表面处理技术在塑料模具上的应用

国家863计划材料表面工程技术研究开发中心（深圳 518029） 康光宇 张德元 耿 漫

TG:6 B

模具是压力加工及其他成形技术的关键工艺装备，而模具材料是模具加工业的基础。但即使是新型的模具材料仍难以满足模具高的综合性能的要求。表面处理技术可以以下列两种方式被我们利用：

（1）原基体材料不变，通过表面处理大幅度地改善表面性能，如硬度和耐磨性、摩擦性能、脱模性能、隔热性能、耐腐蚀和高温氧化性能，大幅度提高模具的使用寿命。提高型腔表面抗擦伤能力、脱模能力等，降低成本，提高生产效率。

（2）降低基体材料的要求，只考虑材料的韧性，表面性能的提高由表面处理来完成，在总体性能不变的情况下，大幅度降低材料成本。同时由于整个模具加工过程在较低的硬度下进行，可以简化模具制造工艺，降低模具加工成本。

一、新技术简介

可用于模具制造工艺的表面工程技术十分广泛，既包括传统的表面淬火技术、热扩渗技术、堆焊技术和电镀硬铬技术，又包括近20年来迅速发展起来的激光表面强化技术、物理气相沉积技术、化学气相沉积技术、离子注入技术、热喷涂技术、复合电镀（电刷镀）技术等。现就可以在成品模具表面上作为最终处理手段的表面处理技术作一介绍。

1. 离子注入技术

将需要注入的元素在离子源或等离子体源中电离成离子，在电场作用下加速到几万至几百万电子伏特的能量高速轰击固体表面，离子进入固体表面后，与基体物质的原子发生一系列级联碰撞，通过能量传递、沉积和电荷交换，离子的能量不断减少并最终耗尽而停止运动，作为一种杂质原子留在表层晶体内，从而完成了离子注入的过程。

离子注入一方面使表层晶体晶格产生扭曲，另一方面离子又与表层原子形成各种合金。即离子与固体表面相互作用的结果，不仅使表层的金相结构发生了变化，而且产生了各种新的化合物相，从而改善了材料表面的物理化学性能，达到了改性的目的。其特点是：

（1）离子注入是一个非热力学平衡过程，注入元素的选择不受冶金学限制，注入浓度也不受相图的约束，可将任何元素注入到任何材料基体中，因此是制备新型材料的一种非常独特的方法。

（2）离子注入在高真空环境下进行，是一种清洁的、无污染无毒性的环保型工艺。

（3）低的处理温度，一般可控制在300℃以下，可保持精密工件的几何尺寸、形状，不变形不退火，表面粗糙度不变且有所改善，不会造成模具任何其他性能的下降。

（4）离子注入处理可通过注入不同离子而获得所需要的表面特性，而基体性能不受影响，因此离子注入工艺可节约昂贵材料或战略材料。

（5）工艺可控性和重复性好，通过改变注入能量和剂量，可以调整离子注入深度和浓度分布。

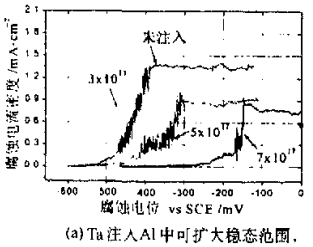
（6）注入元素被掩埋在注入层中，不会被清除；与基体没有明显界面，不存在注入层剥落问题。

（7）注入元素与基体原子直接结合或混合，注入层厚度一般小于1μm，在摩擦磨损过程中，由于热效应，注入原子不断向内部迁移，这种现象称为内迁移效应，其迁移深度可达原始注入深度的100～1000倍。

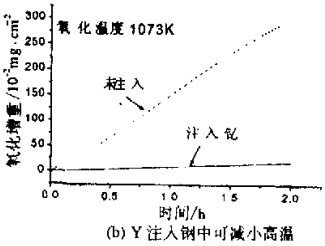
离子注入技术自20世纪70年代用于金属材料表面改性以来，已在机械、电子、航空航天、冶金、化工、生物工程等工业部门得到应用。目前主要用于工具、模具、精密零件、特殊部件、生物材料等方面。注入离子的种类较多，如 N^+、O^+、C^+、B^+、N^+、Al^+、Ti^+、Co^+、Y^+、Ta^+、Mo^+、W^+等。基材主要包括钢、硬质合金、钛合金、铝合金等。表1给出了典型模具材料经离子注入后可以达到的硬度值。图1给出了典型的4Cr5MoSiV（美国H13）钢注入Y后抗高温氧化性能的变化和铝合金注入Ta后耐酸腐蚀性能的变化。

表1 典型模具钢离子注入后硬度变化

模具材料	原始维氏硬度 /HV	注入后维氏硬度 /$HV_{0.025kg}$
高速工具钢	700～800	1200
粉末冶金高速钢	750～850	1300
高碳高铬冷作模具钢	640～840	1100
热作模具钢	400～450	1000
轴承钢	750	900
镜面塑料模具钢	400～700	1000
硬质合金（进口细晶）	2300	3000
硬质合金	≤1700	2300



(a) Ta注入Al中可扩大稳态钝区，降低腐蚀速度

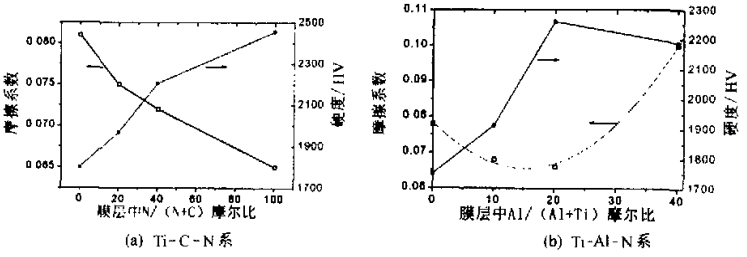


(b) Y注入钢中可减小高温氧化速度15倍

图1 离子注入对材料耐腐蚀性的影响

2. 物理气相沉积（PVD - Physical vapor deposition）

在真空条件下，以各种物理方法产生的原子或分子沉积在基材表面上，形成薄膜或涂层的过程称为物理气相沉积。按照沉积时物理机制的差别，物理气相沉积可分为真空蒸镀、离子溅射、离子镀三种，而现在广泛应用于工模具表面镀膜的主要为真空电弧离子镀技术。该技术利用真空电弧放电将镀料蒸发并离子化，在通入反应气体的同时，借助于电场将金属或化合物沉积在经严格清洗的阴极（工件）表面上成膜。现最成熟的膜层体系为 Ti－Al－C－N 系，金属靶材为纯钛或钛铝，气体为氮气和/或含碳气体。在工件表面沉积钛或钛铝的氮化物或碳氮化物。表面硬度在1800～2300HV之间。同时该系列膜层可降低与钢的摩擦系数50%以上，导热系数也大幅下降，可以大大减低高温对工模具的不良影响。一般要求镀膜温度在300℃以上，所以回火温度低于300℃的工模具镀膜难以得到理想的结果。各种膜层的硬度和与钢在充分润滑情况下的摩擦系数示于图2。



(a) Ti-C-N系　(b) Ti-Al-N系

图2 Ti－Al－C－N系膜层的膜层系数和表面硬度

该技术成败的关键是膜层与基体界面的结合力，性能的好坏决定于膜层的成分、组织和膜层中软钛颗粒的多少。另一有用的涂层为CrN涂层，由于该涂层的内应力较小，可以沉积的厚度较TiN涂层厚得多，因而可以用在一些特殊情况。

3. 化学气相沉积（CVD－Chemical vapor deposition）

化学气相沉积是采用含有氯元素的挥发性化合物或单质蒸气，在热基体表面产生气相化学反应，反应产物形成沉积涂层的一种表面技术。早期的CVD技术沉积TiN由于温度高于钢的回火温度，只能用于硬质合金基体上。现在工业化应用的大多是PCVD

(PECVD，PACVD)——离子辅助或离子增强化学气相沉积，即借助于等离子体的存在，降低表面反应温度，改进膜层组织和性能。使得 TiN 系膜层的沉积温度降低到 500℃左右，使其在钢制模具上的应用成为可能。该技术由于膜层原料的供应无定向性，且工作真空度远低于 PVD，所以绕镀能力优于 PVD，可以在形状复杂或具有深孔、槽的模具表面得到均匀的膜层，同时在 PCVD 设备上可以进行离子渗氮，所以，很容易地实现离子渗氮和 PCVD 复合处理。该技术还可用于金刚石或类金刚石膜层的制备。PCVD 技术在制备 TiN 膜层过程中，由于腐蚀性强的 $TiCl_4$ 的使用，设备的使用寿命有限，同时将不可避免地在膜层中残留 Cl，对膜层的性能有强烈的影响(图 3)。

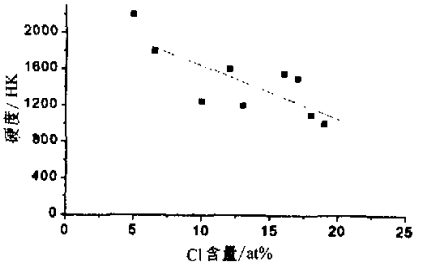


图 3　膜层中 Cl 含量对膜层硬度的影响

4. 离子扩渗

离子渗氮或离子氮碳共渗是在气体渗氮和软氮化基础上增加等离子体，可以在较低的温度下和较高的真空下提供更多的活性 C、N 原子和离子，可以使反应过程在更低的温度下进行，且可以通过改变气体和电参数，控制表面渗层的物相和组织，同时离子对阴极表面的轰击有助于提高 C、N 在工件内的扩渗，大大缩短处理时间。典型材料可以达到的渗氮层硬度示于表 2。

表 2　典型模具材料离子渗氮后的硬度和厚度值

材料	表面硬度/$HV_{0.1kg}$	硬化层厚度/mm
高速钢类	1000～1300	0.01～0.05
高碳高铬钢类	900～1100	0.2～0.4
热作模具钢类	900～1000	0.2～0.3
奥氏体不锈钢类	800～1100	0.06～0.12
马氏体不锈钢类	850～1000	0.1～0.15

5. 复合处理

以上不同表面处理方法可以在模具表面进行有机的组合形成复合层，如离子渗氮后再镀膜或注入、注入后再镀膜等。

二、解决方案

下面仅就塑胶模具的不同失效形式，可以大致地选取表面处理方法如下：

(1) 粘着磨损：如活动件、型腔活块、挤出器等。

钢件：PVD 沉积 TiAlN。

铜件：PVD 沉积 CrN。

内孔腔：离子渗氮。

(2) 轻度磨料磨损：如充填硬颗粒、矿物等的模具表面。

离子注入氮、钛等。

(3) 重度磨料磨损：小颗粒：PVD 沉积 TiAlN；大颗粒：PVD 沉积 CrN。

拐角和孔腔：PCVD 沉积 TiN。

(4) 气体腐蚀或高温氧化：如工作温度较高或具有腐蚀成分塑胶的模具。

离子注入 Cr、Y 或 PVD 沉积 CrN。

(5) 起模困难：防止粘膜。

离子注入 N (或加 PVD TiAlN，CrN)。

(6) 充模：降低摩擦系数。

低摩擦涂层 (与塑料种类有关)。

(7) 软基体的重磨损：

离子渗氮 + PVD 沉积 CrN。

在考虑表面处理方法的选取时，还应考虑处理价格，材料的适应性、厚度等因素，现将处理方法对这些因素的影响归纳如表 3：

表 3　不同表面处理方法的价格及性能比较

指　　标	指标从高到低排序
表面处理价格	离子注入，PVD，PCVD，离子渗氮
表面表观硬度	PCVD，PVD，离子渗氮，离子注入
处理后粗糙度增加程度	离子渗氮，PCVD，PVD，离子注入
抗剥落能力	离子注入，离子渗氮，PCVD，PVD
对材料回火温度的适应性	离子注入，PVD，离子渗氮，PCVD
表面层可达到的厚度	离子渗氮，PCVD，PVD，离子注入

快速原型技术及其在模具中的应用

机械工业发展基金会（100823） 丁雪苇
机械科学研究院（100044） 单忠德

TG16 8

自美国 3D Systems 创始人 Cahrles Hull 于 1984 年在 San Garbriel CA. 设计了世界上第一个基于离散/堆积原理的 RP 装置起至今已有 19 年。快速原型技术（Rapid Prototyping，简称 RP）已从获得原型（Prototypes）朝着快速制造（Rapid Manufacturing，简称 RM）获得零件/模具（Final Parts、End - use Parts、Functional Parts）、实现产品批量定制的方向发展。

一、快速原型技术

1. 快速原型技术的定义与分类

快速原型技术是指通过特殊加工工艺实现的一种设计的物理模型。通过依据三维 CAD 模型数据、CT 和 MRI 扫描数据或由三维实物数字化系统创建的数据，通过各种使能方法，把液体、粉末或者薄片等形态的材料堆积起来制造物理实物。可用一句话表示：RP 技术是 CAD 模型直接驱动的任意复杂三维实体的制造方法。

快速原型技术有很多不同种类的分类方法，目前不断还有许多 RP 新工艺在推出。从使能的角度分析，RP 技术可以分为两大类：①基于激光技术（Laser Technology），例如：激光立体光刻（SL）、分层实体制造（LOM 或 SSM）、激光选区烧结（SLS）与形状沉积制造（SDM）等。②基于微滴喷射技术（Droplet Jetting Technology），例如：熔融沉积制造（FDM 或 MEM）、三维印刷（3DP、MJM）、多相喷射沉积（MJD）、冲击微粒制造（BPM）与实体磨削固化（SGC）等。

2. 快速原型技术的发展现状

为适应制造业的需要，RP 设备由通用型向概念型、生产型和专用型发展，RP 材料向最终零件的材料方向发展，RP 成形速度不断提高，功率不断加大，如美国 3D - SYSTEM 公司的 SLA 系列设备的功率增加了 16 倍，SLA5000 的成形速度是 SLA500 的两倍多，SLA7000 又是 SLA5000 的 8 倍多。

概念型 RP 设备是指利用 RP 工艺制造用于产品设计、测试或者装配等的原型，而不生产最终产品的设备。概念型 RP 设备主要特征是成形速度快、体积小（桌面办公设备）、价格便宜、运行成本低、操作、维护简单，适应于办公环境。所成形的零件主要用于形状、装配、色彩等外观设计校验。美国 Stratasys 公司和 Sanders Prototype 公司推出了各自的桌面系统。目前世界上已经开发的概念型设备如表 1。

生产型 RP 设备是指成形的零件可以直接用

三、863 中心提供的服务

国家 863 计划材料表面工程技术研究开发中心为科技部和深圳市政府批准，由国家 863 计划高技术新材料专家委员会和深圳市经济贸易局共同组建的国家级研发中心。中心现有各种离子注入、PVD、PCVD、深冷处理、微弧氧化等设备 9 台。我们的任务之一就是为企业提供整套表面工程设计，针对用户的具体问题，提供解决问题的技术方案，并提供具体的表面处理技术服务或设备研制。具有表面显微硬度计、划痕仪、摩擦磨损实验机、膜层测厚仪等常规表面性能测试仪器，且深圳市政府在 2002 年立项，一期投入 900 万元在本中心建立开放型表面分析测试实验室，拟购置高性能的扫描电镜（配能量色散谱仪 EDS、电子束背散射衍射仪 EBSD）、X 射线衍射仪、X 射线光电子谱仪（XPS）、原子力显微镜（AFM）、轮廓仪、色差仪、盐雾试验箱、电化学腐蚀仪、疲劳试验机等，以上所列仪器均在 2003 年安装调试完毕并对外开放。

现为诸多企业提供长期的塑胶模具表面处理服务，视具体材料和使用条件不同，模具使用寿命提高数倍到数十倍不等。 （收稿日期：20030415）
资料索取编号：SC1229