

技术开发·

金刚石涂层硬质合金的研究动态[†]()

刘 沙¹, 易丹青¹, 余志明¹, 卢 斌¹, 王 斌¹, 李泳侠², 邹 丹²

(1. 中南工业大学材料系, 湖南 长沙 410083; 2. 湖南银洲有色高技术有限公司, 湖南 长沙 410083)

摘 要: 介绍了金刚石低压气相沉积薄膜的组织结构与性能、应用前景和市场分析预测, 以及金刚石低压气相沉积基本原理和工艺方法; 并着重介绍了近年来国外有关低压气相沉积金刚石涂层硬质合金方面的研究动态。

关键词: 金刚石薄膜; 涂层; 硬质合金; 组织结构与性能; 应用和市场

中图分类号: TF125.34

文献标识码: A

文章编号: 1004-0536(2000)02-0053-05

前 言

金刚石低压气相沉积法于 70 年代由前苏联科学物理化学研究所的 Der. JAGIN 等研究成功之后, 80 年代中期在全球范围内掀起了研究高潮。迄今为止, 已开发成功的金刚石低压气相沉积方法多达十几种, 金刚石低压气相沉积薄膜具有优异性能, 是当前超硬材料中最具“品质优值”(Figure of Merit)的竞争材料之一。金刚石低压气相沉积薄膜

在机械、电子、建筑、地质、矿山、光学、声学、半导体及军工国防等领域有着广泛的市场需求前景。其中, 金刚石涂层硬质合金的市场需求量尤为可观。目前, 我国在此方面的研究还比较落后。因此, 金刚石涂层硬质合金的研究有着极其重要的意义。

1 金刚石低压气相沉积薄膜的组织结构与性能

在晶体结构上, 低压气相沉积法制得的

收稿日期: 1999-11-30

作者简介: 刘 沙(1961-), 男, 湖南长沙人, 中南工业大学材料系副教授, 在读博士, 主要从事难熔金属及硬质合金材料研究。

[†] 本研究经费由湖南银洲有色高技术有限公司提供赞助。

Review for Development of Multiple-Boride Base Cerments

YANG Xuan-zeng¹, FAN Xi-dong²

(1. P/M Plant of Central South University of Technology, Changsha 410083, China;

2. Nanchang Cemented carbide Plant, Nanchang, 330013, China)

Abstract: The history of development, manufacturing process, structure, properties and application of the multiple-boride base cermet are reviewed.

Key words: boride; cermet; molybdenum

金刚石与高温高压 (HTHP) 法制得的金刚石没有什么不同,既有立方点阵晶系,也有六方点阵晶系。但是,通过严格控制气相成分和低压气相沉积工艺,可获得不同大小 ($1 \sim 10 \mu\text{m}$) 和形状 (片、球、多边形) 的金刚石薄膜组织 (见图 1)^[1];也可获得具有明显方向性的金刚石薄膜组织。典型的具有明显方向性的金刚石薄膜组织,如图 2 所示。实验和理

膜与基体的粘结性能,提高涂层刀具的切削性能^[5]。

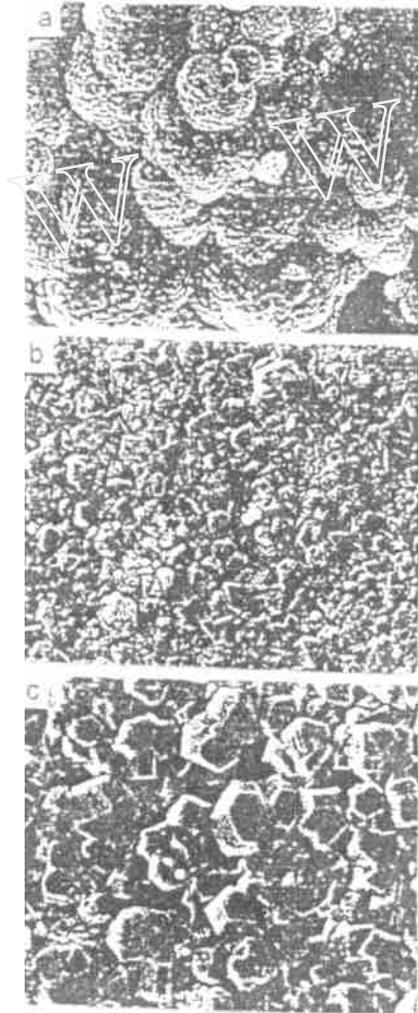


图 1 不同晶粒大小和形状的金剛石薄膜组织 $\times 1\ 000$

论研究都证明,金刚石薄膜组织最易在 $\{111\}$ 和 $\{001\}$ 面上形成^[2~4]。而这种控制定向组织的生长和大小形状的方式,有利于改善薄



图 2 典型的金剛石薄膜组织 $\times 5\ 000$
a——在 $\{001\}$ 面; b——在 $\{111\}$ 面

与金刚石单晶 (PCD) 和金刚石复合材料 (PDC) 相比,金刚石低压气相沉积薄膜在资源、生产工艺、成本及尺寸形状等方面都具有相当的优势,而其性能也可与 PCD 金刚石和 PDC 金刚石相媲美。文献^[6]介绍了金刚石低压气相沉积薄膜的性能,详见表 1 和表 2。与 PCD 金刚石相比,金刚石低压气相沉积薄膜的结构虽然也是多晶体,但是它与 HTHP 法制得的 PCD 金刚石在含量上有很大差别。前者的纯度为 99.8%,而后者的纯度仅为 80%~90%,这是导致两者性能差别的重要原因之一。另外,金刚石低压气相沉积薄膜还有如下特点:

- (1) 不导电。在切割和焊接时,须采用激光切割和扩散焊接技术。
- (2) 耐磨性比 PCD 金刚石高 10 多倍。
- (3) 热导率比 PCD 金刚石高得多,耐热

表 1 金刚石薄膜和类金刚石薄膜的性质与金刚石的比较

材料性质	显微硬度 MPa	电阻率 .cm	热导率 W. (m. K) ⁻¹	折射率	密度 g. cm ⁻³	摩擦 因素	化学 稳定性	可见光和 红外光透明	粘合性	表面 情况
金刚石薄膜	80 000 ~ 100 000	10 ¹⁰ ~ 10 ¹⁵	2 000	2.3 ~ 2.4	3.2 ~ 3.4	—	高	高	低	粗糙
类金刚石薄膜	30 000 ~ 50 000	10 ⁷	700	2.4	2.4	< 0.1	高	高	高	光滑
金刚石	100 000	10 ¹³ ~ 10 ¹⁶	—	2.4	3.5	0.1	高	高	—	—

表 2 金刚石薄膜与金刚石及硬质合金的性能比较

材料性质	硬度 HV	抗弯强度 MPa	热导率 W. (m. K) ⁻¹	耐热性 (真空中)
金刚石薄膜	12 000	2 000	1 000 ~ 2 000	1 500 下石墨化
金刚石	8 000 ~ 12 000	1 000 ~ 2 000	200 ~ 500	700 下石墨化
YG6	1 800	1 700	110	800 下软化

性也比 PCD 金刚石好。

(4) 由于无金属杂质且纯度高,其化学惰性比 PCD 金刚石好。

(5) 由于生产方法和工艺的不同,其产品形状限制也较小,且成本较低。

低压气相沉积金刚石薄膜的上述性能和特点充分表明,低压气相沉积金刚石薄膜材料具有独特的优异性能,是当前超硬材料中最具“品质优值”的竞争材料之一。

2 金刚石薄膜的应用前景和 market 分析

由于低压气相沉积金刚石薄膜材料具有独特的优异性能,其应用几乎涉及工业的各个领域,如机械、电子、建筑、地质、矿山、光学、声学、半导体及军工国防等,低压气相沉积金刚石薄膜广泛的应用领域,意味着其具有广阔的市场需求前景。目前,低压气相沉积金刚石薄膜已进入市场和商业化的产品,

有刀具及耐磨零件、太阳镜涂层、红外窗口、热沉、电子基片、生体功能部件和 X 射线窗口等。International Resource Inc 对金刚石薄膜的应用领域和份额,以及市场需求量的预测分析^[7]分别如表 3 和图 3 所示。从表 3 和图 3 可以看出,无论是应用领域所占份额还是市场需求量,低压气相沉积金刚石涂层工具产品都具有举足轻重的地位。

3 金刚石低压气相沉积原理及工艺方法

3.1 原理

由于金刚石低压气相沉积薄膜的结构仍是多晶体,故其薄膜沉积包括成核与生长两个过程。Deryagum 等根据化学和动力学实验数据,提出了成核理论^[8,9],Langmuir 提出了吸附-解吸动力学及平衡原理为基础的金
刚石薄膜生长的动力学理论。在 C- H- O 三元相图中(见图4),所有的低压气相沉积金

表 3 1995 年全球金刚石薄膜的应用领域及市场需求所占份额

应用领域	光学	声学	医学	电子	工具	磨料	军事半导体	军事光学
份额/ %	5.6	4.0	2.6	10.0	59.9	5.2	0.4	12.4

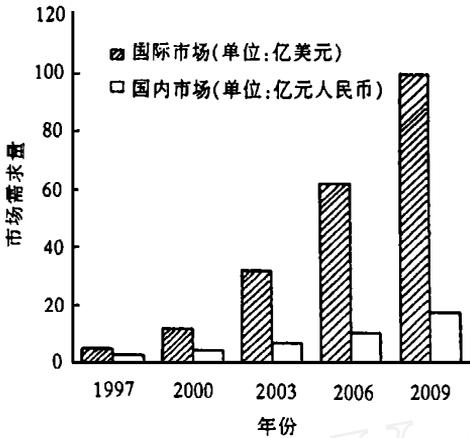


图 3 国内外金刚石薄膜市场需求量增长趋势图

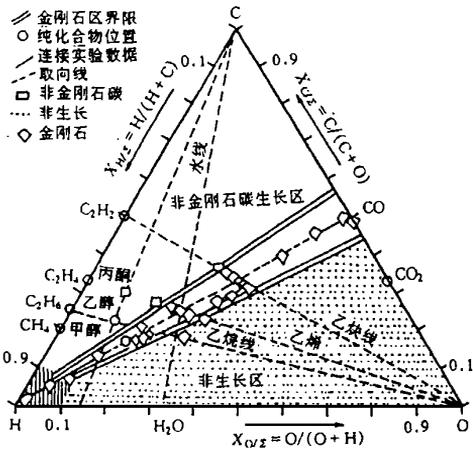
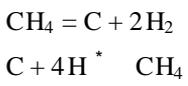
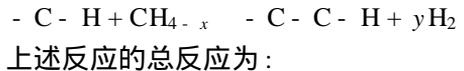


图 4 C-H-O 三元相图

金刚石方法都是在石墨稳定区内进行的,金刚石是亚稳定的,在这个区域既可沉积出金刚石也可沉积出石墨。沉积过程中同时进行着两个反应^[10]:一个是分解反应,即正常的热解 C-H 化合物反应;另一个是氢原子的刻蚀反应,该反应防止形成除金刚石以外的所有固态碳。在高温的作用下,这些反应可表示为:



由于基体表面的吸附,亚临界尺寸的 C 原子聚集在表面,当碳的浓度增加到一定时,在 H 的激活作用下,使得 sp^3 的 C(金刚石)比 sp^2 的 C(石墨)更稳定,并成为稳定的晶核。晶核的生长分为两个过程,首先晶核生长为孤立的晶体,然后再生长连结成较大的岛,最终形成连续膜覆盖基体表面。

影响金刚石成核与生长的因素主要包括:低压气相沉积工艺、气体品种、基体性质和添加剂等。

3.2 工艺方法

目前已应用的低压气相沉积金刚石方法有离子束法、热解化学气相沉积法、等离子化学气相沉积法、化学传输反应法等四类^[10]:

3.2.1 离子束法

该法为通过电弧放电与溅射技术,产生带正电荷的碳离子流,经过聚集,加速以及与基体表面碰撞等一系列步骤产生金刚石的方法。

该方法包括离子束溅射法 (IBD)、双离子束法 (DIBS) 以及离子镀膜法 (Ion-plated) 等。图 5 为离子束溅射法 (IBD) 的示意图。

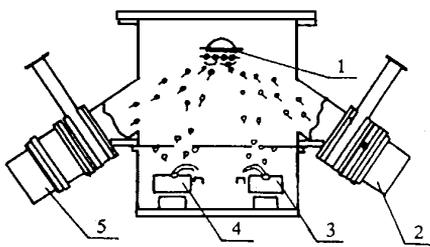


图 5 离子束溅射法系统示意图

1—基底架;2—低能离子源;3—带有电子束 A 的蒸发器;4—带有电子束 B 的蒸发器;5—高能离子源

3.2.2 热解化学气相沉积法

该法为将含碳化合物气体(加热或不加

热)引入加热的基体表面,在气-固界面发生离解反应,产生 C 原子后生长出金刚石的方法。主要有热丝法(HFCVD),激光诱导法(Laser ablation CVD-LCVD),电子促进法(EACVD)和火焰法(CFD)等。图 6 为热丝法系统示意图。

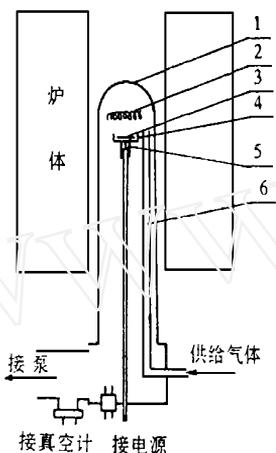


图 6 热丝法系统示意图

1——二氧化硅罩;2——钨丝;3——基底;4——二氧化硅容器;5——热电偶;6——氧化铝棒

3.2.3 等离子化学气相沉积法

该法为通过电极放电产生高能电子使气体电离成为等离子体,或者将高频微波导入含碳化合物气体,产生高频高能等离子体,由其中的活性 C 原子或含碳基团在固体表面沉积出金刚石的方法。

具体而言,该方法包括微波等离子体法(MPCVD),射频等离子体法(RFPCVD),直流等离子体法(DCPCVD,DCPI,CVD)以及电弧放电等离子体法(ADPCVD,ADPJVD)等。其中微波等离子体法(MPCVD)的系统示意图,如图 7 所示。

3.2.4 化学传输反应法(CTR)

该法是将石墨密封于容器之中并加热,用氢原子剥蚀石墨,经过气态的碳氢活性基

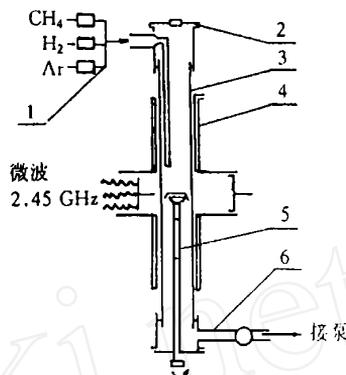


图 7 微波等离子体法系统示意图

1——流量控制系统;2——光学窗口;3——二氧化硅管;4——微波发生器;5——试样支架;6——压力控制系统

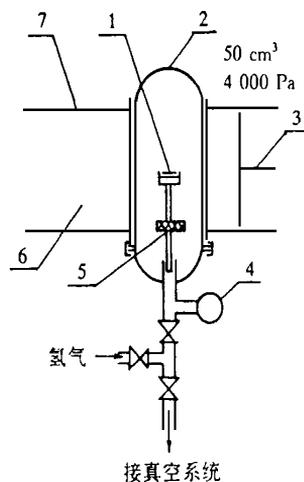


图 8 化学传输反应法系统示意图

1——基底;2——石英管;3——柱塞;4——压力计;5——碳材料(18 mm ×4 mm);6——微波装置;7——波导

团转移到较低温度的基体表面生长出金刚石的方法。有关系统如图 8 所示。

在上述方法中,实际用于硬质合金低压气相沉积金刚石的主要有热丝法(HFCVD)、电子促进法(EACVD)、火焰法(CFD)、微波等离子体法(MPCVD)以及直流等离子体法(DCPCVD,DCPI,CVD)等。(未完待续)