

文章编号:1674-2869(2009)01-0051-03

CVD 金刚石厚膜力学性能

皮华滨¹,熊 军¹,汪建华¹,王传新^{1*},吴雪梅²

(1. 武汉工程大学湖北省等离子体化学与新材料实验室,湖北 武汉 430074;

2. 江苏大学江苏省薄膜材料重点实验室,江苏 苏州 215006)

摘 要:CVD 金刚石厚膜的力学性能对 CVD 金刚石厚膜刀具的寿命有重要影响.研究了微波等离子体 CVD 和热丝 CVD 法制备的金刚石膜断裂强度以及耐磨性等力学性能,利用比重测量、SEM、X-ray、拉曼光谱等方法对两种厚膜进行了测试.结果表明微波等离子体 CVD 制备的金刚石厚膜质量、比重和断裂强度要明显高于热丝 CVD 法制备的金刚石膜,并且具有更好的耐磨性.内部的空洞等缺陷以及晶界的非金刚石相碳含量较多是造成热丝 CVD 厚膜性能低下的主要原因.

关键词:CVD 金刚石;断裂强度;耐磨性

中图分类号:TQ164 **文献标识码:**A

0 引 言

CVD 金刚石厚膜主要用于钎焊制备 CVD 金刚石厚膜刀具,其工作的锋利度与寿命主要取决于金刚石本身的强度与耐磨性,一旦金刚石破碎或耐损,工具寿命即告终止.制备高强度的 CVD 金刚石厚膜也是影响 CVD 金刚石厚膜刀具应用的一个主要因素^[1].CVD 金刚石膜在许多性能方面可以和天然金刚石媲美^[2,3],但相应的断裂强度却不尽人意,远没有达到天然金刚石的性能^[4].天然金刚石的强度可以达到 3 GPa,而 CVD 金刚石膜的断裂强度很少能超过 1 GPa,大多在 400~700 MPa.本文研究了不同制备方法得到的 CVD 金刚石厚膜的断裂强度以及耐磨性.

1 实 验

1.1 金刚石厚膜制备

实验所用的 CVD 金刚石厚膜由热丝化学气相沉积法和微波等离子体化学气相沉积法两种方法制备.样品 1 采用热丝化学气相沉积法制备,样品 2 采用微波等离子体化学气相沉积法制备.前者采用氢气携带丙酮(0℃)作为沉积金刚石的碳源,后者则采用甲烷作为碳源.为了便于比较,两种不同沉积方法的实验参数的选取是根据 SEM、X ray 等测试结果确定的,即沉积的两种膜的表现质量尽可能相同.由于两种方法生长速度不同,因此,当两种膜的表面晶粒度相同时,膜厚度就不同.详细的 CVD 金刚石膜的制备参数见表 1.

表 1 CVD 金刚石膜的制备参数

Table 1 Preparation parameters of CVD diamond film

参数	热丝温度/ ℃	基片温度/ ℃	丙酮+H ₂ 的流量/ (mL·min ⁻¹)	H ₂ 的流量/ (mL·min ⁻¹)	热丝与基片的 距离/mm	气压/ kPa	生长时 间/h	厚度 /mm
样品 1#	2200	850	50	160	8	4	250	1
参数	微波功 率/kW	基片温 度/℃	甲烷流量/ (mL·min ⁻¹)	Il ₂ 的流量/ (mL·min ⁻¹)	基片位置	气压/ kPa	生长时 间/h	厚度 /mm
样品 2#	5	850	3.5	200	等离子球 下边缘	14	300	0.6

生长后的 CVD 金刚石厚膜均经过双面抛光,降低金刚石膜表面粗糙度至约 0.05 μm.避免断裂强度测试时表面晶界等缺陷造成的应力集中对结果的影响.

1.2 金刚石厚膜测试

将抛光后的金刚石膜用 YAG 激光器切割成尺寸为 10 mm 长,2 mm 宽的条形样品,每组样品各 3 片,在 TY8000 型三点弯曲试验机上分别测试

收稿日期:2008-02-27

基金项目:湖北省自然科学基金(2007ABA006)以及湖北省教育厅重点项目(2007)

作者简介:皮华滨(1982-),男,湖北咸宁人,硕士研究生.研究方向:等离子体技术及其应用.

指导老师:王传新,男,博士,教授,硕士生导师.研究方向:等离子体技术及其应用.*通信联系人

断裂强度,然后取平均值。

图 1 为 TY8000 型三点弯曲测试金刚石膜断裂强度的装置示意图,测量压力 P 的大小以及支点间距 L ,样品宽度 b 、厚度 d ,则断裂强度为^[5]:

$$\sigma = \frac{3PL}{2BD^2}$$

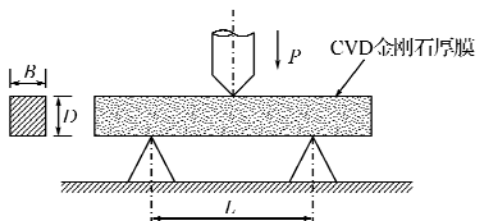


图 1 三点弯曲试验测断裂强度

Fig. 1 Fracture strength test by three point bending test

CVD 金刚石厚膜耐磨性的研究是在 UNIPOL802 型精密研磨抛光机上进行的,室温下研磨压力为 1 335 g,研磨转速可调(0 ~ 250 r/min),研磨所选的金刚石微粉颗粒为 W40 (28~40 μm)。

采用日本电子 JOSL-5501LV 扫描电子显微镜观测表面形貌、日本岛津公司 XD-5A 型 X 射线衍射仪分析金刚石膜结构以及英国 Renishaw 公司生产的 RM1000 型显微激光拉曼光谱仪分析薄膜的结构。

2 结果分析

试验结果列于表 2,由表中可见,热丝化学气相沉积法沉积金刚石膜的速率明显大于微波等离子体化学气相沉积法。经计算,前者沉积速率达到 4 $\mu\text{m}/\text{h}$,而后者仅为 2 $\mu\text{m}/\text{h}$ 。但 2 号样品金刚石膜的断裂强度比 1 号样品要大。并且这 2 组试样的断裂强度差别很大。虽然两种方法制备金刚石厚膜使用的碳源不同,但根据其沉积金刚石膜的机理相同以及大量文献报道,碳源不同不会导致膜的材质与晶体结构的差异,因而断裂强度出现大的差异,很可能由晶体缺陷等引起的。因此,对厚膜进行一系列测试。

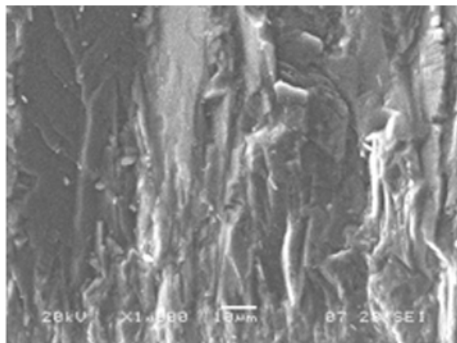
表 2 金刚石样品断裂强度测试结果

Table 2 Fracture strength results of diamond samples

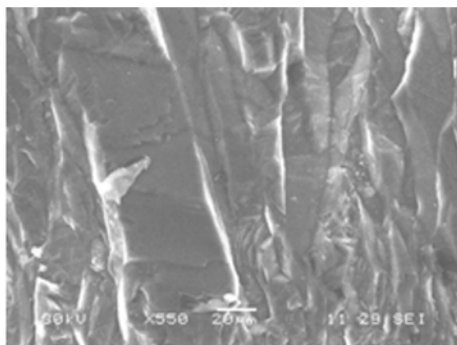
样品	厚度/mm	σ , 断裂强度/ MPa			σ , 平均值/ MPa
		I	II	III	
1#	1.0	544.5	535.5	522.0	534.0
2#	0.6	700.0	712.5	662.5	691.7

图 2 为两种 CVD 金刚石厚膜断面图,均为柱状结构,没有明显的差别。图 3 为热丝 CVD 的 X-ray 衍射图,显现出尖锐的(110)和(111)峰,(111)峰半高宽为 0.315°,峰半高宽很窄,表明金刚石结

晶良好,晶粒较大且膜内应力较小,微波 CVD 膜的 X-ray 衍射图与图 3 类似。



(a) 热丝 CVD 金刚石厚膜断面



(b) 微波等离子体 CVD 金刚石厚膜断面

图 2 两种 CVD 金刚石厚膜断面 SEM 图

Fig. 2 SEM images of CVD diamond thick film sections

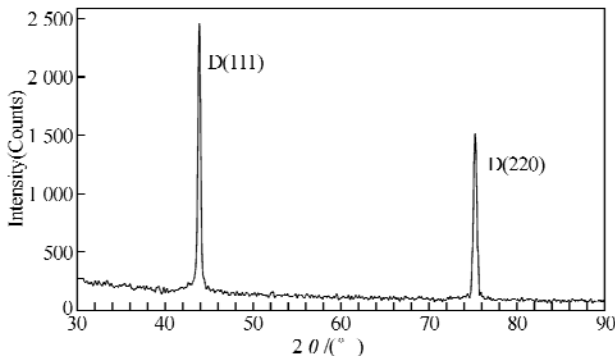


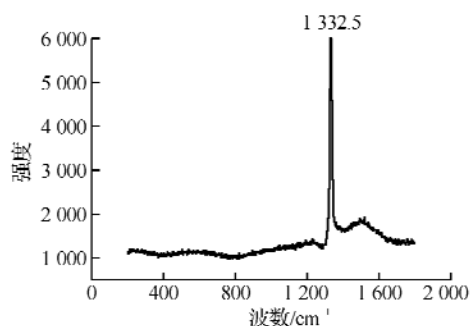
图 3 热丝 CVD 金刚石厚膜的 X-ray 衍射图

Fig. 3 X-ray diffraction of hot filament CVD diamond thick film

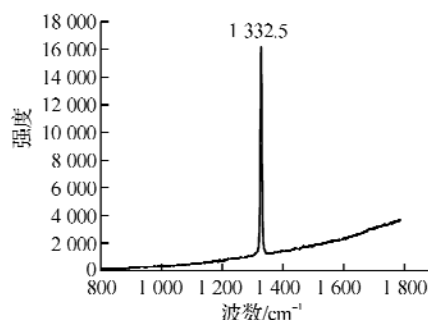
从这些结果来看,差别不明显。由于晶粒大小对金刚石膜的断裂强度有着很大影响^[6],在没有抛光前,对这两种膜的 SEM 观察表明,表面均主显(111)晶面,表面晶粒大小均在 10~30 μm 范围,这与断面 SEM 图以及 X-ray 结果也是一致的,说明晶粒大小不是导致这两种膜断裂强度差别的主要原因。由于 SEM 分辨率有限,为了进一步分析原因,测试两种膜的密度,热丝 CVD 膜密度为 2.95 g/cm^3 ,微波 CVD 膜密度为 3.14 g/cm^3 ,与文献报道 CVD 膜密度基本吻合^[7]。两种膜密度差别较大,均低于 II a 型金刚石的密度

3.52 g/cm^3 ,表明膜中存在不同程度的缺陷,热丝密度更低,说明其中空位、空洞等缺陷的密度更高.根据材料的断裂理论,裂纹的存在和扩展是材料断裂的主要原因.晶界、空洞等缺陷都是材料裂纹产生的根源,由于两种膜晶粒大小差别不大,因此晶粒大小不是两种CVD膜断裂强度差别大的主要原因.而空洞等缺陷的差别大,因而是两种CVD膜断裂强度差别大的主要原因.

图4为热丝化学气相沉积法和微波等离子体化学气相沉积法制备得到的不同金刚石厚膜的Raman光谱表征.图4(a)为热丝CVD法制备的金刚石厚膜的Raman光谱图,图中在 1332 cm^{-1} 处有一尖锐且强度较大的金刚石特征峰,在 1550 cm^{-1} 处附近存在非晶碳特征峰,金刚石特征峰位移很小,表明膜内应力小,与X-ray结果相吻合.小的内应力是由于厚膜脱离基体后,经过抛光去除了表面的非金刚石相的碳化物,使生长时因晶格失配产生的内应力松弛所致.而图4(b)显示的金刚石质量明显要高于前者,主要是因为微波等离子体中原子H密度高,对非金刚石相碳的刻蚀更充分.显然这两种不同的制备方法得到的金刚石的纯度有所不同.由于非金刚石碳主要附集在晶界,因此,薄膜纯度差别可能是两种CVD膜断裂强度相差大的另一个原因.



(a)热丝CVD法



(b)微波等离子体CVD法

图4 CVD金刚石厚膜的Raman光谱图

Fig.4 Raman spectrum of CVD diamond thick film

CVD金刚石厚膜耐磨性是在UNIPOL802型精密研磨抛光机上进行的.在相同的条件下,经过8h的机械研磨,微波法制备的CVD金刚石膜的厚度减少率为 $12.2 \mu\text{m/h}$.而热丝CVD法制备的金刚石厚膜厚度减少率为 $20 \mu\text{m/h}$.由密度测试结果可知,热丝CVD厚膜结构比较疏松,导致强度降低,容易在研磨过程中被磨掉.微波法制备的金刚石膜比热丝法制备的金刚石膜更致密,强度高、难磨削,说明其耐磨性更好.

3 结 语

对热丝CVD法和微波等离子体CVD法制备的金刚石膜进行断裂强度和耐磨性研究.发现微波等离子体CVD法制备的金刚石厚膜的质量和断裂强度明显高于热丝CVD沉积膜,并且具有更好的耐磨性.通过SEM、X Ray、Raman测试以及比重测量结果表明,热丝CVD沉积速率高,达到 $4 \mu\text{m/h}$,但膜的密度仅 2.95 g/cm^3 ,比微波CVD法的 3.14 g/cm^3 低.造成热丝CVD膜力学性能比微波CVD膜差的主要原因是膜中空洞等缺陷多以及膜内非金刚石相碳含量高.

致谢:感谢江苏省薄膜材料重点实验室对本项目的资助.

参考文献:

- [1] 卢文壮,左敦稳,王珉,等.CVD金刚石刀具的制备工艺研究[J].机械工程师,2003,1(8):7-10.
- [2] Olsen R H, Dewes R C, Aspinwall D K. Machining of electrically conductive CVD diamond tool blanks using EDM [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2004, 149: 627-632.
- [3] Wei J, Chang J M. Deposition of Diamond Films with Controlled Nucleation and Growth Using Hot Filament CVD[J]. Thin Solid Films, 1992, 212: 91-95.
- [4] 吕反修,付一良,钟国仿,等.CVD金刚石膜的断裂行为[J].金属热处理学报,1997,18(3):117-122.
- [5] 谢希文,过梅丽.材料科学基础[M].北京:北京航空航天大学出版社,1999:163.
- [6] 吕反修,唐伟忠,李成明,等.大面积光学级金刚石自支撑膜研究进展[J].红外技术,2003,25(4):1-7.
- [7] 罗廷礼,蔡云虹,张平伟,等.用浮力法测量金刚石膜的密度[J].河北省科学院学报,2000,17(3):149-152.

(下转第57页)