

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 90101530.X

C23G 5/00

C23C 8/02

C23C 2/02 C23C 4/02

[45]授权公告日 1997 年 6 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 1035071C

[22]申请日 90.3.20 [24]颁证日 97.3.27

[21]申请号 90101530.X

[30]优先权

[32]89.12.22[33]JP[31]333424 / 89

[73]专利权人 大同酸素株式会社

地址 日本大阪府

[72]发明人 田原正昭 友田孝一 北野惠三

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标
事务所

代理人 吴大建

审查员 周家成

权利要求书 1 页 说明书 10 页 附图页数 5 页

[54]发明名称 金属工件预处理方法

[57]摘要

本发明主要目的是在渗氮, 热喷涂或浸镀等热处理之前清洗和活化金属工件表面, 其中去除金属工件表面上的氧化和其它钝态层以及其它外来物质。这种金属工件预处理方法包括在炉中加热金属工件并在该状态下向炉中引入含氟或氟化物的气体以破坏和去除金属工件表面上粘结的外来物质和氧化层并同时形成含氟层。进行热处理如渗氮之前向炉中引入合适气体如 H₂ 使含氟层分解并去除。这样就使金属工件露出了其清洁和活化的表面。

权 利 要 求 书

1. 金属工件预处理方法, 其特征在于, 在 150°C — 600°C 的加热条件下, 将金属工件保持在含有浓度为 0.05% — 20% 的氟源成分的含氟或氟化物的气体中, 然后去除形成的含氟层以对金属工件表面进行清洗并使其活化。

2. 权利要求 1 的方法, 其特征在于, 金属工件主要由钢、铝、钛或镍制成。

3. 权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于, 含氟或氟化物的气体为选自 NF_3 、 BF_3 和 CF_4 的至少一种氟源成分在惰性气体中的稀释物。

说 明 书

金属工件预处理方法

本发明涉及金属制品或工件预处理方法，其目的是清洗并活化其表面，然后送到（1）扩散／渗透工艺，如渗硼、渗碳或渗氮，（2）形成硬质金属涂层，如采用物理气相沉积或热喷涂法，或（3）镀层，如在熔融铝或锌浴中进行热浸镀。

在进行热扩散／渗透处理，涂层处理以形成硬质陶瓷涂层，镀层处理或类似表面热处理之前，钢，铝，钛或镍等制成的金属工件一般要进行各种预处理，如清洗，去油污，酸洗和用熔融熔剂处理。因此，在渗碳或渗氮等热处理之前可在碳钢工件上选择性地用有机溶剂进行碱性去油和／或清洗。对于不锈钢工件进行渗氮等热处理，在上述预处理步骤之中加上用氢氟酸—硝酸混合物洗涤而去除表面氧化层步骤。在进行物理气相沉积（PVD）或化学气相沉积（CVD）处理而形成硬质金属涂层等热处理情况下，在某些情况下要进行这种中间处理工艺，如镀镍作为预处理步骤以提高金属工件基体与涂层之间的结合力。对于在熔融锌或铝浴中进行镀层等热处理，工件基体在去油和酸洗后还用助熔剂进行预处理以便提高表面活性，或将工件基体在高于期望的热处理温度的温度下保持一段时间后将氢气或含高浓度氢的气体引入该系统以便在形成的还原气氛中使工件基体表面还原，从而达到同一目的。这些预处理方法的主要目的是使金属工件基体表面活化以适当地促进热处理并达到最好的处理效果。但是，近年来制定的废水排放条例和氟化碳材料的使用规定以及更加恶化的操作

条件和其它因素使得难于在工业继续采用上述的大多数方法并且预处理费用又逐年提高。并且，在用熔融锌或铝进行镀层处理之前将钢工件基体保持在高温还原气氛中的预处理方法不仅要求大量昂贵的还原气体，而且还有使钢材中的有价值元素，如 Mn，Si 和 Al 选择氧化而限制了镀层效果的问题。与 Fe 和 Zn 等比较起来，要在不高于 780℃ 的温度下将这些元素完全保持在还原状态并不容易，这些元素易氧化，特别是易在约 500—600℃ 下氧化。结果是出现了上述问题，即镀层效果因氧化而降低。

如上所述，在后继适当进行热处理之前应用于金属工件基体的这些现有技术预处理方法仍有处理费用高，环境污染严重以及金属材料本身操作性能恶化等问题。目前迫切要求解决这些问题。

因此，本发明提出金属工件进行预处理以清洗并活化其表面并保证后续热处理适当地进行的方法，其中不会引起环境污染或增加预处理费用并且不会妨碍金属材料的操作性能。

为达到上述和其它目的，本发明提出金属工件预处理方法，其中包括在 150℃ 至 600℃ 的加热条件下，将金属工件保持在含有浓度为 0.05%—20% 的氟源成分的含氟或氟化物的气体中；然后去除形成的含氟层以便清洗和活化金属工件表面。

图 1 为本发明所用处理炉实施例的截面示意图。

图 2 为实例 1 中用本发明方法预处理后进行热处理（渗氮）的工件表面层部分的截面显微（放大 50 倍）示意图。

图 3 为比较例 1 中预处理后进行热处理（渗氮）的工件表面层部分的截面显微（放大 50 倍）示意图。

图 4 为实例 1 中预处理和渗氮工件螺纹凸出部分截面电子显微（放大 500 倍）示意图。

图5为本发明所用炉另一实施例截面示意图。

图6为图5中画圈部分放大示意图。

图7为本发明所用等离子体CVD炉截面示意图。

本发明发明人进行了一系列研究，试图开发出对金属工件表面进行清洗并同时进行活化的方法，结果是已发现，金属工件在炉中加热，并在高温下进行，其表面与引入该炉的含氟或含氟化物的气体接触时，形成的活化氟原子会从表面上分解并去除粘在上面的外来物质，如加工助剂，从而清洗表面，同时去除金属工件表面上的氧化层，而形成含氟层并保护表面。缺少 H_2 和 H_2O 时，这一含氟层是稳定的并在约 $300-600^{\circ}C$ 下继续覆盖和保护金属工件表面。炉内壁表面上同样形成这种含氟层并覆盖和保护该表面，从而防止炉内壁表面的腐蚀和磨损。

除用上述含氟或氟化物的气体而外，还可用氯化物气体，如 CH_3Cl （氯甲烷）和 HCl （氯化氢）。但这些氯化物会与金属工件反应而形成 $FeCl_2$ ， $CrCl_2$ 和 $CrCl_3$ 等氯化物。由于这些氯化物反应产物与相应氟化物比较起来升华性很高，如高到10万倍的蒸汽压，所以会导致所谓的缺铬（Cr）（Cr原子以 $CrCl_2$ 形态从金属工件表面层失去，从而造成铬不足，耐蚀性等性能大幅度下降），用上述易蒸发氯化物蒸发所得含氯化物气体会腐蚀炉内壁表面并增加了磨损量。因此，并不适用。

本发明去除金属工件表面上的氧化层而代之以形成氟化物层。该氟化物层覆盖并保护金属工件表面。在后续热处理在不高于 $700^{\circ}C$ 的温度下进行，本发明的这些效果特别重要。理由如下述。金属工件，如钢工件中所含Cr，Mn，Si和Al等金属元素在上述温度范围

内易氧化。由于难于创造出使这些金属元素完全保持中性或还原性的气氛，所以上述金属元素在上述温度范围内绝大部分都会氧化并在后续热处理步骤中在金属工件表面形成粒间氧化物，成为达到要求热处理的障碍。本发明金属工件每进行一项要求的热处理，其表面均得到含氟层的保护，因此，不会发生上述问题。

在进行后续热处理步骤之前，去除上述覆盖并保护金属工件表面的含氟层，例如向保持在约 $480-700^{\circ}\text{C}$ 温度下的炉中引入含 H_2 气体，如含 H_2 惰性气体或氟源气体（如 NH_3 气）和 H_2 的混合物以利用其中所含之 H_2 破坏含氟层。这样一来，就可在后续热处理步骤中形成结合力良好的硬质涂层，因为基底表面清洁并已活化。

以下详述本发明。

本发明金属工件表面用含氟或氟化物的气体预处理。

“含氟或氟化物的气体”指选自 NF_3 ， BF_3 和 CF_4

的至少一种氟源成分在惰性气体，如 N_2 中的稀释物。上述氟源化合物中， NF_3 ， BF_3 和 CF_4 常温下呈气态，

这些化合物单独或联合与惰性气体，如 N_2 混合而得用于本发明的含氟或氟化物的气体。上述氟源成分之中， NF_3 最适宜，因为安全，有活性，可控制，易于处理等。从效率角度看，含氟或氟化物的气体应含有的氟源成分，如 NF_3 的浓度为 $0.05-20\%$ （重量，下同），优选 $2-7\%$ ，更优选为 $3-5\%$ 。

本发明预处理金属工件例子可举出钢工件，铝工件，钛工件和镍

工件。钢工件包括各种钢材工件，如碳钢和不锈钢制工件。金属工件的尺寸和形状不定。因此，可为板材，带材，线材，螺丝或其它加工制品。可采用本发明的工件不仅仅是上述工件，还包括上述材料的合适合金，其中添加或不加其它少量成分的金属材料。

本发明上述金属工件按下法处理。金属工件在加热炉中加热到 $150-600^{\circ}\text{C}$ ，优选为 $300-500^{\circ}\text{C}$ 。然后在这种状态下向加热炉中引入含氟或氟化物的气体。金属工件在上述温度下保持在含氟或氟化物的气体中达约 $10-120$ 分钟，优选约 $20-90$ 分钟，更优选约 $30-60$ 分钟，从而去除金属工件表面的氧化层并代之以形成含氟层。向加热炉中引入含氢气惰性气体以使含氟层分解并去除。结果就露出清洁和活化的金属材料表面。这一系列步骤可在例如如图1所示的热处理炉1中进行。图中炉1为坑炉并在外壳2和内部容器4之间设置了加热器3，气体入口管5插入容器中。从钢瓶15和16经流量计17和阀18供气。容器内部用马达7驱动的风扇8搅拌。将放在线网容器11上的工件10送入炉1。炉中装有排气管6，排气真空泵13和有害物质清除器14。

在该热处理炉1中，按以下所述进行预处理。如图1所示送入炉1的金属工件用加热器3加热到预处理温度。从钢瓶15中向炉1引入含氟或含氟化物的气体，如由 NF_3 和 N_2 构成的混合气，从而去除金属工件10表面上粘结的加工助剂等并同时去除金属工件10上可能出现的氧化层而代之以形成含氟层。结果是使金属工件10表面被含氟层覆盖并得到保护。金属工件10在炉1中这样预处理之后，炉1中的含氟或氟化物的气体通过排气管6内形成真空而被排除。金属工件10然后用加热器3加热到 $480-700^{\circ}\text{C}$ 的高温。在该状

态下，从钢瓶 16 中向炉内吹入由 N_2 和 H_2 构成的混合气，从而去除含氟层。结果是金属工件 10 露出清洁而具有活性的表面。该表面在后续热处理步骤之中进行各种处理工艺。在这种情况下，就可在金属工件 10 表面上深入并均匀地进行适当的热处理，如扩散/渗透处理。因为表面已得到清洗和活化。在硬质陶瓷涂层或镀层情况下，可形成均匀并紧密粘合的涂层或金属沉积层。去除含氟层和适当热处理同时进行。

在后续进行渗氮热处理时，可从金属工件 10 表面向内深入而均匀地形成含有 CrN ， Fe_2N ， Fe_3N 和 Fe_4N 等氮化物的极硬复合层（渗氮层）。而在其下面还有硬质 N 原子扩散层。这种渗氮方式极其有效。但如上所述，后续热处理并不仅限于这种渗氮。例如可有效地进行渗碳氮，物理气相沉积（PVD）和化学气相沉积（CVD）等处理工艺，这在 $700^\circ C$ 或以下进行。在这些情况之下，形成含氟层的预处理优选应不在进行适当热处理的同一炉中进行。可按本发明进行后续热处理的其它例子包括用熔融锌或铝进行镀层处理。尽管这些处理一般包括复杂的工序，即碱性去油，酸洗，助熔剂处理和熔融铝或锌中浸镀，但采用本发明预处理方法时，可大大简化从碱性去油至助熔剂处理的预处理阶段。结果是缩短了整个工艺流程并降低生产成本。而且，特别是在高 Si 钢材制成的镀层工件中，本发明方法可带来有利影响，即形成结合力很强的金属沉积层。

如上所述，本发明方法包括将金属工件置于含氟或氟化物的气体中的加热状态下以使由含氟或氟化物的气体提供的活化氟原子作用于金属工件表面上，破坏并去除加工助剂和粘在表面上的其它外来物质以达到清洗表面，同时去除表面氧化层而代之以形成含氟层。该含氟

层作为金属工件表面的保护性涂层。在后续热处理步骤之前或之中可用含 H_2 气体分解并去除该含氟层，从而露出清洁并活化的金属工件表面。尽管从预处理到热处理要求有一段时间，但本发明方法中并不会出现不利现象，即在预处理金属工件表面上不含形成新的氧化层。这是因为从金属工件表面去除氧化层之后形成的含氟层覆盖并保护了表面。因此，在本发明中，金属工件表面的氧化层转化成了含氟层，这易于分解和去除，所以说金属工件表面可达到清洁而活化的状态。这是本发明的突出优点。

实例 1

预处理

SUS 305 自攻螺钉（样品）成形后用三氯乙烯蒸汽清洗。然后送入如图 1 的炉 1 中加热到 $350^\circ C$ 。在该状态下，由 $7.0\% NF_3$ 和 $93.0\% N_2$ 构成的含氟化物气体引入炉 1 将其在 $350^\circ C$ 保持 20 分钟。之后取出一部分上述样品，测定其表面结构。确定在整个表面上形成了含氟层。

热处理

炉 1 中剩下的样品加热到 $550^\circ C$ ，在 $N_2 + 90\% H_2$ 气中保持 30 分钟后向炉 1 中引入由 $50\% NH_3$ ， $10\% CO_2$ 和 $40\% N_2$ 构成的气体而进行 5 小时的渗氮处理。在该处理工艺之中，含氟层分解并去除，同时形成渗氮层。该渗氮样品用空气冷却后从炉中取出。

样品表面形成了均匀渗氮层。

比较例 1

同于实例 1 的自攻螺钉样品用三氯乙烯蒸汽清洗后浸入氢氟酸—

硝酸混合物中预处理30分钟，之后送入实例1所用同一炉1中在由50% NH_3 和50% $\text{RX}(\text{H}_2, \text{CO})$ 构成的混合气中进行5小时渗氮处理。

比较实例1和比较例1所得样品渗氮层的状态和硬度分布。结果列于下表。实例1和比较例1所得样品表面附近的截面显微图（放大50倍）分别示于图2和图3之中。实例1所得样品的螺丝截面电子显微图（放大500倍）示于图4中。图2—4中，字母A表示基体金属，B表示渗氮层。

表

	实例1	比较例1
渗氮层状态	整个表面形成厚度均匀的渗氮层	许多地方没有形成渗氮层，即使形成了，也仅在螺丝头部
硬度		
渗氮层B表面硬度(HV)	1150—1200	310—320
内部(基体金属)A硬度(HV)	270—290	270—290

实例2

预处理

用低碳钢带片（含Si 1.5%，含Mn 0.5%）作样品。碱性

去油清洗样品后，再用水洗涤后送进图5所示的炉。图5中，包括绝热壁的炉体20四周设有加热装置21，埋入炉体20之中。关闭炉体20底部的滑门22可在所示平面上左右滑动。炉体20顶部装有气体入口管23，这可将气体引入装有待处理样品24的炉体20。锌坑炉25设在炉体20下面，用滑门22作为其间的隔板。如图6所示，锌坑炉25具有感应线圈26，埋入园周壁中，炉中有450℃锌浴。将该炉中送入的样品加热到300℃后在该温度下于引入炉中的由1% NF₃和99% N₂构成的混合气中保持30分钟而进行预处理。样品然后加热到500℃并在引入炉中的混合气（75% N₂+25% H₂）中保持10分钟，以便去除预处理时形成的含氟层。

热处理

将滑门22打开，样品转入锌坑炉进行镀锌。样品从炉中取出后向其吹N₂气。样品冷却并干燥即得要求的镀锌样品。

比较例2

同于实例2的低碳钢带片进行碱性去油，酸洗和水洗之后送入图5所示炉中并加热到700℃。在该状态下，由25% N₂和75% H₂构成的混合气吹入炉中，时间为20分钟。然后将滑门22打开，样品转入锌坑炉，锌坑炉设于炉20之下，在坑炉中同于实例2条件进行镀锌，然后向样品吹N₂气，冷却和干燥。

所得两种钢样品进行锌金属沉积层结合力试验，其中进行弯曲试验，然后观察弯曲部分。700℃加热的比较例2的样品上金属沉积层的结合力在许多地方严重不足。相反，实例2的样品就没有这种现象。实例2和比较例2样品还用光学显微镜，X射线显微分析仪

（EPMA）和离子显微分析仪（IMA）进行表面分析。观察到比

较例 2 样品中选择性氧化成 Si_mO_n 和 Mn_mO_n ，而实例 2 的样品中就没有这种现象。

实例 3

预处理

S K H 5 1 立铣刀用作样品，去油，干燥，氟化碳清洗后送入图 1 所示炉中。炉用真空泵抽真空至 $10^{-2} - 10^{-3}$ 托，而同时升高炉内部温度。然后保护 280°C 的温度和 $150 - 200$ 托的压力。在该状态下，向炉中引入由 $20\% \text{NF}_3$ 和 $80\% \text{N}_2$ 组成的混合气。样品在该状态下于混合气中保持 30 分钟，然后将炉冷却并取出样品。

热处理

将所得样品送入图 7 所示低温等离子体 C V D 炉中于 480°C 加热条件下进行 60 分钟的 TiN 涂层。图 7 中，参考号 30 为样品，31 代表泵，32 代表温度计，而 33 代表电源。

所得样品上的 TiN 涂层厚 3 Mm 。该涂层在刮痕硬度试验器上测得的结合力比用常规预处理技术通过 C V D 达到的结合力高 30% 。立铣刀样品的耐久性至少要比未涂层样品高 5 倍。

说明书附图

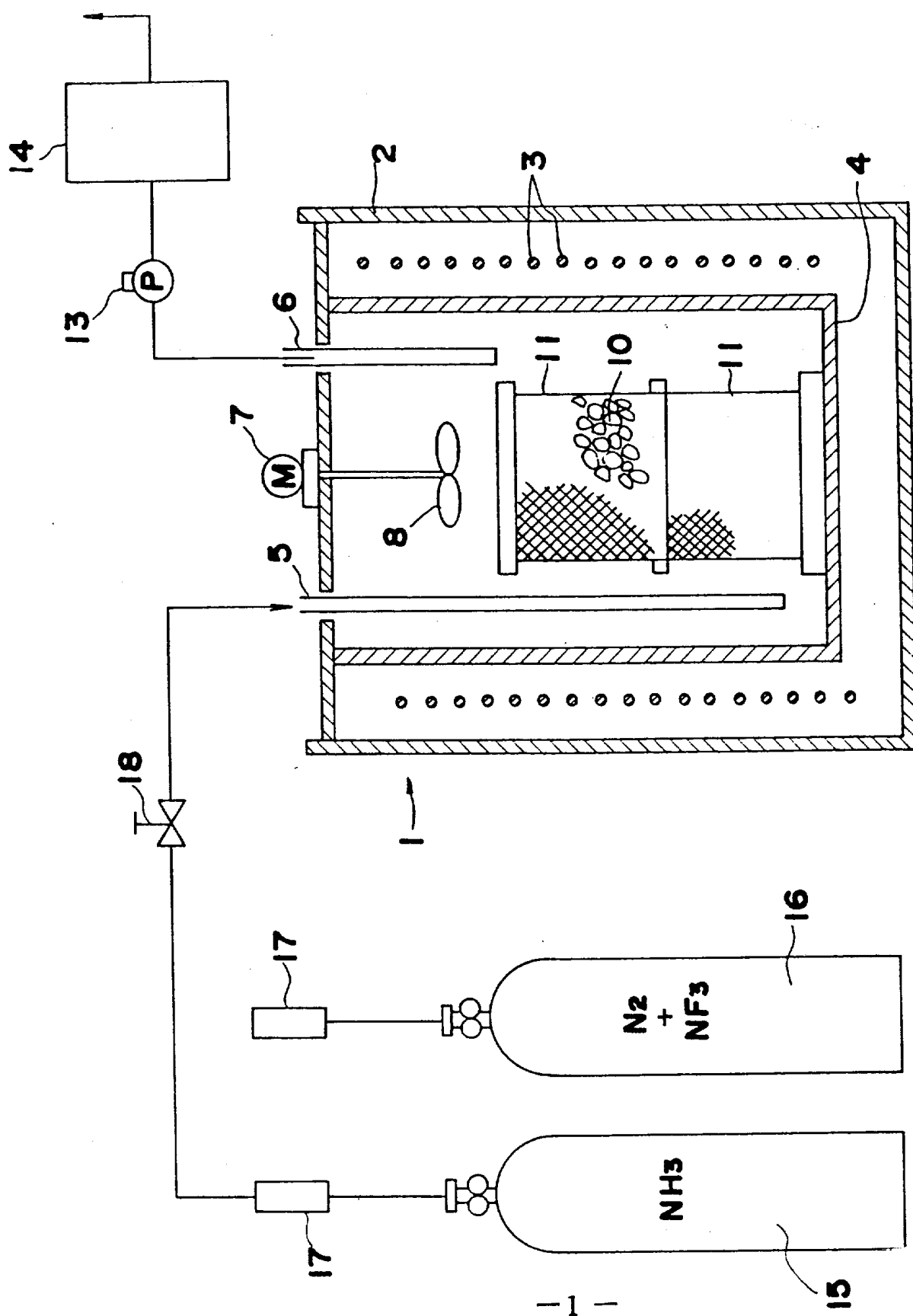


图 1

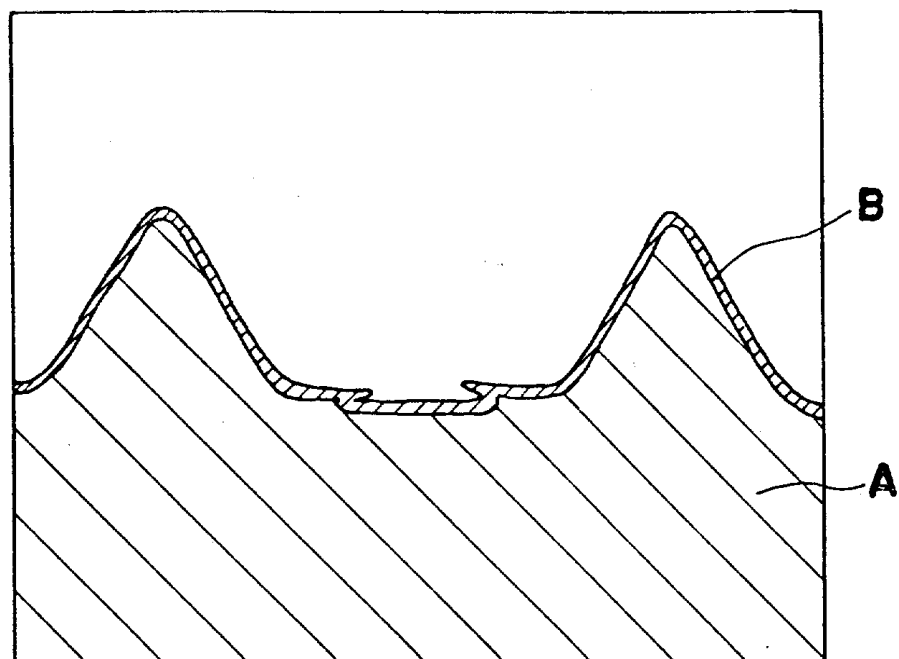


图 2

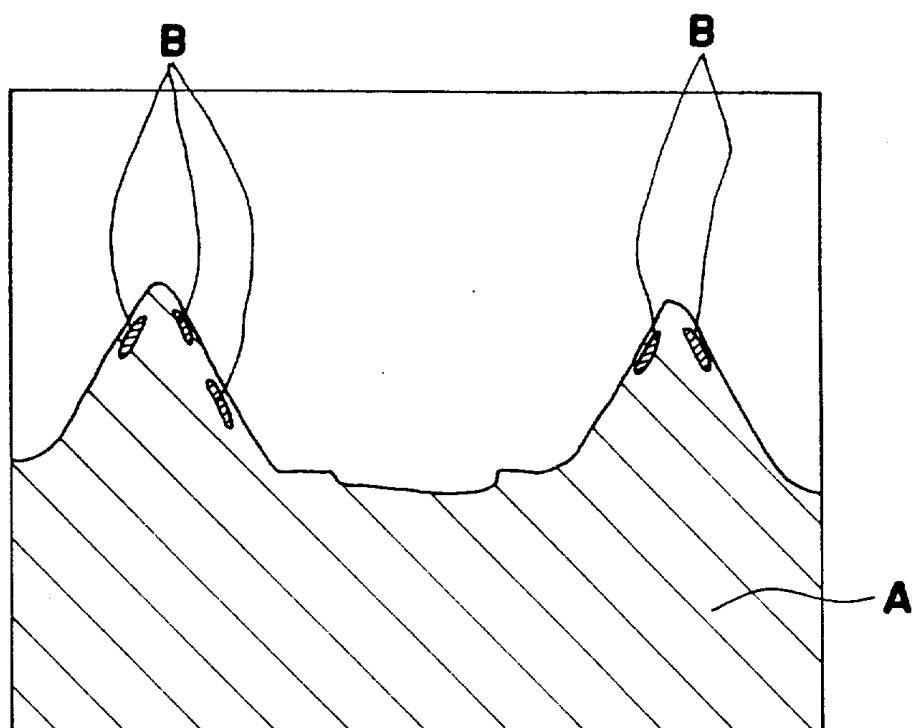


图 3

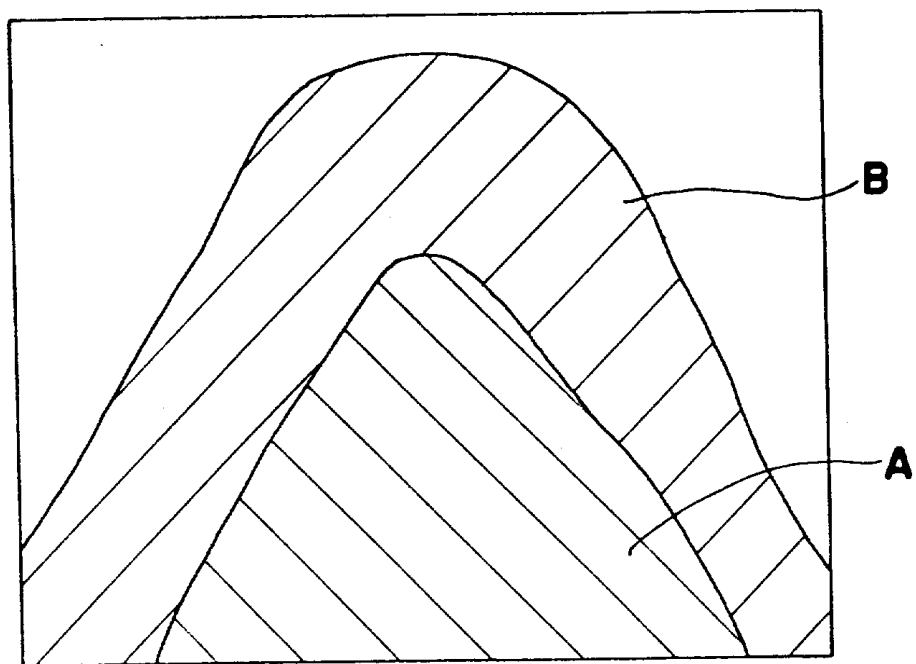


图 4

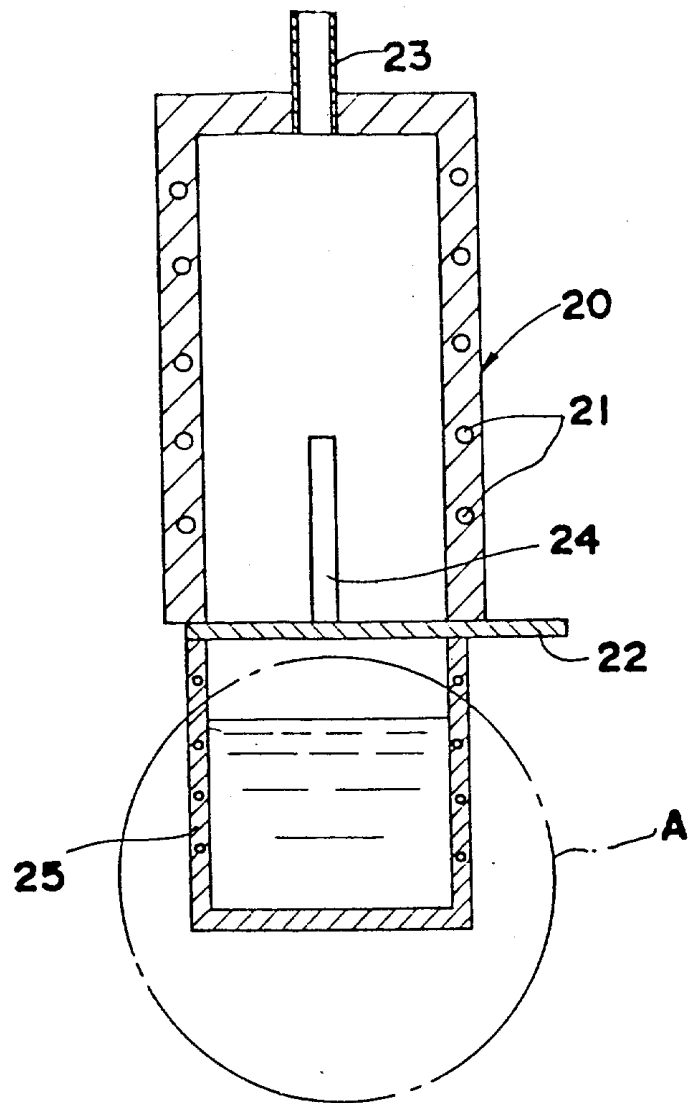


图 5

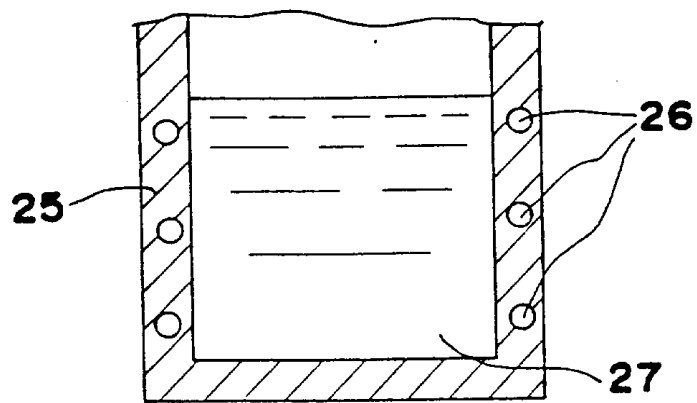


图 6

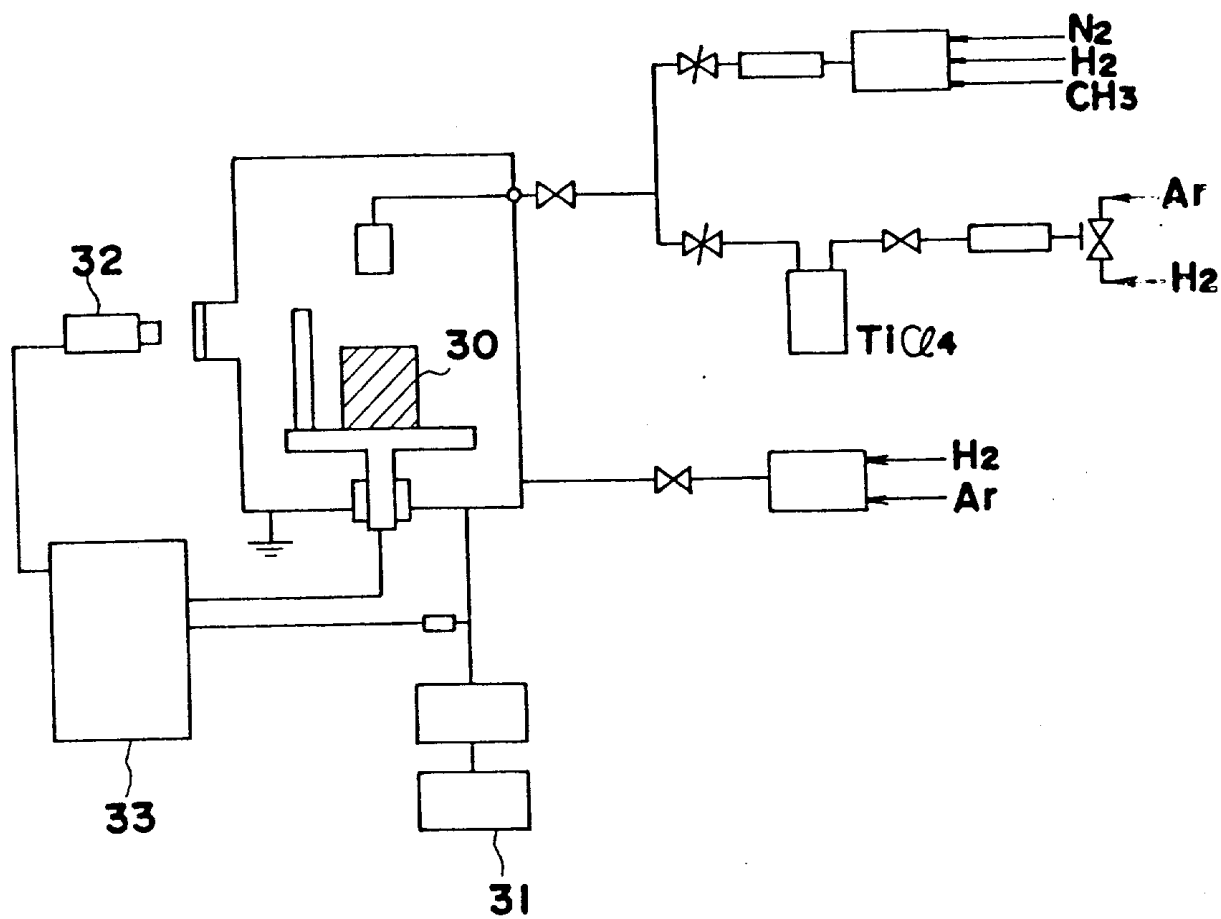


图 7