数对多弧离子镀制备 TiN 薄膜的影响，并进行了优化分析，最后确定的具体参数如下：本底真空度为 7mPa，钛靶轰击偏压 400V，靶源电流为 80A，衬底外加负偏压 200V，氩气工作压强为 20mPa，氮气分压为 1.2Pa，磁场强度为 $180 \times 10^{-4} \text{T}$ ，沉积时间为 60min。

由于稀土元素 Y 的特殊性及离子镀膜设备的局限性，稀土元素 Y 的加入也是在 JGP560CVI 型超高真空多功能磁控溅射设备上进行的，具体的工艺参数同上。离子镀膜试验制备的试样外观图如图 3.7 所示。

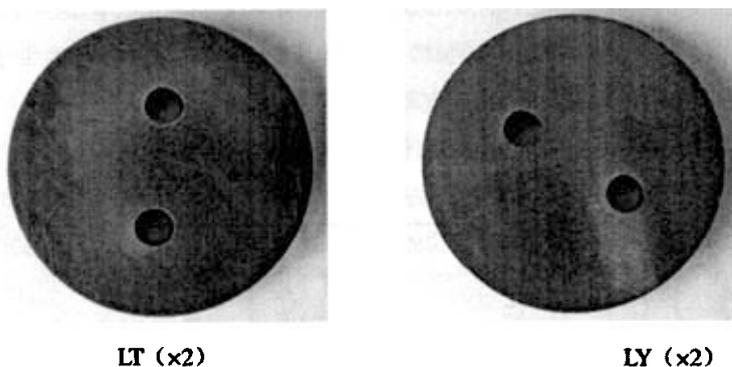


图 3.7 离子镀膜试验制备的试样外观图

Fig 3.7 The pictures of samples gained in ion plating test

其中, LT 表示离子镀膜试验制备的 TiN 薄膜, LY 表示离子镀膜试验制备的 TiYN 薄膜。如无特殊说明, 这样的表示方式在本论文中均适用。由图中可以明显看出, 在添加稀土元素 Y 后, 离子镀膜试验制备的 TiN 薄膜的致密度也有了提高, 金黄色的镀膜表面比磁控溅射试验制备的薄膜更加鲜艳光亮, 从而说明离子镀膜的效果要比磁控溅射镀膜的效果好的多, 这个结果在此后的性能分析过程中也会得到有力的证实。

3.4 TiN、TiYN 薄膜的性能检测

3.4.1 TiN 系列薄膜的显微硬度检测

薄膜的显微硬度是一个易于测量而又能间接反映薄膜材料综合性能(如: 强度、韧性、应力等)的重要参数, 故而对 TiN 系列薄膜的显微硬度进行检测。

TiN 系列薄膜的显微硬度在 HVS-1000 型数显显微硬度计上测定, 试验力为 100mN, 载荷的持续时间为 15s。表 3.1 中的数据显示, 在本论文的试验条件下, 不论是添加稀土元素 Y 与否, 经过磁控溅射和离子镀膜处理的试样的显微硬度都要比 H13 钢基体的硬度 (试验所用的 H13 钢基体的硬度为 HRC53, 相当于 HV560) 高的多。相比较而言, 磁控溅射镀膜的显微硬度比离子镀膜的显微硬度低, 这说明了磁控溅射试验的镀膜效果没有离子镀膜的试验效果好。另一方面, 不论是磁控溅射镀膜还是离子镀膜, 添加稀土元素 Y 后的显微硬度总是比不添加稀土元素 Y 的显微硬度低。究其原因, 此后的 XRD 分析结果表明, TiN 薄膜中含有塑性的 TiN 及脆性的 Ti₂N 两种合金相成分, 而添加稀土元素 Y 后薄膜中脆性的 Ti₂N 相的成分含量较少, 从而导致 TiYN 薄膜的显微硬度降低^[49]。

表 3.1 TiN、TiYN 薄膜的平均显微硬度

Tab 3.1 The average micro-hardness of TiN and TiYN films

试样类型	显微硬度/ HV
CT	1119
CY	977
LT	1687
LY	1552

3.4.2 TiN 系列薄膜的膜-基结合强度检测

薄膜与基体之间的结合强度是评价薄膜质量的重要性能指标,直接影响薄膜的实际使用效果和被处理工件的工作可靠性,尤其是对于要求摩擦学性能的镀层,膜-基结合强度有时比摩擦磨损性能更为重要。测试膜-基结合强度的方法有很多种,主要可分为力学方法和非力学方法两大类。前者包括直接剥离法、激光剥离法、压痕法、划痕法、拉伸法、弯曲展开法、磨损法及粘带法等;后者包括热学法、核化法、电容法及 X 射线衍射法等。膜-基结合强度常见的检测方法有压痕法、划痕法和拉伸法。

本论文采用目前应用最广泛的划痕法对 TiN 系列薄膜的膜-基结合强度进行测定,试验设备为中国科学院兰州化学物理研究所研制的 WS-2002 涂层附着力自动划痕试验仪。该装置可采用声发射法和摩擦力法检测膜-基结合强度,主要根据划痕试验的摩擦力曲线和薄膜破损时的声发射曲线再结合显微镜观察划痕破损情况,经过综合分析测定出相应的膜-基结合强度。

用声发射方法检测磁控溅射试验制备的 TiN 系列薄膜的膜-基结合强度,具体做法为:用一个直径为 200 μm 的半球型压头在薄膜表面划动,同时所加载荷由 0~35N 逐渐增大,当压力达到一定值时,薄膜开始破裂剥落,将声测图上出现极值峰时的实际试验力读数作为临界载荷,用 L_c 表示,并以此数值来表征 TiN 系列薄膜的膜-基结合强度。试验过程中,临界载荷会受到薄膜结构、薄膜厚度、薄膜与基体的硬度等因素的影响。譬如,存在的基体硬度(H_s)效应和膜层厚度(Δf)效应(即 H_s 增加, L_c 增加; Δf 增加, L_c 增加),这两个效应显然属于非界面因素,它们对 L_c 的影响有可能大于膜-基结合强度对 L_c 的影响^[70]。所以更确切得说, L_c 是一个综合指标,它代表的是膜-基体系的综合承载能力。另外,由于的离子镀试验制备的 TiN 系列薄膜的声发射信号不明显,通过摩擦力曲线判断薄膜的膜-基结合强度,摩擦力曲线主要是通过摩擦力的突变及摩擦系数的变化来判断薄膜的附着力。

表 3.2 所示为 TiN 系列薄膜的平均膜-基结合强度。数据显示,在本论文的实验条件下,不论是添加稀土元素 Y 与否,磁控溅射镀膜的膜-基结合强度总是比离子镀膜的膜-基结合强度低,这也从另一方面说明了磁控溅射试验的镀膜效果没

有离子镀膜的试验效果好。另外，不论是磁控溅射镀膜还是离子镀膜，添加稀土元素 Y 后的膜-基结合强度总是比不添加稀土元素 Y 的膜-基结合强度高。

表 3.2 TiN、TiYN 薄膜的平均膜-基结合强度

Tab 3.2 The average film- substrate bond strength of TiN and TiYN films

试样类型	膜-基结合强度/N
CT	17.8
CY	28.4
LT	22.2
LY	34.8

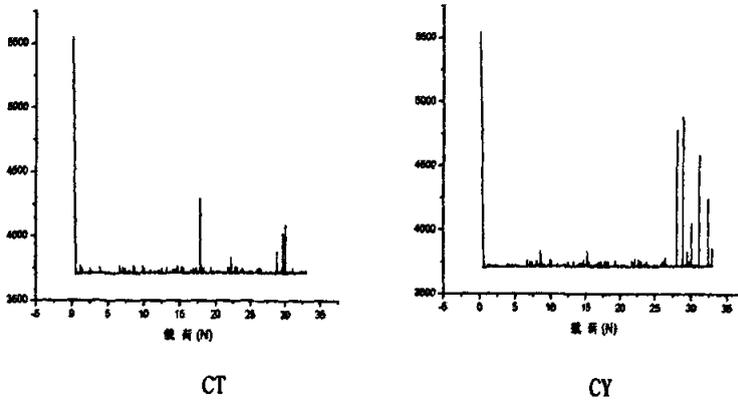


图 3.6 磁控溅射试验制备的 TiN、TiYN 薄膜的划痕曲线图

Fig 3.6 The scratching curve of TiN and TiYN films gained in magnetron sputtering test

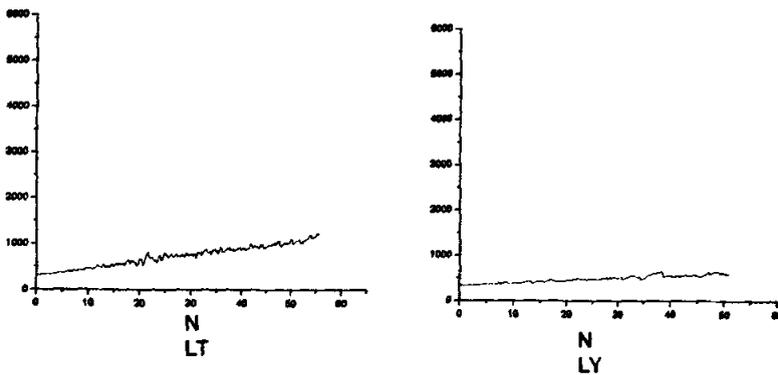


图 3.7 离子镀试验制备的 TiN、TiYN 薄膜的划痕曲线图

Fig 3.7 The scratching curves of TiN and TiYN films gained in ion plating test

图 3.6 为磁控溅射试验制备的 TiN 系列薄膜的声发射划痕曲线图，而图 3.7 为离子镀试验制备的 TiN 系列薄膜的摩擦力划痕曲线图。在图 3.6 中，TiYN 薄膜表面的信号比 TiN 薄膜的信号高，说明 TiYN 薄膜的声发射比较强烈，也从另一个方面说明了 TiYN 薄膜的膜-基结合强度比 TiN 薄膜的膜-基结合强度高。

究其原因，可以从以下三个方面进行分析：一，由于 TiN、 α -Fe 与稀土元素 Y 的点阵常数相近 ($\text{TiN}_a=4.23$; $\alpha\text{-Fe}_a=2.8664$; $Y_a=3.6474$, $Y_b=5.7306$ 。单位为 10^{-1}nm)，在高能量的溅射沉积条件下，稀土元素 Y 与 TiN 薄膜及 H13 钢基体都有着比较紧密的结合，降低了薄膜中的残余内应力，使得残余内应力分布较均匀，这也许是添加稀土 Y 提高 TiN 薄膜的膜-基结合力的重要原因之一。二，稀土元素 Y 的加入在 TiN 薄膜与 H13 钢基体之间形成了一层较厚的过渡层，在该过渡层中塑性的 TiN 相增加，脆性的 Ti_2N 相减少，从而提高了 TiN 薄膜与 H13 钢基体之间的膜-基结合强度。另外，在界面中形成立方结构的 YN（此后的图 3.14 中可以证实），也有助于膜-基结合强度的提高^[67]。

3.4.3 TiN 系列薄膜的理化分析

对于 TiYN 薄膜，由于采取的是先镀 Y 中间层后镀 TiN 薄膜的试验步骤，所以在 H13 钢基体表面首先沉积的是稀土元素 Y 的单质成分。在优化的工艺条件下，经过 60 min 的溅射沉积后，通过扫描电镜测得 Y 中间层的厚度约为 $2\mu\text{m}$ ，达到预期的试验目标。图 3.8 为 Y 中间层横截面的扫描电镜照片。

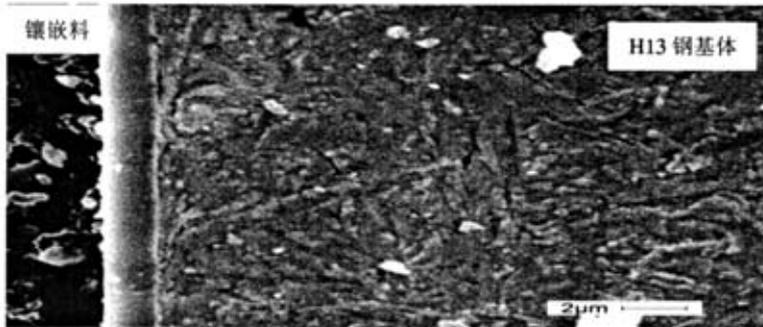


图 3.8 Y 中间层横截面的扫描电镜照片 ($\times 5000$)

Fig 3.8 The SEM graph of cross section of Y transition film

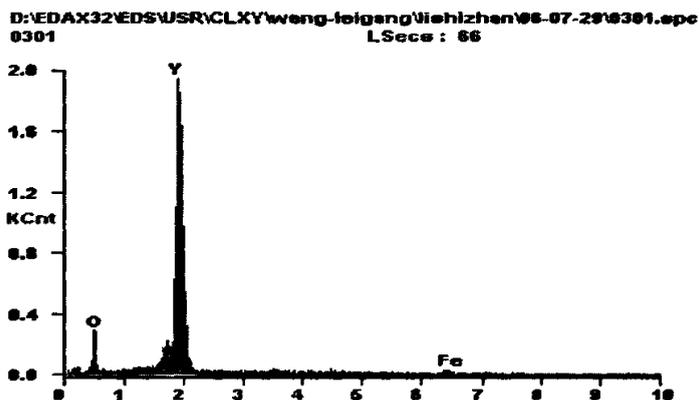


图 3.9 Y 中间层横截面的 EDS 能谱

Fig 3.9 The EDS graphs of cross section of Y transition film

稀土元素 Y 过渡层表面的 EDS 能谱如图 3.9 所示。图中显示铁相的成分很少，说明镀层的致密性很好；并且显示有氧的成分存在，这应该这是由于稀土元素 Y 很容易被氧化的缘故，在 200℃ 以上会迅速氧化生成白色的 Y_2O_3 ，这在此后的 XRD 分析中得到有力的验证。

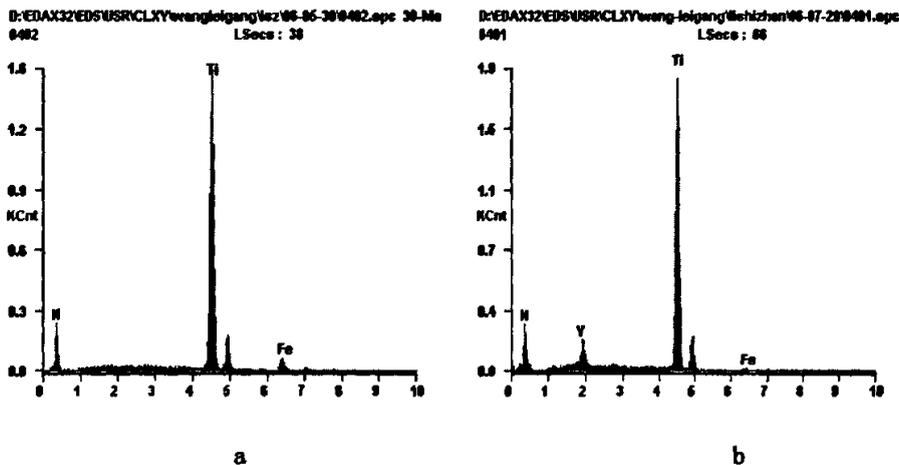


图 3.10 磁控溅射制备的 TiN (a)、TiYN(b)薄膜表面的 EDS 能谱

Fig 3.10 The EDS graphs of TiN(a) and TiYN(b) films gained in magnetron sputtering test

图 3.10 分别为磁控溅射制备的 TiN (a)、TiYN(b)薄膜表面的 EDS 能谱，图 3.11 分别为离子镀制备的 TiN (a)、TiYN(b)薄膜表面的 EDS 能谱。从图中均可以直接看出，稀土元素钇已经添加到 TiN 薄膜内，但其成分的含量很少。另外，

能谱显示铁的成分含量很少,这说明了薄膜的致密度相当高,相比较而言,离子镀制备的薄膜所显示的稀土元素 Y 的含量更少一些,这应该是离子镀比磁控溅射制备的薄膜致密度更高的表现。

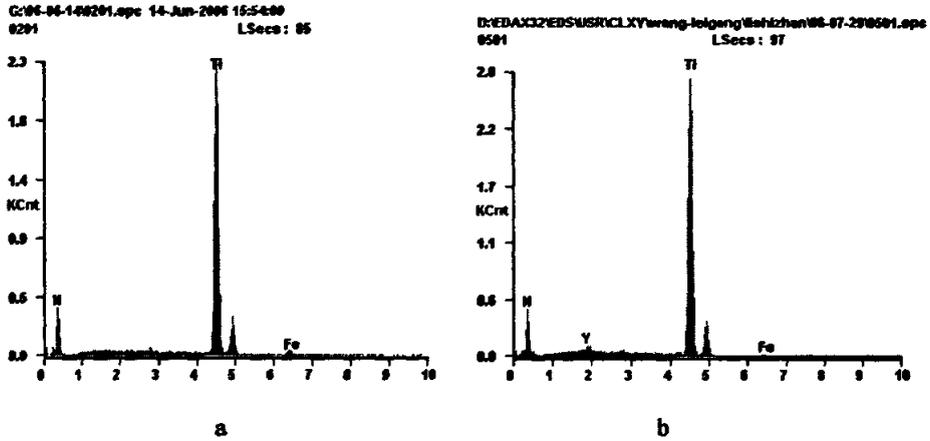


图 3.11 离子镀膜制备的 TiN (a)、TiYN(b)薄膜表面的 EDS 能谱

Fig 3.11 The EDS graphs of TiN(a) and TiYN(b) films gained in ion plating test

由于 TiN 薄膜的沉积是个逐步渗入的互扩散过程,在 H13 钢基体与薄膜的结合界面处应该有一个明显的沉积梯度,图 3.12 就很好地说明了这个现象,图中 a、b、c、d 四处就代表了 TiN 薄膜的四个沉积梯度层。在这个沉积梯度上, Ti 的成分含量从外到内应该是逐层减少的,而这个结果在图 3.13 的 EDS 能谱上也能很好地表现出来。

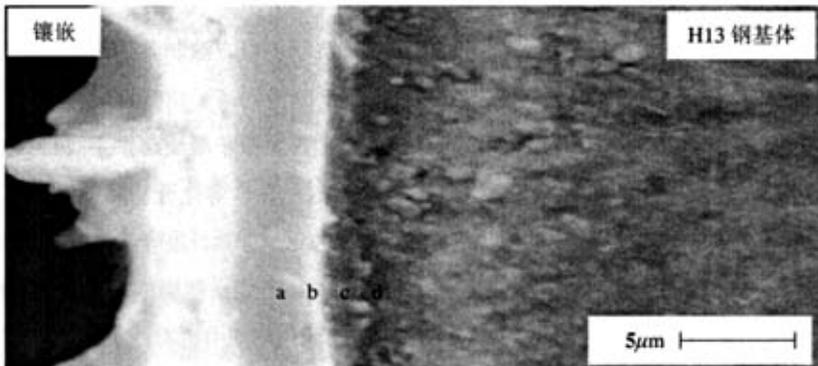


图 3.12 TiN 薄膜与 H13 钢基体之间界面梯度层的 SEM 照片

Fig 3.12 The SEM graph of interface grads layers between the film and H13 substrate

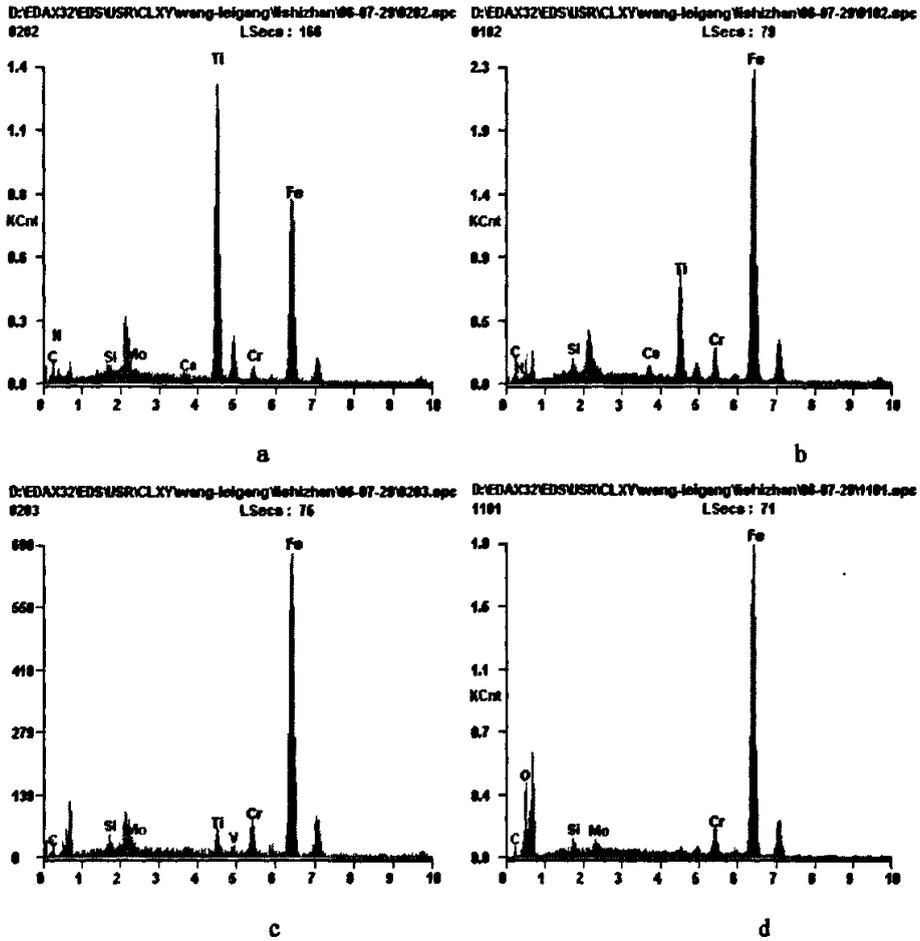


图 3.13 TiN 薄膜与 H13 钢基体之间界面梯度层的 EDS 能谱

Fig 3.13 The EDS graphs of of interface grads layers between the film and H13 substrate

本论文中，利用磁控溅射和离子镀两种物理沉积机理方法制备 TiN 薄膜，它们在 H13 钢基体上的生长机理是一致的，都是高能量的离子结合过程。首先是 Ti 与 N 的原子在基体上凝聚，然后生长核，继续蒸发原子凝聚起来生成三维的 Ti 与 N 的核，进而 Ti 与 N 在表面上反应生成 TiN、Ti₂N 等化合物薄膜。另外，在添加稀土元素 Y 的情况下，由于稀土元素活泼的化学性质，很容易与活性气体离子 N 在高能量的电弧冲击下生成 YN 化合物而存在于 TiN 薄膜中。值得注意的是，稀土元素 Y 很容易被氧化，所以在 TiN 薄膜的相结构中也有 Y₂O₃ 的成分存在。图 3.14 为 TiN、TiYN 薄膜的 X 射线衍射图。

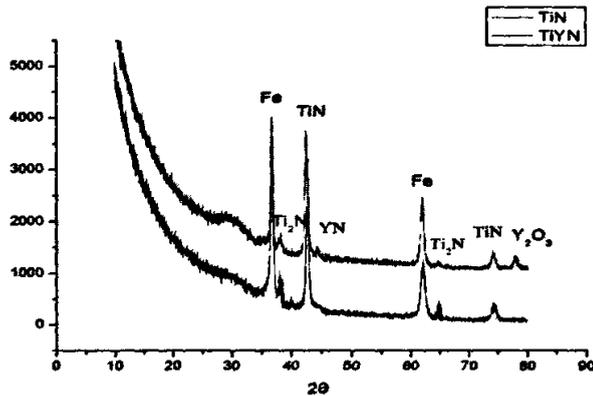


图 3.14 TiN、TiYN 薄膜的 X 射线衍射图

Fig 3.14 The XRD graphs of TiN and TiYN films

3.5 本章小结

本章主要利用 JGP560CVI 型超高真空多功能磁控溅射仪和 MAD-4B 型多弧离子镀膜设备，在 H13 钢基体上制备了 TiN、TiYN 薄膜。检测了薄膜的显微硬度膜-基结合强度，并且利用 SEM、XRD 等技术分析了薄膜的组织成分及相结构。得出如下主要结论：

1) 采用合理试验方案及工艺参数，利用磁控溅射及离子镀设备可以在 H13 钢基体上制备出高质量的 TiN 薄膜，并且可以制备 Y 过渡层处理的 TiYN 薄膜。

2) 相比较磁控溅射制备的 TiN 系列薄膜，离子镀制备的同类薄膜的致密度、显微硬度和膜-基结合强度都高的多，这从一个方面说明了离子镀比磁控溅射的镀膜效果好。另外，不论磁控溅射还是离子镀制备的 TiN 薄膜，添加稀土元素 Y 后的显微硬度均有所降低，而薄膜的致密度和膜基结合强度都得到提高。

3) TiN、 α -Fe 与稀土元素 Y 都是立方结构，点阵常数也相近，在高能量的溅射沉积条件下，稀土元素 Y 与 TiN 薄膜及 H13 钢基体都有着比较紧密的结合，降低了薄膜中的残余内应力，并使得残余内应力分布较均匀，这也许是添加稀土 Y 提高 TiN 薄膜的膜-基结合力的重要原因之一。稀土元素 Y 的加入在 TiN 薄膜与 H13 钢基体之间形成了一层较厚的过渡层，在该过渡层中塑性的 TiN 相增加，

脆性的 Ti_2N 相减少，从而提高了 TiN 薄膜与 H13 钢基体之间的膜-基结合强度。

另外，在界面中形成立方结构的 YN ，也有助于膜-基结合强度的提高。

第四章 H13 钢表面 TiN、TiYN 薄膜的高温摩擦磨损性能分析

本章主要对 TiN 系列薄膜进行高温摩擦磨损试验,分析磁控溅射和离子镀两种物理气相沉积技术对 TiN 系列薄膜摩擦磨损性能的影响,并探讨稀土元素 Y 的添加对其耐磨减摩性能的作用效果。

4.1 高温摩擦磨损试验机的工作原理

H13 钢表面 TiN 系列薄膜的摩擦磨损试验是在 MG-200 高温高速摩擦磨损试验机上进行的。该设备是立柱销盘式的摩擦磨损试验机,可将各种金属材料或非金属材料(尼龙、塑料等)做成销盘式、双环式或环盘式接触的模式,在设定的负荷(最大负荷为 200kg,精度为 1%)、转速(直流电机无级调速,0~3200r/min)和温度(室温~800℃,精度为 $1\pm 1\%$ ℃)下进行端面滑动摩擦试验,以此来检测试样的摩擦磨损性能。通过摩擦力矩的转换,可以测定试样的摩擦系数;而用称重法或测长法得到的磨损量可用来标定试样的磨损性能。图 4.1 为 MG-200 高温高速摩擦磨损试验机的外观图。

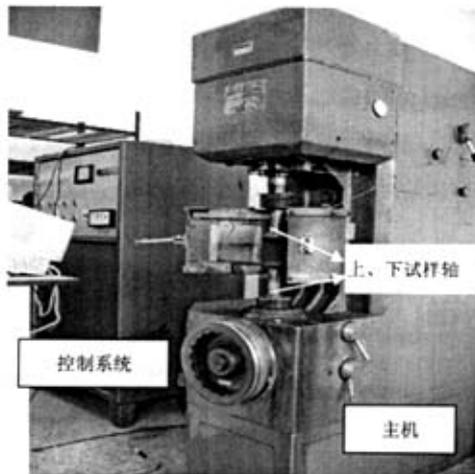


图 4.1 MG-200 高温高速摩擦磨损试验机的外观图

Fig 4.1 The picture of MG-2000 high temperature and high speed friction wear testing machine

4.2 摩擦磨损试验的方案设计

本文摩擦磨损试验的总体方案设计如下图所示：

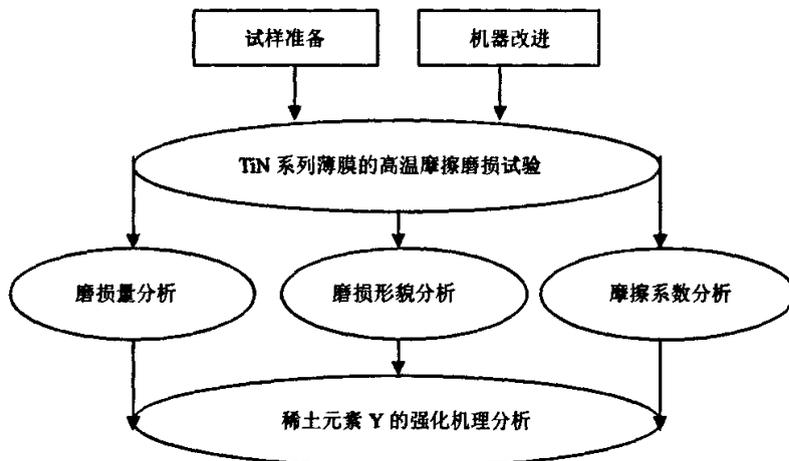


图 4.2 摩擦磨损实验方案的流程图

Fig 4.2 The flow chart of the frictional wear test project

4.2.1 高温摩擦磨损试验装置的改进

由于磁控溅射试验设备的限制，镀膜试样的尺寸规格只能为 $\phi=40\text{mm}$ ，不能达到高温摩擦磨损试验机所规定的下试样盘尺寸 $\phi=70\text{mm}$ ，所以在不改变试验设备使用性能的基础上，对高温摩擦磨损试验装置进行必要的改进。在试样盘上面再自行加工一个过渡盘，其上的定位销正好起到固定下试样环的作用，另外也保证了滑动摩擦试验时过渡盘与试样盘的相对稳定性。过渡盘的材料为普通 45[#]钢，经过热处理后的硬度达到 HRC30，符合该设备的使用要求。

4.2.2 高温摩擦磨损试验的参数选择

在实际的工作过程中，H13 齿轮精锻模具的预热温度为 $250\sim 300^{\circ}\text{C}$ ，而型腔温度则在 $300\sim 1100^{\circ}\text{C}$ ，生产率为每分钟锻造齿轮 30 件，锻造设备为 300T 摩擦压力机。为了比拟 H13 齿轮精锻模具高温、低速、重载的实际工作条件，在本次实验中选择了如下的操作参数：温度为 400°C ，载荷为 1kg，转速为 200r/min，转数为 8000r，对磨副为退火态的 20[#]钢。此外，在试样表面涂覆一层自制的 MoS_2 固体润滑剂，以改善对磨件的接触状况。

4.3 稀土元素 Y 对 H13 钢表面 TiN 薄膜耐磨减磨性能的影响分析

4.3.1 TiN 系列薄膜的磨损率分析

对于材料的体积磨损量有以下公式存在^[6]：

$$Q = \frac{V}{L} = \sum \frac{\delta V}{\delta L} = \frac{1}{3} K_1 \sum \delta A = \frac{1}{3} K_1 A = \frac{1}{3} K_1 \frac{W}{\sigma_s}$$

$$\text{即} \quad Q = \frac{1}{3} K_1 \frac{W}{\sigma_s} \quad (4-1)$$

如果 σ_s 用硬度 H 表示，则上式可写成通式：

$$Q = \frac{V}{L} = K \frac{W}{H} \quad (4-2)$$

其中，Q 为单位长度上材料的磨损体积；V 为总滑动距离上材料的磨损体积；L 为总的滑动距离； σ_s 为对磨副中较软材料的抗压屈服极限；W 为载荷；H 为对磨副的硬度 (HB)；K 为磨损系数，在 $10^{-2} \sim 10^{-7}$ 范围内变化。

由于不能精确考虑各种摩擦副的材料特性、润滑状态、工作条件等因素对磨损的影响，式 (4—1)，(4—2) 尚不能用于确切的定量分析，但它表明了磨损失效的三个基本定律：(1) 体积磨损量与总滑动距离成正比；(2) 体积磨损量与所受载荷成正比；(3) 体积磨损量与较软材料的屈服极限成反比。由此，我们就可以在相同的试验条件下对不同材料的磨损失重进行对比分析，从而研究材料的耐磨性能。

由于摩擦磨损实验是在 400℃ 的温度下进行，磨损失重在一定程度上会受到表面氧化的影响。考虑到在 400℃ 条件下的氧化增重很少，另外试验的操作时间也只有 1h，所以 TiN 系列薄膜的耐磨性能还是可以通过磨损失重的对比来表征。

表 4.1 中的数据显示，在本论文的试验条件下，不论是添加稀土元素 Y 与否，经过磁控溅射和离子镀膜处理的试样的磨损率都要比 H13 钢基体的磨损率低的多，这说明 H13 钢表面的 TiN 薄膜起到了很好的耐磨作用。相比较而言，离子镀膜试验制备的试样的磨损率要比磁控溅射试验制备的试样的磨损率还要低，这也许是因为离子镀膜比磁控溅射镀膜的显微硬度更高的缘故。另一方面，不论是磁控

溅射还是离子镀，TiYN 薄膜处理的试样的磨损率都要比 TiN 薄膜处理的试样的磨损率降低一个数量级，由此可以看出，稀土元素 Y 的加入确实提高了 TiN 薄膜的耐磨性能。

表 4.1 不同涂层处理的试样经高温摩擦磨损试验后的磨损率比较

Tab 4.1 The wear ratio comparison of TiN and TiYN samples after high temperature frictional

wear test				
试样类型	原始重量/g	磨损试验后重量/g	磨损失重/g	磨损率/%
H13 钢基体	48.27185	48.06621	0.20564	4.26
CT	48.41787	48.35251	0.06536	1.35
CY	48.33258	48.32436	0.00822	0.17
LT	48.54061	48.49769	0.04292	0.88
LY	48.29037	48.28600	0.00437	0.09

4.3.2 TiN 系列薄膜的摩擦系数分析

图 4.3 至图 4.7 分别为 H13 钢基体、CT 试样、CY 试样、LT 试样及 LY 试样经过高温摩擦磨损试验的力矩-转数曲线。磨损试验有一个跑合过程^[6]，摩擦力矩在开始阶段将迅速升高，在经过缓慢的变动之后逐步稳定在一个变化较小的范围内。由于选择了较为理想的对磨副及润滑剂，本试验的跑合阶段相对较短。

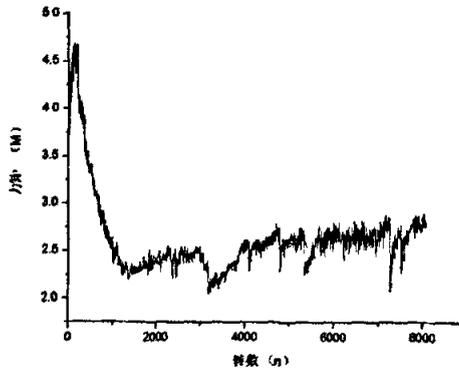


图 4.3 H13 钢基体的力矩—转数曲线

Fig 4.3 The moment—number of revolution of H13 substrate

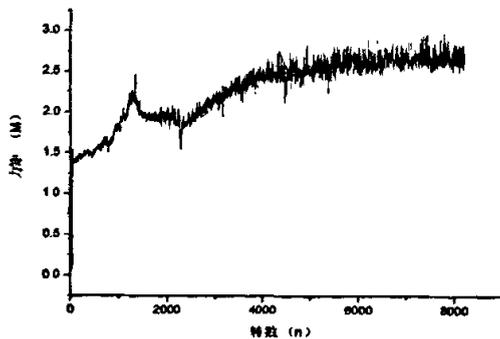


图 4.4 CT 试样的力矩—转数曲线

Fig 4.4 The moment—number of revolution of CT sample

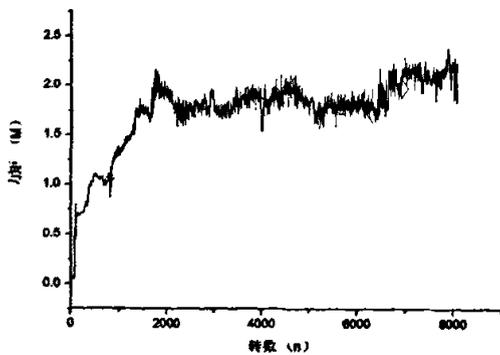


图 4.5 CY 试样的力矩—转数曲线

Fig 4.5 The moment—number of revolution of CY sample

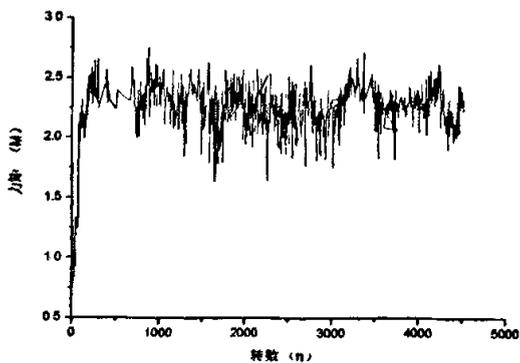


图 4.6 LT 试样的力矩—转数曲线

Fig 4.6 The moment—number of revolution of LT sample

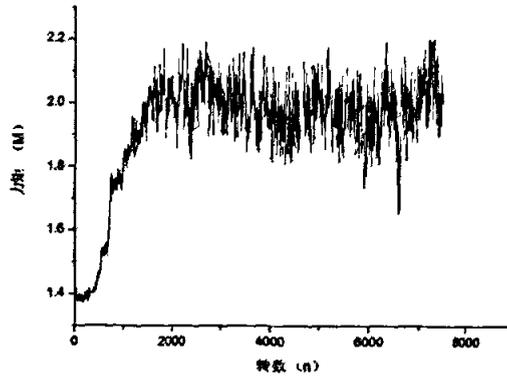


图 4.7 LY 试样的力矩—转数曲线

Fig 4.7 The moment—number of revolution of LY sample

由库仑定律 $F=\mu \cdot N$ 及摩擦力矩公式 $M=F \cdot L$, 可得出: $\mu=M / L \cdot N$ 。在本试验中, M 为记录仪上所显示的摩擦力矩 (N·m); L 为试样的平均摩擦半径, 即 $L=r / 4=60 \text{ mm} / 4=15 \text{ mm}=0.015 \text{ m}$, r 为上试样环的半径; N 为对磨副所受的正压力, 即 $N=G \cdot 10 \cdot 10$ (N), G 为试验时所加的砝码重量。另外, 在本试验的条件下, 试样所载荷与所加砝码之间有 10: 1 的数值换算关系。这样, 可以得到以下的公式: $\mu=M / L \cdot N=M / 0.015 \cdot 100 G=M / 15 G$ 。这就是在本试验条件下, 试样与对磨副之间摩擦系数的计算公式。由此, 可以得到各种不同试样的摩擦系数, 列在表 4.2 中。

表 4.2 不同涂层处理的试样经高温摩擦磨损试验后的摩擦系数

Tab 4.2 The friction coefficient of TiN and TiYN samples after high temperature frictional wear test

试样类型	摩擦力矩/ N·m	摩擦系数
H13 钢基体	2.94	0.196
CT	2.52	0.168
CY	2.05	0.137
LT	2.44	0.163
LY	1.93	0.129

据资料统计^[70], 热挤压模具与工件之间的摩擦系数一般在 $\mu=0.10 \sim 0.25$ 。上述图表的试验数据显示, 在本论文的试验条件下, 不论是添加稀土元素 Y 与否, 经过磁控溅射和离子镀膜处理的试样的摩擦系数都要比 H13 钢基体的摩擦系数低, 这说明 H13 钢表面的 TiN 系列薄膜起到了很好的减摩作用, 而这种结论是早

就被有关学者证明了的^[71]。对比图 4.4 至图 4.7 可知,磁控溅射与离子镀制备的同类试样的摩擦系数并无多大差异,这说明镀膜的摩擦性能与薄膜本身的显微硬度、成膜质量等因素并没有太大的关系,最主要的是与薄膜的组织成分有关;相比较而言,不论是磁控溅射还是离子镀试验,添加稀土元素 Y 的试样要比未添加稀土元素 Y 的试样的摩擦系数更接近于变动范围的下临界点,并且力矩-转数曲线的变动相对比较平缓一些。由此可以看出,稀土元素 Y 的加入确实提高了 TiN 薄膜的减摩性能。

4.3.3 稀土元素 Y 提高 TiN 薄膜耐磨减摩性能的机理分析

第二章的内容中已经提到,在高温摩擦磨损的条件下,起主要作用的磨损机制是粘着磨损和磨粒磨损,此后的磨损形貌分析以及对磨损试验后 CT 试样及 LT 试样进行的 EDS 分析也充分证实了这一点。

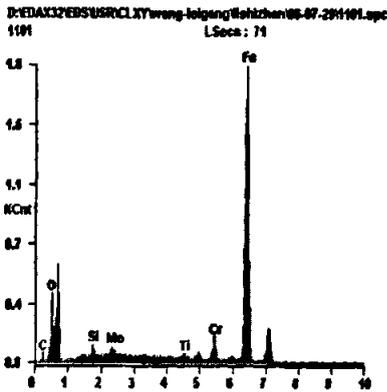


图 4.8 CT 试样经磨损试验后的 EDS 能谱

Fig 4.8 The EDS graph of CT sample

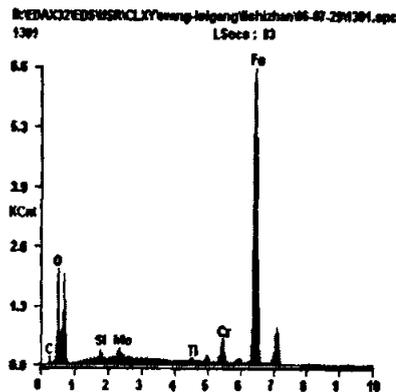


图 4.9 LT 试样经磨损试验后的 EDS 能谱

Fig 4.9 The EDS graph of LT sample

图 4.10 至图 4.17 为不同试样表面的磨损形貌。从中可以明显看出, H13 钢基体表面的磨损状况要比经过镀膜处理的试样表面的磨损状况复杂严重的多,有较宽深的划痕和犁沟(图 4.10),并且出现很明显的表面擦伤和撕脱现象(图 4.13)。相比较而言,无论添加稀土元素 Y 与否,经过离子镀膜处理的试样总要比磁控溅射镀膜处理的试样的磨损形貌平缓的多,几乎没有硬质点脱落坑,只有少量因粘着磨损引起的表面擦伤,而这种失效方式是高温磨损试验中不可避免的。另外,不论是磁控溅射还是离子镀制备的试样, TiN 薄膜处理的试样表面都有大片的粘

着磨损破裂区和由磨粒磨损引起的较宽深犁沟；而 TiYN 薄膜处理的试样均保持了较平顺的磨损表面，磨粒磨损形成的犁沟宽度及深度均较小，且没有明显的粘着磨损破裂区。

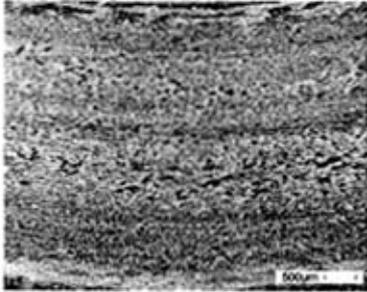


图 4.10 H13 钢基体的磨损形貌 (×20)

Fig 4.10 The SEM graph of H13 substrate

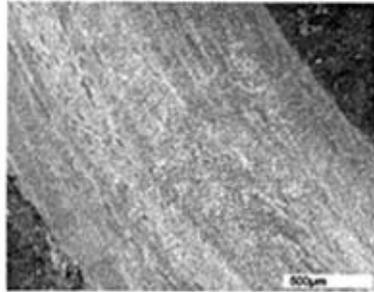


图 4.11 CT 试样的磨损形貌 (×20)

Fig 4.11 The SEM graph of CT sample

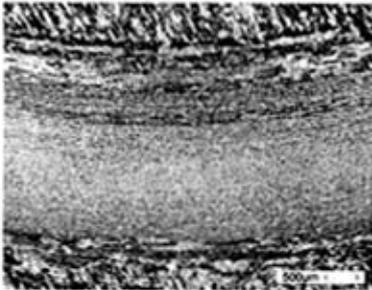


图 4.12 LT 试样的磨损形貌 (×20)

Fig 4.12 The SEM graph of LT sample

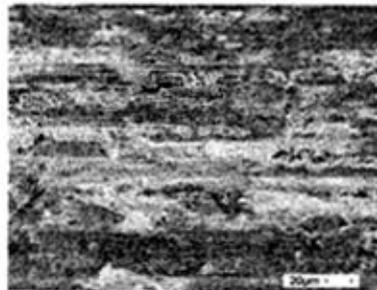


图 4.13 H13 钢基体的磨损形貌 (×500)

Fig 4.13 The SEM graph of H13 substrate

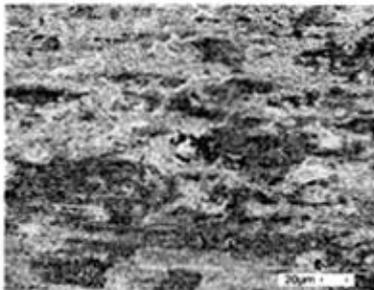


图 4.14 CT 试样的磨损形貌 (×20)

Fig 4.14 The SEM graph of LT sample



图 4.15 LT 试样的磨损形貌 (×500)

Fig 4.15 The SEM graph of CT sample

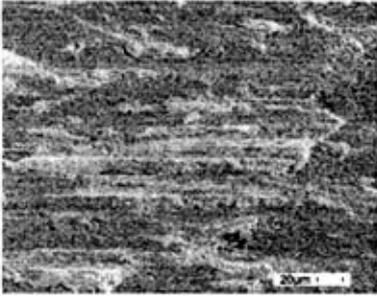


图 4.16 CY 试样的磨损形貌 (×20)

Fig 4.16 The SEM graph of CY sample

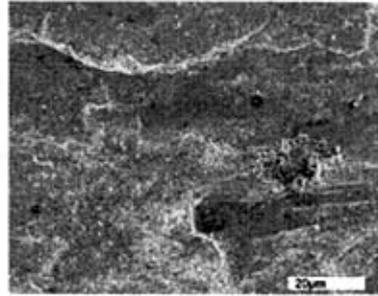


图 4.17 LY 试样的磨损形貌 (×500)

Fig 4.17 The SEM graph of LY sample

究其原因, 稀土元素 Y 加入使 TiN 薄膜的膜-基结合强度大大增加, 表层组织更加致密, 使得薄膜表层的韧性得到加强, 有效地阻碍了裂纹的萌生和扩展, 从而减少了表层破裂和犁沟的产生。另外, 稀土元素 Y 与润滑剂中的 H、O 等元素有较大的亲和力, 促进了润滑剂在表面的吸附, 改善了对磨块间的润滑条件, 在一定程度上降低了磨损量^[72]。综合分析表明, 添加稀土元素 Y 明显改善了 H13 钢表面 TiN 涂层的耐磨性能。

添加稀土元素 Y 后, TiN 薄膜的致密度大大提高, 从而使得试样表面的粗糙度也相应减小, 这是稀土元素 Y 改善 TiN 薄膜减摩性能的原因之一。另外, 稀土元素 Y 为密排六方结构, 相比较立方结构而言, 密排六方结构表现出更低的摩擦系数^[6]。而 TiN 为面心立方结构, 这也许是稀土元素 Y 能够改善 H13 钢表面 TiN 薄膜减摩性能的另一个原因, 但其机理有待进一步探讨。

4.4 本章小结

本章主要通过 MG-200 高温高速摩擦磨损试验机对 H13 钢表面 TiN 系列薄膜的摩擦磨损性能进行分析研究, 得出如下主要结论:

1) 离子镀和磁控溅射制备的 TiN 系列薄膜均具有良好的减摩耐磨效果, 提高了 H13 模具钢的摩擦磨损性能。相比较而言, 离子镀膜的耐磨效果更佳, 而磁控溅射与离子镀制备的同类薄膜的摩擦系数并无多大差异。这说明镀膜的摩擦性能与薄膜本身的显微硬度、成膜质量等因素并没有太大的关系, 主要是与薄膜的组织成分有关。

2) 不论是磁控溅射还是离子镀,添加稀土 Y 都提高了 TiN 薄膜的减摩耐磨性能,这主要是因为稀土 Y 的加入提高了 TiN 薄膜的致密度和膜-基结合强度。相比较而言,稀土元素 Y 的加入对离子镀膜的改善效果更为明显一些。

3) 试样的微区成分及磨损形貌分析表明,高温摩擦磨损的主要失效形式是粘着磨损和磨粒磨损,粘着磨损主要表现为摩擦表面的擦伤和撕裂,而磨粒磨损主要表现为摩擦表面的划痕和犁沟。

第五章 H13 钢表面 TiN、TiYN 薄膜的高温氧化性能分析

本章主要对 TiN 系列薄膜进行高温氧化试验,分析磁控溅射和离子镀两种物理气相沉积技术对其抗高温氧化能力的影响,并探讨稀土元素 Y 的添加对薄膜的抗高温氧化能力的影响。

5.1 高温氧化试验的方案设计

H13 钢表面 TiN 系列薄膜的高温氧化实验在 DRZ-8 电阻炉内进行。炉温设为 600℃,试样在暴露大气的条件下炉内保温 8h,之后在常温下冷却。利用 1/100000 精确度的分析天平测量试样的氧化增重,并且对比薄膜表面及划痕形貌的变化,从而分析稀土元素 Y 对 H13 钢表面 TiN 薄膜的高温氧化性能的影响。

高温氧化试验的总体方案设计如下图所示:

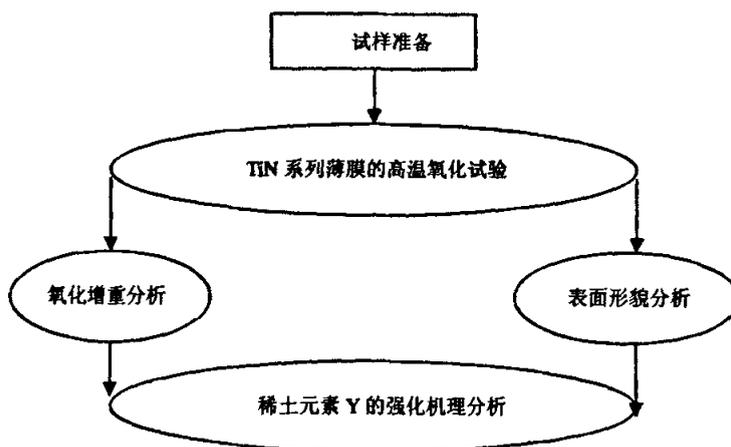


图 5.1 摩擦磨损实验方案的流程图

Fig 5.1 The flow chart of the wear test project

5.2 稀土元素 Y 对 TiN 薄膜抗高温氧化能力的影响分析

5.2.1 TiN 系列薄膜的氧化增重分析

表 5.1 为不同试样经高温氧化试验后的增重情况。数据显示,在本论文的试验条件下,不论是添加稀土元素 Y 与否,经过磁控溅射和离子镀膜处理的试样都

要比 H13 钢基体的氧化增重比率低的多,这说明 H13 钢表面的 TiN 薄膜起到了很好的抗氧化增重效果。相比较而言,离子镀比磁控溅射制备的同类薄膜的氧化增重比率小,这也许是因为离子镀制备的薄膜具有更高的致密度,从而相对阻止了高温氧化向基体内部的扩散。另外,不论是磁控溅射还是离子镀制备的试样,添加稀土 Y 后, TiN 薄膜的氧化增重都减少了一倍以上,可以证实稀土元素 Y 的加入有效地减少了 TiN 薄膜的氧化,提高了高温抗氧化能力。

表 5.1 各种试样经高温 (600℃) 氧化试验后的增重比较

Tab 5.1 Weight comparison of all samples after high-temperature oxidation test (600℃)

试样类型	原始重量/g	氧化试验后重量/g	氧化增重/g	增重率/%
H13 钢基体	48.40023	48.75935	0.35912	7.42
CT	48.41265	48.67205	0.25940	5.35
CY	48.38733	48.50618	0.11885	2.46
LT	48.34662	48.53711	0.19049	3.94
LY	48.42784	48.51453	0.08669	1.79

5.2.2 TiN 系列薄膜的形貌分析

图 5.2 至图 5.5 分别为 LT 试样、LY 试样、CT 试样及 CY 试样经过高温氧化试验后的表面形貌。对比图 5.2 和图 5.3 可以看出,经过高温氧化后,离子镀制备的薄膜表面均有微小的裂纹出现,相比较而言, TiN 薄膜表面的裂纹更宽深明显一些。对比图 5.4 和图 5.5 可以看出,经过高温氧化后,磁控溅射制备的 TiN 薄膜表面的划痕出现明显的破裂、剥落现象,划痕的周围还有大片的白色氧化物;而 TiYn 薄膜表面的划痕则没有出现类似的现象。综合分析说明,添加稀土元素 Y 确实能够改善 H13 钢表面 TiN 薄膜的抗高温氧化能力。

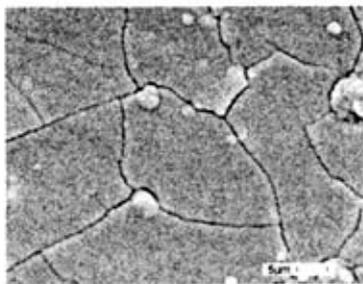


图 5.2 LT 试样的 SEM 照片 (×2000)

Fig 5.2 The SEM graph of CT sample

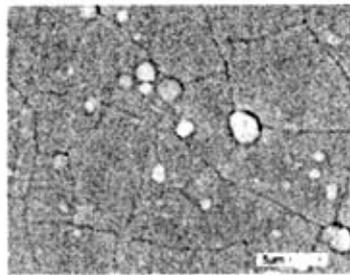


图 5.3 LY 试样的 SEM 照片 (×2000)

Fig 5.3 The SEM graph of LY sample

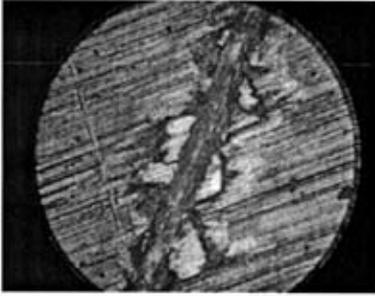
图 5.4 CT 试样的光学照片 ($\times 250$)

Fig 5.4 The optical micrograph of CT sample

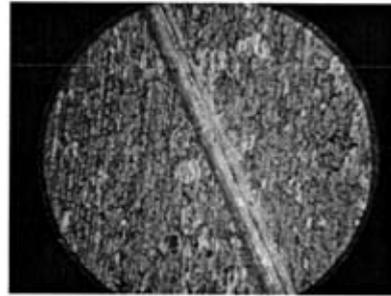
图 5.5 CY 试样的光学照片 ($\times 250$)

Fig 5.5 The optical micrograph of CY sample

5.2.3 稀土元素提高 TiN 薄膜抗高温氧化能力的机理分析

一般认为, TiN 薄膜的氧化有两种途径: 一种为 TiN 薄膜的均匀氧化, 通过 O 原子的向内扩散和 Ti 原子的向外扩散, 形成以金红石结构为主的均匀致密的 TiO_2 氧化层; 另一种途径是由 TiN 薄膜制备过程中产生的薄膜局部不致密以及 TiO_2 膜的破坏引起的非均匀氧化。前者是由于 O 通过 TiN 薄膜的孔隙和缺陷到达基体, 造成基体氧化, 形成内氧化层; 后者是在氧化过程中, 随着 TiO_2 膜的生长和增厚, 由于 TiN 和 TiO_2 的膨胀系数不同, 使氧化膜产生内应力, 当应力超过 TiO_2 膜的强度时, TiO_2 膜开裂导致直接氧化基体, 从而形成大片的白色氧化物^[72]。

稀土元素 Y 的加入提高了 TiN 薄膜的抗高温氧化能力, 可以从以下几个方面进行分析: 一, 添加稀土元素 Y 后, 由于 Y 有很强的还原性, 与 O 作用生成的氧化物 Y_2O_3 十分稳定, 抑制了 O 使薄膜组织疏松的有害作用, 使薄膜组织更加致密, 从而有效阻止了高温氧化向薄膜内部的扩散。一般来讲, 模具钢的抗氧化性能主要取决于氧化膜的成分和结构^[71, 72]。二, 添加稀土元素 Y 后, TiN 相的生长取向发生了明显变化, 形成强烈的(111)择优取向。从晶体学角度分析, TiN 相具有与 (111) 密排面一致的生长取向时, 微观上比具有 (200) 取向的 TiN 更加致密, 这种结构因素的变化对改善 TiN 薄膜的抗高温氧化性能十分有利^[59]。三, 稀土元素 Y 的加入还大大提高了 TiN 薄膜的膜-基结合强度, 很好地阻止了高温氧化向基体内部的进一步扩散。另外, 由于稀土元素 Y 的热膨胀系数介于 TiN 薄膜与 H13 钢基体之间 ($\alpha_Y=10.6$; $\alpha_{\text{TiN}}=9.4$; $\alpha_{\text{H13}}=11.5$ 。单位是 μ/K), 有效缓解了

TiN 薄膜与 H13 钢基体间的热应力,从而减少了 TiN 薄膜的破裂与脱落。

5.3 本章小结

本章主要通过 DRZ-8 电阻炉对 TiN 系列薄膜的抗高温氧化性能进行分析研究,得出如下主要结论:

1) 离子镀和磁控溅射制备的 TiN 系列薄膜均具有良好的抗高温氧化效果。相比较而言,离子镀膜的抗高温氧化能力更佳,这也许是因为离子镀膜比磁控溅射镀膜的致密度更高的缘故。

2) 不论是磁控溅射还是离子镀,添加稀土元素 Y 都提高了 TiN 薄膜的抗高温氧化能力,其主要原因是稳定氧化物 Y_2O_3 的生成、TiN 相 (111) 择优取向的形成、膜-基结合强度的提高以及热应力的缓解。相比较而言,稀土元素 Y 的加入对离子镀膜的改善效果更为明显一些。

第六章 主要结论与展望

6.1 本论文的主要结论

本文结合某厂的实际情况,对 H13 齿轮精锻模具进行综合的失效分析。在此基础上,基于学校的现有条件,采用磁控溅射和离子镀两种物理气相沉积技术,在 H13 钢基体上制备 TiN 薄膜,并且添加稀土元素 Y 作为中间过渡层处理,以进行 H13 齿轮精锻模具的表面强化研究。得出如下主要结论:

1. H13 齿轮精锻模具的三种主要失效形式为齿面磨损、齿顶压塌和整体断裂。回火软化使模具的表面硬度下降,另外芯部强度也很低,从而造成高温摩擦时的型腔棱角磨损;齿顶部分的硬度未超过 HRC44~HRC47,致使其高温强度不够,是引起齿顶压塌的主要原因;在高温、低速、重载的工作环境下,齿轮精锻模具内部的微小裂纹扩展,导致模具的整体开裂。模具的结构设计、加工工艺、工作条件和保养维护等方面均对 H13 齿轮精锻模具的失效有直接或间接的影响作用,提高模具的使用寿命要从各个方面进行综合考虑。

2. 采用合理的试验方案及工艺参数,利用磁控溅射及离子镀设备可以在 H13 钢基体上制备出高质量的 TiN 薄膜,并且可以制备 Y 过渡层处理的 TiYN 薄膜。在可比的工艺条件下,离子镀制备的同类薄膜的致密度、显微硬度和膜-基结合强度都高的多,这从一个方面说明了离子镀比磁控溅射的镀膜效果好。另外,不论磁控溅射还是离子镀制备的 TiN 薄膜,添加稀土元素 Y 后的显微硬度均有所降低,而薄膜的致密度和膜基结合强度都得到明显提高。

3. TiN、 α -Fe 与稀土元素 Y 都是立方结构,点阵常数也相近,在高能量的溅射沉积条件下,稀土元素 Y 与 TiN 薄膜及 H13 钢基体都有着比较紧密的结合,降低了薄膜中的残余内应力,并使得残余内应力分布较均匀,这也许是添加稀土 Y 提高 TiN 薄膜的膜-基结合力的重要原因之一。稀土元素 Y 的加入在 TiN 薄膜与 H13 钢基体之间形成了一层较厚的过渡层,在该过渡层中塑性的 TiN 相增加,脆性的 Ti_2N 相减少,从而提高了 TiN 薄膜与 H13 钢基体之间的膜-基结合强度。另外,在界面中形成立方结构的 YN,也有助于膜-基结合强度的提高。

4. 离子镀和磁控溅射制备的 TiN 系列薄膜均具有良好的减摩耐磨及抗高温

氧化效果,提高了 H13 模具钢的综合性能,有效延长了 H13 齿轮精锻模具的使用寿命。相比较而言,离子镀膜的耐磨效果和抗高温氧化能力更佳,这也从另一个方面说明了离子镀比磁控溅射的镀膜效果好。另外,磁控溅射与离子镀制备的同类薄膜的摩擦系数并无多大差异,这说明镀膜的摩擦性能与薄膜本身的显微硬度、成膜质量等因素并没有太大的关系,主要是与薄膜的组织成分有关。

5. 不论是磁控溅射还是离子镀,添加稀土元素 Y 都提高了 TiN 薄膜的减摩耐磨性能。相比较而言,稀土元素 Y 的加入对离子镀膜的改善效果更为明显一些。其强化效果可以从以下几个方面进行分析:稀土元素 Y 加入使 TiN 薄膜的膜-基结合强度大大增加,表层组织更加致密,使得薄膜表层的韧性得到加强,有效地阻碍了裂纹的萌生和扩展,从而减少了表层破裂和犁沟的产生。另外,稀土元素 Y 与润滑剂中的 H、O 等元素有较大的亲和力,促进了润滑剂在表面的吸附,改善了对磨块间的润滑条件,在一定程度上降低了磨损量。添加稀土元素 Y 后, TiN 薄膜的致密度大大提高,从而使得试样表面的粗糙度也相应减小,这是稀土元素 Y 改善 TiN 薄膜减摩性能的原因之一。另外,稀土元素 Y 为密排六方结构,相比较立方结构而言,密排六方结构表现出更低的摩擦系数。而 TiN 为面心立方结构,这也许是稀土元素 Y 能够改善 H13 钢表面 TiN 薄膜减摩性能的另一个原因。

6. 不论是磁控溅射还是离子镀,添加稀土元素 Y 都提高了 TiN 薄膜的抗高温氧化能力。相比较而言,稀土元素 Y 的加入对离子镀膜的改善效果更为明显一些。其强化效果可以从以下几个方面进行分析:一,添加稀土元素 Y 后,由于 Y 有很强还原性,与 O 作用生成的氧化物 Y_2O_3 十分稳定,抑制了 O 使薄膜组织疏松的有害作用,使薄膜组织更加致密,从而有效阻止了高温氧化向薄膜内部的扩散。一般来讲,模具钢的抗氧化性能主要取决于氧化膜的成分和结构。二,添加稀土元素 Y 后, TiN 相的生长取向发生了明显变化,形成强烈的 (111) 择优取向。从晶体学角度分析, TiN 相具有与 (111) 密排面一致的生长取向时,微观上比具有 (200) 取向的 TiN 更加致密,这种结构因素的变化对改善 TiN 薄膜的抗高温氧化性能十分有利。三,稀土元素 Y 的加入还大大提高了 TiN 薄膜的膜-基结合强度,很好地阻止了高温氧化向基体内部的进一步扩散。另外,由于稀土元素 Y 的热膨胀系数介于 TiN 薄膜与 H13 钢基体之间,有效缓解了 TiN 薄膜与 H13 钢基体间的热应力,从而减少了 TiN 薄膜的破裂与脱落。

6.2 本课题的展望

H13 钢具有良好的淬透性、强韧性、热稳定性、抗氧化能力及抗冷热疲劳性能，广泛应用于热锻、热挤压及压铸模具，是目前国内外重点推广使用的热作模具钢。但是，H13 热作模具在制造生产及使用过程中，不断承受冷热交变的热作用和冲击载荷，容易产生热疲劳裂纹、热磨损以及开裂等形式的失效，从而导致模具寿命大大降低。如果能够通过表面强化技术对 H13 钢的综合性能进行优化强化，将会进一步促进 H13 钢的推广应用，起到经济效益和社会效益的双丰收。

由于试验条件的限制和研究时间的原因，在本论文中作者只是做了一些力所能及的初步研究，以下几个方面还要在课题的后续研究中进一步加强与充实：

1. 靶材的制备。由于稀土元素 Y 特殊的化学活性，在本论文中选用了单一的成品 Y 靶材。在后续的研究工作中，可以考虑自行制备不同成分含量的 Ti、Y 复合靶材，以更好地研究稀土元素 Y 对薄膜综合性能的影响。

2. 镀膜工艺参数的优化。由于试验条件的限制，在磁控溅射和离子镀膜试验过程中，没有对所有影响因素进行充分的优化分析。在后续的研究工作中，需要继续优化镀膜的工艺参数，尤其是稀土元素 Y 沉积参数的优化，以更好地研究不同工艺参数对薄膜综合性能的影响。

3. 薄膜性能的分析。由于检测条件的限制，对于 TiN 系列薄膜的性能检测还不够充分。在后续的研究工作中，可以考虑利用透射电子显微镜 (TEM)、原子力显微镜 (AFM)、俄歇能谱仪 (AEM)、电子探针 (EPS) 等先进的检测技术对薄膜的综合性能进行更充分的研究分析。

参考文献

- [1] 皇甫骅, 李社钊, 王焱山. 先进制造技术与精密成型技术[J]. 汽车工艺与材料, 1996(12): 1~4.
- [2] 李敏贤, 闵乃燕, 安桂华, 等. 精密成形技术发展前沿[J]. 中国机械工程, 2000, 11(1-2): 183~187.
- [3] 陈泽中, 包忠诩, 连书勤, 等. 直齿圆柱齿轮精锻技术的研究进展[J]. 金属成形工艺, 1999, 17(5): 20~23.
- [4] 邓克. 直伞齿精锻技术的应用及发展[J]. 安徽工业大学学报, 2005, 22(2): 169~173.
- [5] 郝滨海. 金属材料精密压力成形技术[M]. 第1版, 北京: 化学工业出版社, 2004: 64~83.
- [6] 曾珊琪, 丁毅. 模具寿命与失效[M]. 第1版. 北京: 化学工业出版社, 2005: 16~44.
- [7] 刘英杰, 成克强. 磨损失效分析[M]. 第1版. 北京: 机械工业出版社, 1991: 12~80.
- [8] 苗瑜, 刘方友. 挤压模具使用寿命的主要影响因素[J]. 铝加工, 2000(23): 31~35.
- [9] 王智祥, 林立杰. 表面强化新技术在模具制造领域中的应用与进展[J]. 模具工业, 2004(7): 52~56.
- [10] 曹光明. H13钢模具的表面强化技术[J]. 模具技术, 2004(4): 59~62.
- [11] 韦绿梅. H13热作模具钢激光淬火处理组织和性能研究[J]. 机械工程材料, 1996, 20(4): 31.
- [12] 李永良, 林文廉. (Si,N)离子注入H13钢注入层微观结构和摩擦学性能研究[J]. 真空电子技术, 1997(5): 16.
- [13] 李永良, 李维超, 周固, 等. C+Ti双离子注入H13钢抗腐蚀结构的分析[J]. 核技术, 2001, 24(1): 33~38.
- [14] 张通和, 吴瑜光. 离子束表面工程技术与应用[M]. 第1版. 北京: 机械工业出版社, 2005: 74~83.
- [15] 张蓉, 伍利群. 离子注入技术在模具表面强化上的应用[J]. 轻工机械, 2003(4): 62~64.
- [16] 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.

- [17] 邓汝荣, 郭海涛. 铝型材挤压模的气体软氮化工艺[J]. 铝加工, 1998, 21(2): 28.
- [18] 王桂堂, 刘湘杰. H13 模具钢低温盐浴碳氮钒共渗工艺[J]. 模具工业, 1998, 21(9): 44.
- [19] 张照军, 张磊君. 铝型材热挤压模窄缝硫碳氮共渗[J]. 金属热处理, 2002, 27(4): 37.
- [20] 揭晓华, 董小红, 黄拿灿, 等. H13 钢碳、氮、氧、硫、硼五元共渗层的性能研究[J]. 金属热处理, 2002, 27(7): 21.
- [21] Kim Gwang-Seok, Lee Sang-Yul, Lee Sang-Yong, et al. Duplex treatment for improvement of the die performance[J]. Materials Science Forum. 2003, 426-432 (3): 2617~2622.
- [22] 李金桂. 表面强化技术与模具寿命[J]. 中国表面工程, 2002 (1): 2~8.
- [23] 周庆刚, 白新德, 徐健, 等. CrN/Cr 镀膜改性的 H13 钢摩擦学性能[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2003, (43) 6: 762~765.
- [24] S Gulizia, M Z Jahedi, E D Doyle. Performance evaluation of PVD coatings for high pressure die casting[J]. Surface and Coatings Technology, 2001(140): 200~205.
- [25] 马胜利, 马大衍, 王昕, 等. 脉冲直流等离子体辅助化学气相沉积 TiN 和 TiCN 薄膜摩擦磨损特性研究[J]. 摩擦学学报, 2003, 23 (3): 179~182.
- [26] Kessler.O.H., Hoffmann.F.T., Mayr.P. Microstructure and property changes caused by diffusion during CVD coating of steels[J]. Surface & Coatings Technology. 1999, 120: 366~372.
- [27] Wang, Yucong. Study of PVD coatings and die materials for extended die-casting die life[J]. Surface & Coatings Technology. 1997, 94-95 (1-3): 60~63.
- [28] 马胜利, 徐可为, 乔万奇. 气相沉积制备硬质薄膜技术与应用评述[J]. 真空科学与技术, 2002, 22 (6): 438~443.
- [29] P Karvankova, M G J Veprek-heijman, O Zinulka, et al. Superhard nc- TiN/ α -BN and nc- TiN/ α -TiB₂/ α -BN coatings prepared by plasma CVD and PVD: a comparative study of their properties[J]. Surface and Coatings Technology. 2003(163~164): 149~156.
- [30] M Braic, M Balaceanu, V Braic, et al. Synthesis and characterization of TiN, TiAlN and TiN/ TiAlN biocompatible coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2005(200): 1014~1017.
- [31] 黄瑶, 王雷刚, 聂爱琴. 摩擦学涂层技术在模具减摩抗磨中的应用[J]. 机械工程师,

- 2004 (1) : 55~58.
- [32] Monaghan D P, Teer D G. *Surface and Coatings Technology* [J]. 1993 , 59: 21~25.
- [33] 江宁, 沈耀根, 张寒洁, 等. 用 XPS 和 AFM 等方法研究氮化钛薄膜的物理化学特性 [J]. *真空科学与技术学报*, 2004, 24 (6) : 459~464.
- [34] 刘谦祥, 李德军. 氮化钛薄膜的制备及其机械性能的研究[J]. *天津师范大学学报 (自然科学版)*, 2001, 21 (1) : 19~22.
- [35] 张泰华, 郁勇, 杨业敏, 等. 氮化钛沉积膜的摩擦性能研究[J]. *摩擦学学报*, 2003, 23 (5) : 367~370.
- [36] Shengli Ma, Yanhuai Li, Kewei Xu. The composite of nitrided steel H13 and TiN coatings by plasma duplex treatment and the effect of pre-nitriding[J]. *Surface and Coatings Technology*. 2001(137): 116~121.
- [37] 黄鹤, 朱晓东, 徐可为, 等. PCVD TiN 膜的界面制备及性能[J]. *稀有金属材料与工程*, 1999, 28 (6) : 395~397.
- [38] 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蚀性研究[D]. *西安交通大学学报*, 1994 (12) : 32~37.
- [39] 田文波, 刘德令. *薄膜科学与技术手册*[M]. 第 1 版. 北京: 机械出版社, 1991: 62~65.
- [40] Ghosh S K, Kohler M S. Study of the relative wear and abrasion resistance of Ti (C,N) and coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1992 , 54 (1~3) : 466.
- [41] 谢致薇, 往国庆, 蒙继龙, 等. TiN 薄膜的多元合金强化[J]. *材料科学与工程*, 2000, 18(4) : 135~129.
- [42] Mitterer C , Rauter M, Roedhammer P. Sputterdeposition of ultrahardcoating switch in the system TiBCN[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1990, 41(3) : 351.
- [43] 高玉周, 史雅琴, 林国强, 等. (Ti,Zr)N 复合薄膜的微观结构及性能[J]. *大连海事大学学报*, 2002, 28(2) : 81~84.
- [44] 胡晓萍, 虞晓江, 赖倩茜, 等. TiSiN 纳米复合薄膜的超硬性[J]. *电子显微学报*, 2002, 21(5) : 631~632.
- [45] M Diserens, J Patscheider, F Levy. *Surface and Coatings Technology*[J]. 1998,108 : 332~339.

- [46] 邱成军, 曹茂盛, 朱静, 等. 纳米薄膜材料的研究进展[J]. 材料科学与工程, 2001, 19(4): 132~137.
- [47] J Musil, et al. 5th conference on modification of materials with particle beams and plasma flows, Tomsk, Russia.2000, 393: 24~29.
- [48] 汝强, 黄拿灿, 胡社军, 等. Ti-N 系涂层多元多层强化研究进展[J]. 工具技术, 2004, 38(4): 3~8.
- [49] 胡树兵, 李志章, 崔山昆. 过渡层对 TiN 涂层结合力的影响[J]. 材料保护, 2001, 34(9): 1~4.
- [50] 徐进, 朱昊, 周仲荣, 等. 稀土表面工程及其摩擦学应用的研究现状[J]. 中国表面工程, 2001(1): 20~23.
- [51] 胡正前, 张文华. 稀土对复合表面处理 H13 钢耐磨性和高温抗氧化性的影响[J]. 中国稀土学报, 1999, 17(3): 280~283.
- [52] 徐向荣, 黄拿灿, 杨少敏. 表面改性中稀土提高材料抗高温氧化及耐蚀性能的作用[J]. 材料保护, 2005, 38(8): 35~39.
- [53] Salas O, Kearns K., Carrera S., et al. Tribological behavior of candidate coatings for Al die casting dies[J]. Surface & Coatings Technology, 2003, 172(2-3): 117~27.
- [54] 黄拿灿, 胡社军. 稀土化学热处理与稀土材料表面改性[J]. 稀土, 2003, 24(3): 59~63.
- [55] 洪振声, 尹付成. 稀土元素在模具表面强化中的应用[J]. 模具工业, 1994(10): 52~53.
- [56] 李铁藩. 金属高温氧化和热腐蚀[M]. 第 1 版. 北京: 化学工业出版社, 2003: 219~227.
- [57] 冯正, 刘德浚, 王少刚, 等. 用稀土钪改善离子镀 TiN 膜与基材结合力的研究[J]. 金属热处理, 1995(2): 20~22.
- [58] 刘大勇, 黄拿灿. 稀土铈对热作模具钢 TiN 系离子镀涂层性能的改进[J]. 材料保护, 2004, 37(8): 32~36.
- [59] 国家自然科学基金委员会. 金属材料学[M]. 第 1 版. 北京: 科学出版社, 1995: 12.
- [60] 李克敏, 温志高. H13 热挤压凸模失效形式及提高寿命的途径[J]. 机械工人(热加工), 2003(12): 50~53.
- [61] 李亚兰, 王芳, 杨介亮, 等. 精锻齿轮模具失效分析及对策[J]. 金属热处理, 1994(9):

- 30~35.
- [62] 邹安全, 邓沛然. H13 钢组织与性能对热锻模使用寿命的影响[J]. 中国机械工程, 2004, 15 (24) : 2248~2251.
- [63] 郑朝霞. H13 热挤压模具的开裂原因分析[J]. 热加工工艺, 2001 (5) : 46~47.
- [64] 徐富春, 王水菊, 林秀华, 等. 多弧离子镀 TiN 与不同金属基材间的接触界面与表面特性[J]. 化学物理学报, 2002, 15 (1) : 69~74.
- [65] 韦习成, 李健, 袁成清. 磁控溅射 TiN 界面结合强度的压痕法测试[J]. 摩擦学学报, 2000, 20 (3) : 229~232.
- [66] 周志华, 傅明喜, 黄兴民, 等. 磁控溅射工艺参数对不锈钢薄膜结合性能的影响[J]. 材料保护, 2004, 37 (11) : 27~29.
- [67] KJ Ma , A Bloyce, T Bell. Examination of mechanical properties and failure mechanisms of TiN and Ti-TiN multiyear coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 1995 (76) : 297~302.
- [68] Musil J, Kadlec S, Vyskocil J. Surface and Coatings Technology, 1989 (301) : 30~40.
- [69] 周细应, 万润根, 陈凯旋. 多弧离子镀 TiN 技术[J]. 机械工程材料, 1994, 18 (6) : 54~56.
- [70] 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.
- [71] M B Karamis, H Sert. The role PVD TiN coating in wear behaviour of aluminium extrusion die[J]. Wear, 1998(217): 46~55.
- [72] 上官倩芡, 程先华, 蔡柳华, 等. 稀土元素对 LD 钢氮化过程和抗滑动磨损性能影响的研究与应用[J]. 润滑与密封, 2004 (2) : 48~49.
- [73] Huang N C, Hu S J. Effect of Rare Earth Element Cerium on Mechanical Properties and Morphology of TiN Coating Prepared by ArcIon Plating[J]. Journal of Rare Earths. 2003, 21(3) : 380~383.

致 谢

本论文是在我的导师王雷刚教授的悉心指导下完成的。王老师渊博的学术底蕴、平易近人的学者气质和严谨求实的治学态度时刻熏陶激励着我，使我受益匪浅，并将对我的今后的人生道路产生深远的影响。另外，在攻读硕士学位期间，王老师对我的学习、科研和生活等方面给予了极大的关心与帮助。在此，我谨向王老师致以崇高的敬意和由衷的感谢！

在本论文的工作开展和试验期间，得到了傅明喜教授、李长生教授、黄瑶副教授、汪建敏副教授、张青来副教授、陈康敏教授等老师的指导和帮助。在此，我要向他们表示诚挚的谢意！

在我的硕士研究生学习阶段，还受到孙宪萍、潘秋红、苏锡继、萧天、倪雪峰、温莉娜、安晓超、孙开胜、王俊、温晓静、顾燕如等师兄师姐的关心、支持和帮助，他们的热情和鼓励给予我许多值得珍藏的回忆。在此，向他们表示真诚的感谢和美好的祝福！

此外，本论文的完成离不开张杰、李俊茂、张扣山、王峰、赵燕、李宁、孙洪强、高建昌、唐利强等同学的感染、促进和帮助，在此一并表示感谢！

最后，感谢我的父母和兄妹，他们常年来给予我的关爱和支持是我不断进步的坚实动力。在此，我对他们致以最衷心的感谢和祝福！

谨以此文献给所有关心、支持和帮助过我的老师、同学和亲人！

攻读硕士期间发表或被录用的论文

- [1] 李士战, 王雷刚, 黄瑶. H13 齿轮精锻模具失效的影响因素分析[J]. 模具工程, 2006 (7) .
- [2] 李士战, 王雷刚, 黄瑶. 稀土元素在 H13 热作模具钢表面强化中的应用[J]. 稀土, (已录用) .
- [3] 孙宪萍, 王雷刚, 李士战. 稀土元素钇对 H13 模具钢表面 TiN 涂层性能的改进[J]. 北京科技大学学报, (已录用) .
- [4] 孙宪萍, 王雷刚, 黄瑶, 安晓超, 李士战. 基于遗传算法的挤压模具型腔形状优化设计[J], 江苏大学学报(自然科学版), 2006(6) .