

文章编号: 0258-7025(2004)10-1203-04

激光诱导等离子体在金刚石表面 沉积金属薄膜

罗 飞, 龙 华, 胡少六, 江 超, 李 波, 王又青*

(华中科技大学激光技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘要 介绍了一种利用脉冲准分子激光轰击钛(或镍)靶诱导等离子体从而在金刚石颗粒表面沉积 Ti, Ni 等金属保护层的新方法。使用抗压强度测定仪测定并比较了金刚石颗粒表面镀敷金属层前后的抗压强度值, 使用金相显微镜观察了金刚石镀膜前后的表面微观状态, 并利用 X 射线衍射仪(XRD)测定了沉积在金刚石颗粒表面金属层的组份。结果表明, 利用脉冲准分子激光在金刚石颗粒表面镀 Ti 后其抗压强度显著增加, 而且由于脉冲准分子激光轰击金属靶材后诱导的等离子体能量较高, 即使在非高温工作情况下也可在金刚石表面生成 TiC 膜, 这大大提高了金属膜层与金刚石颗粒之间的结合紧密度, 这种 TiC 膜层的形成对于延长金刚石锯片的使用寿命具有重大意义。

关键词 薄膜物理学; Ti 金属薄膜; 脉冲激光; 金刚石颗粒

中图分类号 O 484 **文献标识码** A

Preparation of Metallic Coating on Surface of Diamond Particles by Pulsed Laser Deposition

LUO Fei, LONG Hua, HU Shao-liu, JIANG Chao, LI Bo, WANG You-qing

(State Key Laboratory of Laser Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan, Hubei 430074, China)

Abstract A new technique is introduced to prepare Ti or Ni coatings on diamond particle surfaces as metallic protection layers by the pulsed excimer laser deposition. Compressive strength and the surface form and structure of the uncoated and coated diamond particles are measured and analyzed by a compressive strength meter and a metallograph, respectively. Specific ingredients of the coated metallic films on the diamond particles are determined by X-ray diffractometer (XRD) as well. The test results show the compressive strength of the Ti-coated diamond particles increases greatly. Furthermore, because the energy of the plasma produced by using the pulsed excimer laser to ablate a metallic target is much higher, TiC film can be formed on the diamond particle even if the ambient temperature is not very high, which can enhance the interface bond strength between the diamond particles and the Ti films. The formation of this type of TiC film is very helpful to prolong the lifetime of diamond saws.

Key words thin-film physics; Ti thin film; pulsed laser; diamond particles

随着金刚石刀具在现代机械加工、建筑装饰等行业的广泛应用,人们对刀具的使用效能和使用寿命提出了越来越高的要求。目前使用的金刚石刀具是以金属、陶瓷或树脂作为基体将金刚石细粒结合在一起而制成的。以共价键结合的金刚石与金属、

陶瓷结合剂之间界面能很高,致使金刚石磨料与这些结合剂的粘结能力较差,有些刀具中的金刚石颗粒甚至只是机械地镶嵌在结合剂里面^[1],这样的刀具在使用过程中金刚石颗粒容易脱落流失,缩短了金刚石刀具的使用寿命。多年来大量科学研究和工

收稿日期: 2003-05-15; **收到修改稿日期:** 2003-07-09

基金项目: 湖北省自然科学基金(编号: 20000782)资助项目。

作者简介: 罗 飞(1979—),男,湖北省公安县人,华中科技大学激光技术国家重点实验室硕士研究生,主要从事脉冲激光沉积薄膜方面的研究。E-mail: robinref@163.com

* 通信联系人。E-mail: YQWang@hust.edu.cn

业化应用的结果表明,在金刚石表面镀覆亲和性的金属如 Ti, Mo, V, W, Cr 可以有效地提高刀具的效能。这些亲和性金属镀层通过化学键合与金刚石之间强力键合,而金属镀层又与结合剂产生钎焊结合,从而达到金刚石与结合剂产生冶金结合,结合强度大大提高。

目前金刚石表面镀覆方法基本可分为以下几种:1) 化学镀和电镀,该法不能用于镀覆强碳化物形成元素的金属如 Ti, Mo, W 等,而 Ti 又是目前最普遍应用的镀层,故这种方法的应用是十分有限的。2) 真空镀覆,这又可分为物理气相沉积(PVD)、化学气相沉积(CVD)和粉末覆盖烧结。PVD 法用于颗粒状磨料表面镀钛存在单次镀覆量低、镀后无碳化物形成、结合强度低的问题。CVD 反应温度过高,达 900~1200℃,损伤金刚石。粉末覆盖烧结法反应温度高于 850℃,同样会使金刚石受到严重热损伤。针对以上各种方法的固有缺陷,本文提出了利用脉冲准分子激光轰击钛(或钼、钨)靶诱导出等离子体从而在金刚石表面沉积钛、钼、钨等薄膜层的新方法。

1 实验方法

采用粒度为 50/60 目的人造金刚石磨料为实验材料。实验前将金刚石放在 1:2 稀释后的 HF 酸中煮沸,然后用蒸馏水 3 次清洗,再经过 70℃ 烘干处理备用。为了使激光束在靶材上诱导出来的等离子体均匀地覆盖在金刚石颗粒的表面,自行设计了一套溅射装置。沉积工艺是以 99.99% 的 Ti 和 Ni 为靶材,真空镀膜机真空室的气压为 1×10^{-2} Pa,准分子激光器入射到靶材表面上的功率密度为 2×10^8 W/cm²。实验装置如图 1 所示。

从准分子激光器出射的激光束经过光学系统后聚焦在靶材表面形成一个很小的光点,这样得到的功率密度足够大,能够从靶材表面诱导出等离子体高速轰击金刚石颗粒,从而在颗粒表面形成一层均匀的金属膜^[2]。

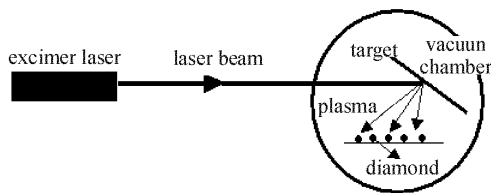


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Structure of experiment system

2 实验结果与分析

分别以 Ti 和 Ni 两种材料作为靶材在金刚石颗粒上沉积形成金属膜。实验观察发现镀敷金属膜的金刚石颗粒的颜色与镀前发生了很明显的变化,说明有大量的 Ti 或者 Ni 沉积在颗粒表面。

分别随机抽取了 20 粒镀 Ti 金刚石和未镀敷的金刚石,用 JDY-1 型单颗粒抗压强度测定仪测得金刚石镀敷金属膜前后的抗压平均值如表 1 所示。

表 1 金刚石镀敷金属膜前后抗压平均值对比

Table 1 Compressive strength of diamonds

Diamond type	Compressive strength /N
Diamond uncoated	67
Diamond coated with Ti	93

通过金刚石镀敷金属层前后抗压强度值的对比可以看出镀 Ti 后的金刚石颗粒抗压能力明显提高。单颗金刚石抗压强度的提高使得制成的金刚石刀具磨削能力显著增强,刀具的使用寿命大大延长。

通过金相显微镜观察金刚石颗粒表面形态可以发现,人工合成的金刚石各个面上几乎都存在形态不同的缺陷和花纹,如图 2(a),(b)所示。这些缺陷的存在使得将金刚石与结合剂掺合后压制刀具时结合剂不能够牢固把持金刚石,这是造成刀具中的金刚石颗粒容易脱落的原因之一。本实验中采用高能量密度的激光束轰击金属靶材,诱导出的等离子体

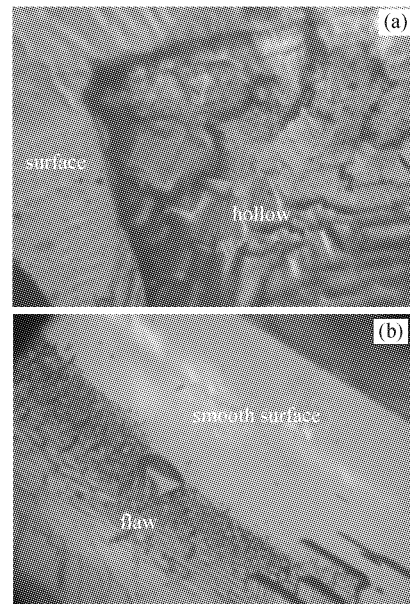


图 2 镀前金刚石颗粒表面缺陷(a)和表面裂纹(b)

Fig. 2 Surface defect (a) and surface crack (b) of uncoated diamonds

高速溅射到金刚石颗粒上,金属原子紧密地填补了其表面的裂缝,弥补了这些缺陷。随着激光束入射功率的加大和镀敷时间的延长,这种缺陷被弥补得就越完整,金刚石颗粒的抗压强度就越大。

以前报道过的一些在金刚石颗粒表面镀敷金属层方法如磁控溅射、化学镀和电镀等虽然也可以在一定程度上弥补颗粒表面的裂痕和缺陷,但是由于通过这些方法金属原子和金刚石相结合的“激烈”程度比较缓和,金属原子渗入颗粒表面或者与金刚石直接发生化学反应生成的金属碳化物十分有限,因此这些方法对于提高金刚石抗压强度不是特别明显。而高能量密度的激光在靶材表面诱导出的由大量的金属粒子构成的等离子体高速轰击金刚石表面,不仅有效地紧密填补颗粒表面的缝隙,而且等离子体中大量的带电粒子很容易与金刚石颗粒表面的 C 原子发生化学反应生成金属碳化物,而这些碳化物和镀敷的金属如 Ti 本身也具有很高的抗压强度。所有这些因素结合起来就使得通过激光诱导等离子体方法沉积金属层的金刚石颗粒的抗压强度显著增加。

图 3(a),(b)所示分别为镀敷了 Ni 和 Ti 金属层的金刚石颗粒表面形态。通过与图 2(b)所示的镀前金刚石表面状况的对比可以清楚地观察到颗粒表面附着的 Ni 和 Ti 金属层。等离子体溅射到的金刚石颗粒表面形成一层金属膜,晶相显微镜下观察到的镀层分别呈现深灰色(Ni)和金黄色(Ti)。金属层在金刚石表面并不是以均匀连续薄膜形式存

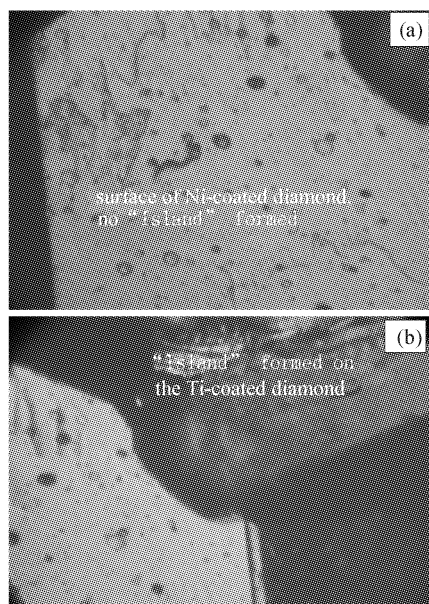


图 3 镀 Ni(a)和 Ti(b)金刚石颗粒表面状况

Fig. 3 Surface morphology of Ni-coated diamonds (a) and Ti-coated diamonds (b)

在,从图 3(a),(b)中可以明显地看出颗粒表面上都有一些突起,这些突起的小岛是在等离子体轰击颗粒的过程中,金属靶材原子在颗粒表面某处重复堆积而形成的。这些小岛均匀地分布在颗粒表面,在制造金刚石刀具时,具有小突起的金刚石颗粒比一般光滑表面金刚石更能够增加结合剂(树脂、陶瓷、金属)对金刚石的把持力。另外由于金属层几乎把金刚石颗粒完全包裹住,将金刚石和空气中的氧隔离开,避免刀具在磨削过程中因高热引起的化学反应而损伤金刚石。另外 Ti 和 Ni 本身具有很高的硬度和耐热性,这也进一步提高了刀具的使用效能。

激光束聚焦在靶材 Ti 或 Ni 的表面诱导等离子体轰击金刚石,其表面首先吸附等离子体中的一些单体粒子,这些粒子在颗粒表面扩散形成核。邻近的核相互结合使得核逐渐长大,同时高度增加形成了均匀分布在金刚石颗粒表面的小岛。邻近小岛不断长大连接在一起就形成大岛。随着从靶材表面诱导出来的等离子体不断溅射到金刚石上,那些大岛与大岛再次结合,连接成网状结构的薄膜。网状结构中的空白处称为沟道,沟道中会发生二次、三次成核,再经过小岛—大岛—网状薄膜的生长过程之后就与先前形成的网状薄膜一起成为金刚石颗粒表面的连续薄膜^[3,4]。

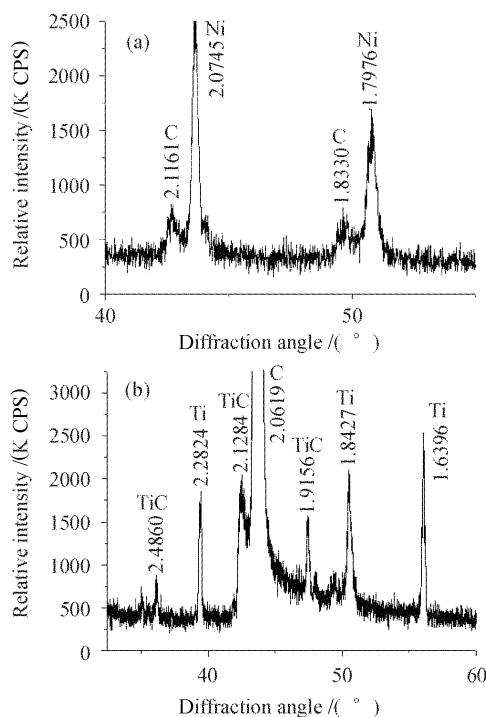


图 4 镀 Ni(a)和 Ti(b)金刚石颗粒的 X 射线衍射图谱

Fig. 4 XRD spectrum of Ni-coated diamond samples (a) and Ti-coated diamond samples (b)

图 4(a), (b) 分别是镀 Ni 和镀 Ti 金刚石颗粒的 X 射线衍射(XRD)图谱。由图 4(b)可以看出,除了 C 元素和金属 Ti 原子之外,还有一定的 TiC 存在;而图 4(a)的特征峰则简洁得多,很强的 Ni 原子特征峰说明镀敷了 Ni 的金刚石被 Ni 金属层包裹得很严密,颗粒表面几乎没有漏镀,但是也没有金属碳化物产生。

大量研究结果表明, Ni 可以在高温下与金刚石反应生成碳化物 NiC, 但是 NiC 不稳定, 一定条件下会还原成 Ni 原子和 C。而难熔金属 Ti 则能够与金刚石反应生成稳定的金属碳化物 TiC, 因此 Ti 等金属也被称作强碳化物形成元素^[2]。制作金刚石刀具时, 实现金刚石与各种结合剂牢固结合的正是这些金属碳化物^[5]。

根据图 4(a), (b) 所示的 X 射线衍射图谱可以看出, 高能量密度的激光束从 Ti 靶诱导出来的等离子体溅射到金刚石颗粒上, 等离子体中的粒子能够与金刚石中的 C 反应生成 TiC 过渡层, 而同样条件下从 Ni 靶诱导出来的等离子体中的粒子不能与金刚石中的 C 原子生成金属碳化物过渡层。因此在选择作为提高金刚石与结合剂结合强度的过渡层金属时, Ti 是比较合适的。这个结论也被其他研究者

以其他方法证明。图 5(a), (b) 所示的是在温度不同而其他实验条件相同的情况下在金刚石颗粒表面镀 Ti 后的 X 射线衍射图谱。

图 4(b), 图 5(a), (b) 中反应的温度分别为 500℃, 250℃ 和常温(20℃)。不难看出三个图中都是 C 元素的特征峰最强, 而且 TiC 峰和 Ti 特征峰的强度和分布也很相似, 说明三种不同温度条件下金刚石颗粒被从 Ti 靶诱导出的等离子体附着的效果相差不大。另外通过晶相显微镜观察这三种不同温度条件下金刚石颗粒被 Ti 原子覆盖的外观状况, 发现温度对 Ti 金属层附着在金刚石表面的宏观效果影响甚微, 这对将这种利用激光诱导等离子体在金刚石颗粒表面镀覆金属过渡层的方法应用到实际工业生产中去具有重大的意义。这种方法可以在适量升温甚至在常温下在金刚石颗粒表面镀敷一层结合致密, 而且能够在压制刀具时与结合剂形成冶金结合的金属层。

3 结 论

1) 利用激光束在金属靶材表面诱导等离子体在金刚石颗粒上镀覆金属层的方法能够明显提高单颗金刚石的抗压强度; 2) 镀 Ti 金刚石表面有 TiC 生成, 作为金属 Ti 与金刚石颗粒结合的过渡层, 大大增强了金属层与颗粒的结合紧密度; 3) 不同温度对利用激光束诱导等离子体在金刚石颗粒表面镀覆金属层影响不大, 甚至在常温下也能够得到很好的结果, 这对于将这种镀覆手段应用于工业生产具有重大意义。

参 考 文 献

- 1 Yin Shuba. Film Optics—Theory and Practice [M]. Beijing: Science Press, 1987
尹树百. 薄膜光学—理论与实践[M]. 北京: 科学出版社, 1987
- 2 Qu Xixin. Film Physics [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1986
曲喜新. 薄膜物理[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1986
- 3 Tang Jinfa. Solid Film of Optics [M]. Beijing: Science Press, 1987
唐晋发. 光学中的固体薄膜[M]. 北京: 科学出版社, 1987
- 4 Li Chenhui, Lü Haibo, Liu Xiongfei. Bonding states between Ti-coated diamonds and matrices [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 1999, **28**(6): 401~405
李晨辉, 吕海波, 刘雄飞. 镀钛金刚石与结合剂间的结合状态[J]. *稀有金属材料与工程*, 1999, **28**(6): 401~405
- 5 Zhang Ninglin, Song Zhitang, Xing Su *et al.*. Investigations on the relations between crystal structure and electrical properties of ZrO₂ thin films [J]. *Chinese J. Lasers*, 2003, **30**(4): 345~348
章宁琳, 宋志棠, 邢 溯 等. 准分子脉冲激光沉积法制备的 ZrO₂ 薄膜结构和电学性能的研究[J]. *中国激光*, 2003, **30**(4): 345~348

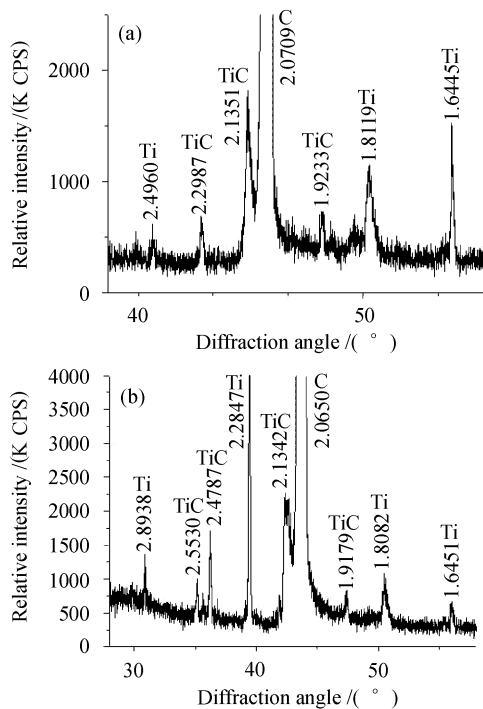


图 5 不同温度下镀 Ti 金刚石颗粒 X 射线衍射图谱
Fig. 5 XRD spectrum of Ti-coated diamond samples
at different temperature
(a) 250℃; (b) 20℃