

化学气相沉积技术的现状和发展(一)

北京工业大学 李纬全

化学气相沉积(CVD)是新发展的一种表面热处理方法,对于提高机械零件和工具的耐磨性及使用寿命有明显的效果。目前,此种工艺在国外发展较快,在国内有些单位也开始注意研究,如航空部天义电工厂已做了不少工作,取得一定进展。国内许多单位特别希望找到提高工模具寿命的新型热处理工艺,了解新工艺发展动态。为此,本刊特约请北京工业大学热处理教研室副主任李纬全老师写了此文。李老师曾在联邦德国硬化研究所进修两年。他的文章是基于对联邦德国有关情况的了解和查阅大量资料写出的。鉴于文章篇幅较长,拟分两期刊完,相信对我部热处理工艺技术的发展将有所裨益。

编者

一、引言

在工程技术中,很多构件需承受高的热负荷和机械负荷,并在腐蚀和磨损的恶劣条件下工作。与此同时,为了降低成本和材料消耗,以及节约能源和环境保护的要求,化学气相沉积(简称CVD)法这一表面强化处理技术越来越为人们所重视^[1]。化学气相沉积法的普遍定义是:在任一压力的气相中,输入热能或辐射能以进行一定的化学反应,其结果可形成经济而实用的固态物质和挥发性副产品^[2]。CVD法可沉积多种元素和化合物,早在六十年代初,在电子、宇航、光学等部门已得到广泛的应用。随后在机械制造部门的构件及工模具的强化方面获得进一步发展。

利用CVD法在工件上沉积的硬质层具有很好的耐磨性和腐蚀抗力。近十年来已在工业的应用上取得相当大的成功。最突出的是,在硬质合金上沉积TiN和TiC,在高速钢表面沉积Al₂O₃。据统计,以CVD法沉积硬质涂层的嵌银刀片,仅1982年一年全世界就生产了一亿件以上。

虽然化学气相沉积法的一般原理已众所周知,但是由于它具有高度的工艺性,因而迄今对各种基体的不同涂层的沉积还存在着很多问题。人们清楚地知道,一些重要的过程参数,

如反应气体的纯度,成分配比,反应室压力,基体温度及处理时间等,对过程有重要影响。然而,如何正确地实施整个工艺路线,以服从沉积过程的内在规律,达到沉积状态的最佳化,从而不断提高工件的质量,仍然是我们今后努力的方向。

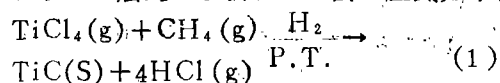
二、方法原理

1. 基本原理

CVD的工业应用有两种不同的沉积反应类型,即:热分解反应和化学合成反应。它们的共同点是:(1)基体温度应高于气体混合物;(2)在工件达到处理温度之前,气体混合物不能被加热到分解温度,以防止在气相中进行反应。

工程上以金属的卤族化合物(如TiCl₄)的反应为主,以碳氢化合物(如甲烷)作为反应介质,氢作为载气,结果形成TiC的固态反应产物。若在反应介质中混以N₂或NH₃气,则会形成Ti(CN)沉积层。若气体介质中还含有硼和硅,则可进一步改变沉积层的成分,形成B或Si的碳化物层,如B₄C和SiC等。

现以TiC层的沉积为例,列出反应式如下:



工作原理如图1所示。将高纯度的反应气及

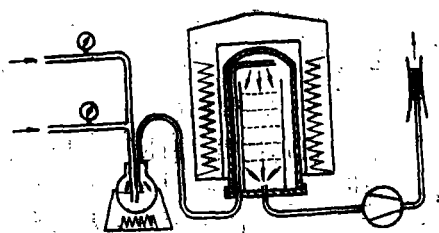


图 1 CVD的工作原理

载气通入高温反应室。工件置于石墨或钼制的托架上，在真空或还原气氛中加热，同时进行表面驱气和去钝化，以使涂层和基体材料具有良好的结合力，消除涂层的孔隙。由于在涂镀过程中应调整各种气体的分压，因此在反应室的进气端设置了气体净化装置及精确的控制系統。此外，应该使气体中所含的氧和水蒸汽低于 $1\text{V}\&1\text{.ppm}^{[3]}$ 。1982年国外报道了带有用来对反应气体进行分析的质谱仪的CVD装置^[4]，当然其价格是昂贵的。

反应室的压力最好低一些，其优点在于：

- 1) 可能使涂镀温度下降；
- 2) 由于可能提高气流速度而使处理时间缩短；
- 3) 使反应后形成的HCl分压保持在一临界值以下；
- 4) 使工件表面对HCl的去吸附变得容易；
- 5) 改善涂层的均匀性，保证复杂几何形状及带孔工件的质量；
- 6) 减少表面夹杂及氢脆的危险；
- 7) 气体损耗较少。

源物质在反应时不应在气流中，而仅在基体表面进行。此外，挥发性的HCl从反应室排出时要加以过滤、中和，以防止对周围环境污染。

最重要的过程参数是：(1) 反应气体的总压和分压以及它们相互间的比例，这些决定着沉积物的化学计量，而后者又严重影响涂层的性能；(2) 气体的流量及湍流状态；(3) 基体温度；(4) 沉积时间等^[5, 6]。

通常沉积率为每小时几微米，包括加热和

冷却时间计算在内，总的沉积时间为8~13小时。目前市场上最大的CVD装置每次装料240kg。这种装置的反应室直径为610mm，高710mm^[7]。

表1系瑞士BERNEX公司的两种CVD装置的尺寸。

表 1

型 号	HMT200	HMT250
最大高度, mm	2940	3440
安装平面要求, m ²	20~25	20~25
反应室有效容积, l	15	30
反应室有效直径, mm	180	220
反应室有效高度, mm	600	800
炉子加热区	4	5
功率, kW	16	21

根据不同要求，国外各厂家还生产其它不同类型的CVD装置，如有一种带四个反应室和两个加热炉罩的装置。该装置反应室最大直径为390mm，高900mm。每个炉有六个加热区，加热温度可在750~1050℃之间调节。炉子以可移动的方式排列，目的是便于必要时安装更多的反应室。

如前所述，各种装置都要有精确的进气调节系統，且能抵抗各种介质腐蚀。某些要求特别耐高温的构件可用钼制造。对各种沉积工艺要有良好的适应性（如对调质钢制工件要附带能进行淬火）。这除能获得所需组织外还要避免变形，因之零件就要在反应室中直接从沉积温度冷却。这往往使用具有较高热容量的惰性气体（如氮），使它通过一冷却器后不断对反应室循环冷却。

2. 沉积层性能

在工具及构件中常用的沉积层有TiC、TiN、Ti(C,N)、Cr₂C₃及Al₂O₃等等。

(1) TiC

具有特高的硬度(HV_{0.05}=3000~3200kg/mm²)。一般，在碳化物涂层中金属和碳原子之比并非常数。在TiC层中，Ti:C=1:0.48~0.97。随着C含量的增加，硬度也增加。

TiC层特别耐磨,同时又有较低的摩擦系数和抗冷焊能力,在400℃以下具有稳定的抗氧化性。通常涂层为银灰色,随着采用的钢的基体不同,其颜色可由银白色变至浅灰色。涂层几乎和原工件表面一样光滑。

其它性能:熔点 $TiC_{0.8}=3067^{\circ}C$,热胀系数为 $6.7 \times 10^{-6}/^{\circ}C$,比电阻 $TiC_{0.58}=52 \times 10^{-8}\Omega cm$,20℃时弹性模量 $TiC_{0.91}=45800kg/mm^2$ 。在合金基体上最佳的沉积厚度为 $8 \pm 2\mu m^{[8,9]}$ 。

(2) TiN

硬度 $HV_{0.05}=1500 \sim 2700kg/mm^2$,以 $Ti(C,N)$ 存在时还要高些。具有很好的摩擦和冷焊能力,抗氧性直至500℃还很稳定。涂层为金黄色,在 $Ti(C,N)$ 层中,随着C:N的比率不同,其颜色由金黄到紫,直至变成蓝色。

熔点2950℃,热胀系数 $8.3 \times 10^{-6}/^{\circ}C$,比电阻 $17.0 \times 10^{-8}\Omega cm$,20℃时TiN弹性模量25500kg/mm²,涂层最佳沉积厚度为 $10 \pm 5\mu m$ 。

(3) Cr₇C₃

高硬度, $HV_{0.05}=2000 \sim 2400kg/mm^2$,若混入铁的碳化物,如 $(Cr,Fe)_7C_3$,则比纯 Cr_7C_3 硬度更高,当存在钒和其它碳化物形成元素时,其硬度还要高。涂层有好的抗腐蚀和高温抗氧化能力(达到900℃),亮银色,熔点1600~1780℃,按使用情况最佳层厚度为 $10 \pm 5\mu m$ 。

(4) Al₂O₃

很硬, $HV_{0.025}=3100kg/mm^2$,具有很高的化学稳定性及抗腐蚀能力,高温时硬度稳定性好,在900℃时 $HV_{0.025}=918kg/mm^2$ 。

必须指出,每种类型的沉积层;在一定条件下,各有其优点,也就是说,钢件上CVD涂层的最大效果,取决于基体材料的选择、工具的设计^[10]以及被加工的材料^[11]等等。如在切削碳素调质钢及灰铸铁时,Al₂O₃涂层具有很好的性能;反之,对合金调质钢的加工,采用C和N化物涂层的刀具,起码在软化退火状态下更为有利。此外,不同硬质涂层的组合,

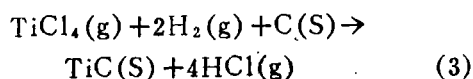
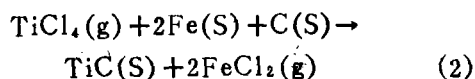
是否能进一步扩大其使用范围,有待于深入研究。

3. 工艺方法

(1) TiC, TiN和Ti(C, N)

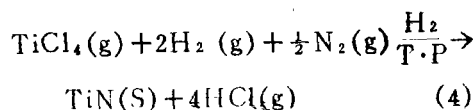
由方程式(1)得知,通过气态TiCl₄和甲烷CH₄的直接反应可得到TiC。H₂作为载气和稀释气,能够阻止CH₄过早地分解为自由碳。自由碳是有害的。它作为碳黑存在,使工件表面和TiC层的结合力大大下降,同时使涂层成分不能保证,并降低硬度。当气体混合物中TiCl₄:CH₄=1:1时,可获如化学计算上真正的TiC层,而只有在TiC层中Ti:C=1:1时,涂层才有最高硬度。工程上可应用的TiC层的反应温度应高于900℃,一般为950~1050℃;气压可在0.1~1bar范围内调节。有人认为,将压力保持在几mbar之内^[12],这可使在方程(1)中的反应朝右进行,即所需的反应温度可降低,此外,层的结合力和纯度得以提高。

如同其它CVD法一样,钢沉积TiC时,反应的初期非常重要,这时TiCl₄会和基体中的铁及碳原子进行反应:



在沉积初期,基体中的碳含量起着重要作用。它加速层的形成。为使TiC开始形成的反应最佳化,基体中的碳含量应在1%左右,至少也要0.5%。只要钢中有一定量的碳,进行沉积就不需特殊措施。一旦到达几微米层厚,碳就须通过扩散穿过TiC层,从而使沉积速度减慢,这时碳由甲烷的分解提供。通常,莱氏体铬钢的层生长速度可达1~3μm/h,碳钢为6~10μm/h^[12]。

TiN的反应过程和TiC相似,仅在反应气中以氮代替甲烷,其反应方程式如下:

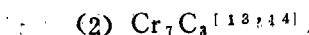


反应几乎可在普通气压(900mbar)下

进行。温度要高于700℃以上,一般为850~950℃。沉积TiN时,基体中的碳在开始阶段也起重要作用,虽然按方程(4)碳不直接参加反应,但它首先形成一由碳化物及碳氮化物组成的薄的中间层,只有形成这一层后,TiN才在其上面按(4)式进行沉积^[11]。开始阶段所需的碳仍由基体扩散到表面,基体产生一约0.5μm的脱碳区。在硬质合金中,基于同样原因,在沉积层下面的脱碳也是众所周知的,特别是在TiC沉积层处可形成脆性的η相(W₃Co₃C)。

如前所述,沉积层控制在10μm左右,再厚并无多大意义,这主要是因这一厚度已能满足抗磨损及腐蚀要求。此外,考虑到层和一般工具钢的热膨胀系数(10~13×10⁻⁶/℃)的差别,会使涂层和基体间形成高的应力,在从沉积温度冷却到室温时会导致较厚的涂层剥落,只有层厚较薄才能避免这种由于应力而引起的剥落。

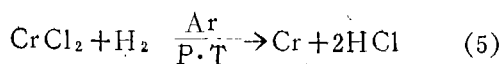
涂层的表面粗糙度不会有明显的提高,一般约0.1~0.3μm,只有碳含量少于0.4%的工具钢较显著,这是因开始沉积TiC时从钢基体上夺走了很多碳之故。若碳含量太低就要增加气相中甲烷的浓度^[8]。此外,这种涂层特别适于均匀地沉积形状复杂的工件,沉积的TiC层的均匀性高于TiN层。



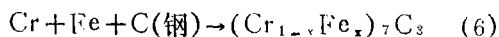
通过CVD法首先在基体表面沉积Cr,然后通过扩散过程将Cr转变为碳化铬。

在这一过程中,基体的含碳量对涂层的类型和性能有重要影响。在低碳钢中生成的扩散层具有铬钢的耐热和抗蚀能力,在高碳钢中则形成硬而耐磨的碳化铬。

在钢表面的沉积过程中,最典型的反应式如下:



沉积的Cr再和钢本身发生反应形成复合碳化物:

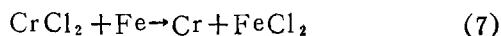


处理温度在750~1000℃之间,反应气

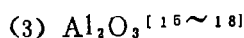
为CrCl₂或CrCl₃及Ar、H₂等。压力在20~760 Torr内对Cr的沉积速度影响不大,但在开始阶段,因通过Cr和Fe的原子交换占优势,气压调在20~100Torr为好。增加气体流速可使涂层均匀而不致使工件表面粗糙度明显增加。

通常,当基体碳含量约在0.20%以下时,才能获得一纯铬涂层,碳含量高时,碳在高温下从基体内扩散并和表层的铬形成碳化铬,最主要的相为Cr₇C₃及Cr₂₃C₆。为获得高耐磨层,应力求得到较硬的Cr₇C₃。若钢中的含碳量不足以形成Cr₇C₃,就应将少量的碳氢化合物通入反应室以补充碳源的供应。一般说来,不能生成完全纯的碳化铬,这是因为从基体中也要扩散出Fe而形成复合的(Cr_{1-x},Fe_x)₇C₃之故。其中Fe量随着与基体距离的增加而减少。

在工艺上,使用CVD法涂镀碳化铬比涂镀氮化钛难掌握,这是因为:1) CrCl₂量在反应过程中逐渐减少,控制CrCl₂的通入量比较困难;2)为使涂层均匀,必须使通入的气体处于湍流状态,以便与基体表面均匀接触,并有助于排除工件表面的HCl气体;3)CrCl₂有可能和基体发生反应:

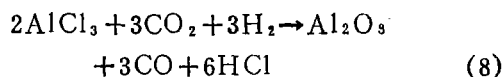


从而导致表面受损。



氧化铝使用CVD法涂镀刀具,尤其是硬质合金刀具,可能有广阔前景。氧化铝除具有良好的抗氧化性外,还有突出的热硬性。它可使刀具切削速度达到200~1000m/min,缺点是韧性差。

沉积氧化铝的源物质可用AlCl₃、CO₂和H₂,其反应按如下方程进行:



AlCl₃也可通过氯化铝发生器直接产生。该发生器串接到CVD反应室中。当H₂-HCl混合气通入AlCl₃发生器时,便与其中的铝屑在350℃温度进行反应而产生AlCl₃蒸气。

(下转第46页)

表 1

成品电线	典型值 (20AWG飞机电线)
电压额定值	600 V
温度额定值:	
镀锡铜导体	-65~150 °C
镀银或镀镍铜导体	-65~200 °C
镀银或镀镍高强度铜合金导体	-65~200 °C
抗拉强度	7500 psi (5.25kg/mm ²)
伸长率	80%
壁厚	飞机电线 0.010 in (0.254mm) 内部装置线 0.060 in (0.1524mm)
介电击穿电压	飞机电线 27 kV 内部装置线 18 kV
表面电阻	10 ⁶ MΩ-in
绝缘电阻	10 ⁵ MΩ-1000 ft
绝缘材料	
介电常数 (1kHz)	2.7
介质损耗角正切 (1kHz)	0.001
体积电阻	10 ¹⁶ Ω-cm
耐氧指数	40

改进型氟40绝缘电线已在国外飞机, 如D C-9、DC-10、波音747、波音767及F-16上获得广泛应用。预计, 若采用MIL-W-22759/34(额定温度为150°C) 和MIL-W-22759/43(额定温度为200°C) 产品代替苏 МНГ-21МФ 飞机电缆用的БТВЛ и ПТЛ-200电线(都不包括其屏蔽电线), 将可减轻电缆重量约40kg, 节省空间约60%, 整个线束外径可缩小近2/3。

推广采用辐照交联氟40绝缘电线, 对于飞机设计选材、改善现用航空电线的质量, 是很有现实意义的。

(上接第43页)

研究指出, 沉积速度随温度增加而很快地增加。从850°C起形成硬而致密的涂层, 沉积

表 2

性能	典型值 (20AWG飞机电线)		
	辐照交联 氟40绝缘 MIL-W- 22759/34	未辐照交联 氟40绝缘 MIL-W- 22759/16	聚酰亚 胺绝缘 MIL-W- 81381/12
最大外径 (in.)	0.062	0.062	0.058
最大重量 (lb/Mft)	4.9	5.36	4.8
耐动态切通性 (lb) (0.005in.半径范围, 0.20in./min走刀)	58	32	91
耐刮磨性 (周期) (0.005in.半径范围, 2in.行程, 3.0 lb负 荷) 线对线磨损 (损坏周 期) (10 ⁴)	78	31	70
1.5 lb重量	500	1	60
1.0 lb重量	700	4	90
0.5 lb重量	1500	20	200
垂直耐燃性 (每种规 范)	通过	失败	通过
耐高酸碱值 (pH > 10) 液体	通过	通过	失败
柔软性			
弯曲电线 90° 力 (in.-lb)	0.21	0.19	0.50
回弹角度 (°)	40	40	63

注: 1in.=25.4mm; 1 lb=0.4536kg;
1Mft=0.3048×10⁶m。

速度可控制在每小时零点几到20μm厚。

在多相硬质合金基体上均匀沉积Al₂O₃层是很困难的, 这是因为在各个相上形核速度不同之故。最好先涂镀一中间层, 如TiC或TiN, 然后再沉积Al₂O₃, 这就大大提高层和基体的结合力, 使其寿命成倍地增加。

和沉积Cr₇C₃一样, 用CVD法沉积Al₂O₃层, 在技术上是较困难的, 目前沉积Al₂O₃的刀片, 仅有国外少数制造商能提供。

(未完, 下期待续)