

013187

化学气相沉积

碳化钛和氮化钛涂层专辑

4.1

浙江大学《新技术译丛》编译组

化学气相沉积

——碳化钛和氮化钛涂层专辑

(译文集)

浙江大学 铸工教研组 编译
《新技术译丛》编译组

1977

化学气相沉积
——碳化钛和氮化钛涂层专辑
(译文集)

浙江大学 铸工教研组 编译
《新技术译丛》编译组

浙江大学《新技术译丛》编译组出版
浙江临安印刷厂印刷
浙江杭州新华书店发行

定价：0.55 元
(只限国内发行)

内 容 简 介

本译文集主要介绍国外在硬质合金及钢铁材料表面采用化学气相沉积方法进行碳化钛、氮化钛涂层的新工艺。内容包括：涂层沉积工艺；涂层复合材料的性质；涂层超硬复合材料在金属切削刀具、各种工模具及耐磨机件、外层空间及核反应器等特殊用途的轴承以及常规兵器等各方面的应用；涂层沉积过程有关的机理研究等。

本书可供从事研制、使用碳化钛、氮化钛涂层超硬复合材料的有关部门的广大工人、技术人员参考。

前 言

在英明领袖华主席为首的党中央抓纲治国的战略决策指引下，在粉碎“四人帮”的伟大历史性胜利的推动下，工业学大庆、农业学大寨的群众运动蓬勃发展，国民经济正在出现新的大跃进的局面，形势喜人，形势逼人。

碳化钛和氮化钛涂层的化学气相沉积是目前国外较为广泛使用的、一种新的金属表面硬化法，可显著提高切削刀具、工模具及各种耐磨机械的使用寿命。近几年来，国内也已开始研究和应用这种方法，并取得初步成效。遵照伟大领袖和导师毛主席“洋为中用”的教导，我们编译出版本书，供从事研制碳化钛和氮化钛涂层的广大工人和技术人员参考。

关于学习外国长处的问题，毛主席教导我们：“必须有分析有批判地学，不能盲目地学，不能一切照抄，机械搬运。”在编译过程中，我们对原文已作部分删改，但由于我们水平有限，难免仍有不妥之处，希读者批评指正。

目 录

| | |
|--|-------|
| 钢铁TiC、TiN涂层复合材料及其应用(综述)..... | (1) |
| TiC、TiN涂层硬质合金及其应用(综述)..... | (32) |
| 在硬质合金上进行TiC涂层的化学气相沉积时生长率与 过程条件之间的简单关系式..... | (47) |
| 化学气相沉积的碳化钛和氮化钛涂层的结构和强度效 应..... | (62) |
| 化学气相沉积和基体材料之间的中间层..... | (78) |
| 在铁上TiC层的化学气相沉积..... | (95) |
| 有TiC或TiN涂层的钢制工具的淬火方法..... | (107) |
| 在各种基体上TiC涂层的沉积法(摘译)..... | (112) |
| 碳化钛涂层的生产过程..... | (122) |
| 硬质合金刀片的TiC涂层(摘译)..... | (130) |
| 在硬质合金切削工具上4a及5a族氮化物及碳氮化物的 化学气相沉积..... | (134) |
| 化学气相沉积TiN时TiCl ₄ 的分压力..... | (145) |
| 用在轴承上的化学气相沉积TiC涂层..... | (153) |
| 内表面涂覆TiC的枪管..... | (164) |

钢铁TiC、TiN涂层复合材料及其应用(综述)

一、引言

在铸铁及工具钢上,采用化学气相沉积(Chemical Vapor Deposition,简称CVD)的办法以获得具有TiC涂层的超硬耐磨复合材料,是由西德金属股份公司的冶金实验室首先研制成功和发展起来的。至今已有近20年历史〔1〕。

关于TiC CVD涂层的发展过程,可以进一步追溯到1890年。当时为适应灯泡工业的需要,德国的Erlwein等人首先提出在白炽灯的灯丝上,在氢气的参与下,利用挥发性的金属化合物与碳氢化合物反应,形成包括TiC在内的高熔点硬质碳化物的方法〔2〕。

在第一次世界大战刚结束时, Van Arkel 等人又报导了他们对必要的反应温度、稳定的反应参数以及生成的碳化物质量等进一步研究的结果〔3〕。大约十年以后, Moers 又报导了在白炽灯灯丝上用 CVD 法制取高熔点硬质碳化物涂层的研究结果〔4〕。

二次大战后, Gonser 等人又进一步证实了上述报导中的结果(如必要的反应温度等),并进一步研究了反应温度、气体流速、压力的影响以及生成的TiC硬质材料的质量等问题。当时估计,四氯化钛蒸气与碳氢化合物气体反应生成TiC的温度必需在1200℃以上,此时并有游离碳与碳化钛一起析出〔5〕。

在Gonser等人的研究之前,工具的TiC涂层并没有在

实际中得到采用，因为当时许多工程技术人员都认为，由于反应的温度太高，以及涂层很脆、易裂开等问题，实际上很难在生产中利用。

1952年，德国金属公司的冶金实验室令人惊异地发现，甚至在1000℃时，在铸铁表面也能得到粘结得很好的TiC涂层〔6〕。随后，从1954年起他们又在工具及机器另件的表面，在900—1200℃（尤其在1000℃）时也获得了致密、光滑、粘结力很好的TiC涂层及TiN涂层〔6—13〕。并随即取得德国、美国、法国、瑞典及日本等国的专利。

涂层复合材料之所以引人注目，主要在于TiC、TiN本身所具有的高熔点、高硬度，以及对其它金属较低的摩擦系数，良好的抗腐蚀性、导热、导电性等性能（表1），因此如能在具有一定强度及韧性的钢铁基体上沉积上一层很薄的TiC或TiN涂

表1 TiC及TiN的物理性能〔14〕

| 项 目 | 常 TiC | 数 TiN |
|-------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| 硬度 Hvkg/mm ² | 3200 | 2450 |
| 形成热ΔH ₂₉₈ kcal/mol | 43.9 | 80.4 |
| 熔 点℃ | 3160 | 2950 |
| 热膨胀系数/℃ | 7.42×10 ⁻⁶ | 9.35×10 ⁻⁶ |
| 导传系数 Cal/cm.s.℃ | 0.05 | 0.07 |
| 比电阻μΩ-cm | 68 | 25 |
| 密 度 g/cm ³ | 4.93 | 5.21 |
| 点阵结构 | 面心立方 | 面心立方 |
| 点阵常数埃 | 4.33 | 4.23 |

层，使涂层复合材料兼有涂层及基体的特性，可望作为一种良好的耐磨、抗腐蚀及电器接点材料等用于各种用途。此外由于CVD涂层时工件形状完全不受限制，甚至连很小的孔穴和沟槽也可以均匀地沉积上涂层，在工艺上也较喷涂等表面硬化方法优异。

图1为含C2%，Cr12%的莱氏体铬钢上TiC涂层的显微组织。试验表明，TiC及TiN涂层的厚度通常为3—10μ，

特殊要求者也可达 $10-20\mu$ 。

获得钢铁 TiC、TiN 涂层的全过程基本上分为三个步骤：

1. 涂层前的预备处理。对已加工的待涂层工件进行清洗、脱脂、氢还原、真空脱气等处理，使工件具有良好的表面状态。

2. CVD 涂层。选择适宜的钢铁基体材料，在完善的涂层设备系统中，控制最佳的沉积工艺参数，以得到粘结力良好的、致密的硬质涂层。

3. 涂层后的热处理（如果需要的话）。通过淬火、回火等热处理，在使基体充分硬化和涂层不受氧化的前提下，保证达到工件所要求的尺寸精度。

因此，钢铁材料的 TiC、TiN CVD 涂层是一种综合了现代物理、化学、电气、机械及冶金等学科的筑炉技术，CVD 技术及超精密热处理技术的新工艺。

研究表明，由于 TiC 涂层的硬度极高，对其它金属的摩擦力低，具有良好的耐磨性及耐腐蚀性等性能，钢铁 TiC 涂层复合材料目前已在欧美及日本等国广泛用于各种成形加工的工模具及各种耐磨机件，涂层工具及机件的寿命通常可提高 5—7 倍或更多，在生产上显示出很大的优越性。与 TiC 涂层比较，TiN 涂层的硬度较低，且在高碳铁基材料上的粘结力不强，故应用面不如 TiC 涂层广泛，多用于一般耐磨、耐腐蚀及装饰等用途。近年来随着涂层技术的不断革新完善，钢铁 TiC 及 TiN 涂层复合材料的应用范围正在进一步普及和扩大中。在美国及西德，目前已能对外径为 0.4 米，长达 1 米的大型工件进行 TiC 涂层处理。

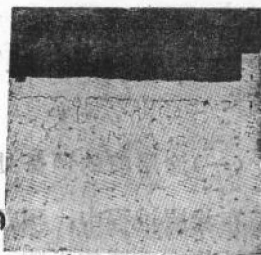


图1 SKD1 TiC涂层的
显微照片

二、钢铁材料TiC、TiN的涂层过程

(一)涂层前的预备处理

在涂层过程中，预备处理对于涂层的致密性、粘结性及加工性均有重要的影响。冈本〔15〕指出，预备处理的原则是通常的清洗、脱脂等处理再加上在高温氢气流中的还原处理。W. Ruppert 等人〔13〕〔16〕则指出，在氢气中加热处理只能脱除工件表面吸附的气体，为脱除溶解在基体中的气体，消除扩散中间层，增强涂层与基体间的粘结力，对尺寸较大的工件，还必需进行真空脱气。综合文献中关于涂层前预备处理的工艺如表 2 所示。

表 2 涂层前的预备处理

| № | 涂层种类 | 基体 | 预备处理工艺 | 参考资料 |
|---|------|-------------|--|----------|
| 1 | TiN | 软钢 | 表面研磨→汽油洗净→电解脱脂→酸洗→800℃H ₂ 还原处理30分钟 | 〔15〕 |
| 2 | TiC | 软钢 | 表面研磨→电解脱脂→酸洗(10% HCl 溶液, 浸10秒钟)→水洗干燥 | 〔17〕 |
| 3 | TiC | Cr12 工具钢 | 真空脱气: 1000℃ P=10 ⁻⁴ mmHg 8 小时 | 〔18〕 |
| 4 | TiC | 莱氏体铬 钢铸铁 | 精加工→研磨→抛光(表面精度达1—2 μ)→真空脱气(>800℃, 真空度不>10 ⁻³ mmHg, 直到停泵后脱气室的真空度不>10 ⁻³ mmHg为止) | 〔13〕〔16〕 |
| 5 | TiC | 钢及铸铁 | 去除氧化皮→除油→清洗(水或醋酸、酒精)→干燥 | 〔19〕 |

W. Ruppert 等人指出，当提高基体的表面光洁度时，涂层的光洁度及均匀性可以相应提高〔13〕。此外，钢铁基体材料虽然在退火状态也能够进行涂层，但从提高涂层的粘结强度及尽可能减少热处理变形来看，最好在涂层之前预先进

行淬、回火处理〔20〕。

(二)涂层的沉积过程

TiC涂层沉积的一般过程如图2所示。反应室内装入要涂层的工件(已进行预备处理),先抽空并用氩气或氢气清洗,反应器中充满氢气并加热至涂层温度。混合反应气体:TiCl₄(用H₂气作载气),碳氢化合物(例如甲烷等)及氢气经定量控制一定的比例导入反应室中,在高温下由于反应生成的TiC沉积在工件表面从而得到TiC涂层。沉积结束后在氢或氩气流中炉冷或取出进行淬、回火处理。使用的碳氢化合物除CH₄外也可以是C₃H₈、C₆H₆及C₇H₈或CCl₄等。如将碳氢化合物改为氮气则可以进行TiN涂层。

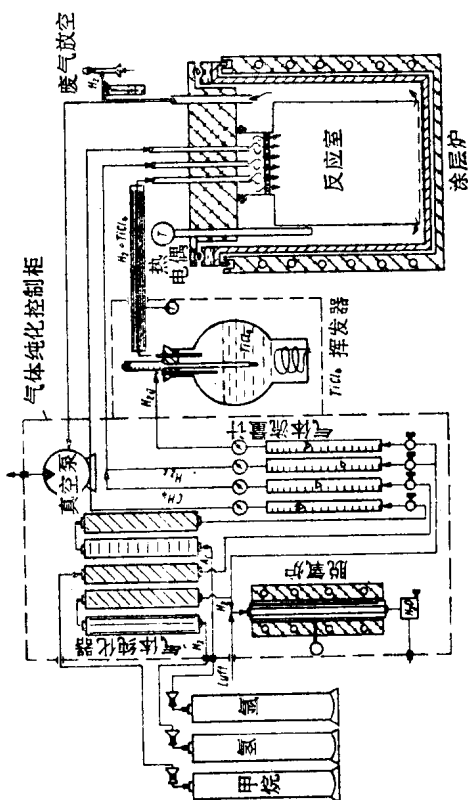
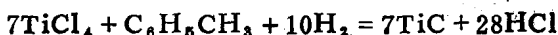
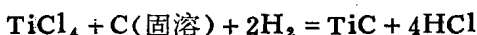
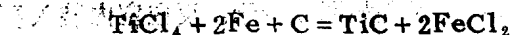
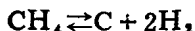
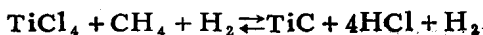


图2

TiC及TiN涂层沉积的反应过程可以总的表示如下：



在进行TiC涂层时，与Ti化合的碳除由CH₄等碳氢化合物裂解提供外，钢铁基体材料中固溶的碳也有重要的作用，因此通常认为进行涂层的钢材含碳量以>1%为宜。

研究表明，在进行CVD涂层时，气体的纯度是能否获得高质量涂层的关键之一。反应气体中极微量的氧或水汽都将使涂层氧化破坏，因此反应的原料气体（H₂、N₂等）都必须预先经过高度纯化。

(三)适于进行TiC、TiN涂层的钢铁材料

研究表明，进行TiC涂层的钢铁除要求含碳量>1%外，还应在涂层处理的高温下保持其晶粒及组织不致粗大化，才能保证TiC涂层与钢材表面牢固的结合在一起。

W. Ruppert等指出〔8〕〔13〕，适宜于进行TiC涂层的钢种如表3所示。试验证明，表3中的№1、2、6、10—13及15等几种钢种进行TiC涂层是特别适宜的，它们在900—1050℃的温度下进行涂层后，不附加热处理便可保证在高硬度的基体材料（Rc63—66）上涂上一层坚硬的TiC涂层，而且在涂层过程中尺寸变形的倾向很小。

对于低碳、低铬的钢种及铸铁而言，已证实高碳高铬钢

的切屑可以促进涂层的生长并降低涂层温度[13]，此外，对低碳钢也可以先经渗碳再进行TiC涂层[21]。

在具有滑动摩擦、磨损及低压力负荷下的各种应用中，已证实铸铁是一种非常好的基体材料[12]。此外高速钢等合金工具钢也可以进行TiC涂层[14]。TiN涂层对高碳铁基材料的粘结力不强，因此通常只适宜于低碳钢的涂层。

表3 适于TiC涂层的钢种

| № | 化学成份重量% | | | | | | | | |
|----|---------|-----|-----|------|-----|-----|-----|------|-----|
| | C | Si | Mn | Cr | Mo | Ni | V | W | Co |
| 1 | 0.3 | 0.2 | 0.3 | 2.5 | | | 0.6 | 4.6 | |
| 2 | 0.3 | 0.2 | 0.3 | 2.5 | | | 0.4 | 9.0 | |
| 3 | 0.6 | 0.2 | 0.7 | 1.1 | 0.5 | 1.7 | 0.1 | | |
| 4 | 0.4 | 0.3 | 0.5 | 1.3 | | 4.0 | | | |
| 5 | 2.2 | 0.3 | 0.4 | 12.6 | | | | 0.8 | |
| 6 | 2.0 | 0.4 | 0.3 | 12.0 | | | | | |
| 7 | 1.6 | 0.3 | 0.4 | 12.0 | | | 0.1 | | |
| 8 | 1.6 | 0.4 | 0.3 | 13.5 | 1.0 | | | | 2.0 |
| 9 | 1.6 | 0.3 | 0.3 | 12.0 | 0.8 | | 0.3 | | |
| 10 | 2.3 | 0.4 | 0.3 | 12.6 | 1.2 | | 4.0 | | |
| 11 | 2.0 | 0.3 | 0.3 | 12.0 | 0.6 | | 0.4 | 1.0 | 1.0 |
| 12 | 2.0 | 0.3 | 0.3 | 13.0 | | | | 2.0 | |
| 13 | 1.6 | 0.3 | 0.3 | 12.0 | 0.8 | | 0.5 | 0.7 | |
| 14 | 2.0 | 0.4 | 0.5 | 13.5 | | | 0.4 | 2.8 | |
| 15 | 2.0 | 0.3 | 0.3 | 12.0 | 0.5 | | 0.5 | 1.1 | |
| 16 | 1.0 | 0.3 | 0.3 | 5.0 | 1.3 | | 0.3 | | |
| 17 | 1.2 | 1.0 | 0.5 | 8.5 | 1.2 | | 0.2 | 1.2 | |
| 18 | 0.9 | 0.3 | 0.3 | 4.0 | 1.0 | | 2.5 | 12.0 | 3.0 |
| 19 | 1.1 | 0.3 | 0.3 | 0.7 | | | 1.0 | | |
| 20 | 1.0 | 0.3 | 0.3 | 1.5 | | | | | |
| 21 | 0.6 | 1.0 | 0.3 | 1.7 | | | 0.2 | 2.5 | |
| 22 | 0.5 | 0.3 | 0.7 | 1.5 | 0.2 | | 0.3 | | |
| 23 | 0.6 | 0.3 | 0.6 | 0.7 | 0.7 | 1.7 | 0.1 | | |

(四)涂层的工艺参数

影响涂层质量的主要工艺参数有涂层温度、混合气体的配比、总气体流速及涂层时间等。

1. 涂层温度

在早期的文献中，涂层温度高达1200—1700℃（基体为钨、石墨等）。但后来对反应进行的热力学分析[22—24]及许多试验结果[8—13]都指出，如此高的涂层温度是不需要的。诚然，由于碳氢化合物的裂解反应及涂层的沉积反应过

程都是吸热反应，因此单从反应平衡的角度来看，提高涂层温度有利于反应平衡向右移动。但是试验表明，涂层温度过高将使基体材料严重变形或降低机械强度，涂层温度过高也使涂层的晶粒粗大，并将有自由碳或过剩的钛析出，从而削弱涂层的粘结力、耐磨性及滑移性能[13]。因此通常推荐的TiC涂层温度是900—1200℃。

A. Munster等人[6]证实，当温度高于650℃时在很宽的温度范围内都能得到TiN涂层，在文献[15]中则指出，TiN涂层的最佳温度是1100—1200℃。

2. 混合气体成分

① 碳氢化合物

文献[13]指出，在进行TiC涂层时，选择碳氢化合物浓度的原则是既能保证TiC涂层以一定的速度生长而又不至有自由碳析出。以常用的碳氢化合物CH₄为例，则要求在涂层温度下，混合气体中的CH₄%应接近或只允许略微超过反应 $2H_2 + C \rightleftharpoons CH_4$ 中CH₄的平衡值(表4)。在这样很低CH₄%浓度下，可以保证得到致密、均匀而又没有自由炭的TiC涂层。当CH₄改用苯(C₆H₆)时，0.33%的C₆H₆约相当于2%的CH₄(1000℃时的平衡值)。这一原则已

表4 在各种温度下 $2H_2 + C \rightleftharpoons CH_4$ 反应中CH₄的平衡值及极限值(PH₂ = 1大气压)

| 温度 ℃ | PCH ₄ 大气压 | | CH ₄ % (体积) | |
|------|----------------------|-----------------------|------------------------|-----|
| | 平衡值 | 极限值 | 平衡值 | 极限值 |
| 900 | 3.9×10^{-4} | 4.72×10^{-2} | 3.75 | 4.5 |
| 1000 | 2.0×10^{-4} | 3.63×10^{-2} | 1.96 | 3.5 |
| 1100 | 1.2×10^{-4} | 2.57×10^{-2} | 1.18 | 2.5 |
| 1200 | 1.1×10^{-4} | 1.51×10^{-2} | 0.70 | 1.5 |

在大多数的TiC涂层的传统工艺中得到采用。

W. Ruppert 还指出, 在900—1200℃的高温下, 所有的碳氢化合物基本上都分解成CH₄。因此采用其它的碳氢化合物时, 碳氢化合物的临界浓度似也可以按表4的数值选择。然而对碳氢化合物裂解过程更深入的研究表明, W. Ruppert 的这种论断显然是比较粗略的。文献〔25〕〔26〕指出, 诸如C₃H₈, C₇H₈等碳氢化合物的高温裂解过程, 远比CH₄的裂解要复杂得多, 在它们的裂解产物中, 虽然甲烷所占的比例最大, 但一般也不超过40%。由于裂解反应的机理比较复杂, 至今又缺乏必要而可靠的热力学数据, 因此对其它的碳氢化合物似仍只能通过试验探索。例如在文献〔15〕的甲苯工艺中, 冈本确定的C₇H₈, 浓度为TiCl₄的3—5% (混合液)。

②TiCl₄浓度

在传统的TiC涂层工艺中确定〔12〕, 反应气体中的TiCl₄浓度以不超过反应中与碳氢化合物相应的当量值为宜。由于一克原子碳即相当于一克分子TiCl₄, 因此TiCl₄的浓度可以根据碳氢化合物(CH₄)的浓度很方便地计算出来。过高的TiCl₄浓度除引起基体腐蚀之外, 在较高的温度下, 还可能出现Ti的沉积, 从而使涂层的耐磨及滑移性能降低。在高桥〔27〕及Г.А. Семенова〔18〕等人的研究中, 采用的TiCl₄浓度也大体符合上述TiCl₄与碳氢化合物的体积比接近于1的原则。

F. Woernev 对传统的TiC涂层工艺进行改进的法国专利〔19〕指出, 在传统工艺中, 由于采用较低的碳氢化合物及TiCl₄浓度(或分压力), 以及碳氢化合物和TiCl₄的体积比接近于1, 在较低的涂层温度下, 导致传统工艺的沉

积速度很低。当采用较高的 CH_4 及 TiCl_4 浓度以及控制 $\text{TiCl}_4\%$ 与 $\text{CH}_4\%$ 之比小于1（例如0.5），并配合以较高的涂层温度及总气体流速（ $>100\text{cm/分}$ ）时， TiC 涂层的沉积速度与基体成分无关，不受扩散过程的限制，其沉积速度可比传统工艺提高50—100倍。该专利强调指出，为了提高沉积速度，应尽可能避免在如表4的平衡条件下沉积，采用非平衡条件下沉积，强调提高总气体流速， TiCl_4 采用液体定量直接加入预热炉的方式，使该专利颇具特色，引人注目。

在进行铁基材料的 TiN 涂层时，对 TiCl_4 浓度的影响研究似还不多，但在硬质合金上进行 TiN 涂层时， TiCl_4 分压力的影响已有详细报导。在文献[28]中指出，在 1000°C 时当 P_{TiCl_4} 从0.02到0.25大气压的很宽的范围内，在硬质合金上都可以得到 TiN 涂层。但是当 P_{TiCl_4} 为0.05~0.1大气压时，所得到的 TiN 涂层致密而具有最好的抗磨性能。这对于铁基材料也颇有参考价值。

在进行 TiN 涂层时，氢氮比是主要的工艺因素之一。在文献[15]中推荐，在软钢上进行 TiN 涂层的最佳条件是： $1100\sim 1200^\circ\text{C}$ ， $\text{N}_2:\text{H}_2 = 2:1$ ，载气流量0.3升/分。

3. 涂层时间

对 TiC 涂层反应的动力学研究[18][27]表明，涂层的沉积速度与涂层时间（或时间的平方根）成正比。因此涂层时间主要取决于所要求的涂层厚度，此外，当然也与涂层温度、反应气体的成分等工艺因素密切有关。

在文献[13][16]等为代表的传统工艺的专利中指出，在专利的涂层条件下，在2—3小时内沉积得到 $10\sim 30\mu$ 的涂层是适宜的。但在经过改进的专利[17]中，沉积10分钟， TiC

涂层厚度即可达0.0762mm，涂层与基体为冶金结合，Hv达3000kg/mm²以上。

关于TiN涂层，在文献〔6〕中指出，当用感应加热，气体流速为40升/小时，TiCl₄浓度为100毫克/升，在15分钟内可使30平方厘米的碳钢试样上沉积得到15μ厚的涂层。与感应加热相比，在电阻炉中由于反应器管壁也将有大量涂层沉积，因此不论是TiC或TiN涂层，在相同的沉积条件下，为得到相同厚度的涂层，电阻加热比感应加热需要更长的涂层时间。

(五)TiC涂层后的热处理

钢铁材料在进行TiC涂层后，就在其外表面得到一层硬度很高的TiC覆盖层，但这时基体本身的硬度还是不高的，它只能用于只受摩擦不受压力和负荷的场合，如量具的触头，精密机械轴承等，一般工具和耐磨机件都要承受一定的负荷，因之材料在涂层后还必须经过适当的热处理，使基体硬化，热处理通常是淬火加回火，具体制度根据钢种和工件要求而定。

为了防止TiC涂层在温度高于500℃时的氧化和破坏，TiC涂层的热处理应在压力 $>10^{-3}$ mm汞柱的真空下或保护气氛中进行，保护气氛可用氩、氮或氢等气体，为了防止在高温下即使是微量的氧也会使涂层毁坏，可加入少量的钙、镁、铝或钛以脱氧，纯化保护气氛。

在热处理过程中，如何保证尺寸精度是个关键问题〔21〕。被处理零件总的尺寸变化包括TiC涂层时的变化及淬、回火时基体的尺寸变化两部分。在处理小工件(10m/m以下)时，前者的影响较大，但对大件则后者的影响占主要地位。