



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102869807 B

(45) 授权公告日 2015. 12. 16

(21) 申请号 201180021702. 2

(22) 申请日 2011. 05. 02

(30) 优先权数据

GM288/2010 2010. 05. 04 AT

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 10. 26

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/AT2011/000209 2011. 05. 02

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/137472 DE 2011. 11. 10

(73) 专利权人 攀时欧洲公司

地址 奥地利乐特市

(72) 发明人 M·欧苏利文

(74) 专利代理机构 广西南宁明智专利商标代理

有限责任公司 45106

代理人 黎明天

(51) Int. Cl.

C23C 14/34(2006. 01)

C23C 14/06(2006. 01)

C22C 29/14(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101410347 A, 2009. 04. 15, 全文.

向新等. TiB₂ 及其复合材料的研究进展. 《陶瓷学报》. 1999, 第 20 卷 (第 1 期), 114 页第 2 栏最后一段、第 2 栏第 3 段、第 5 段、115 页第 1 栏第一段.

苗明清等. TiB₂ 基金属陶瓷的显微结构与力学性能. 《复合材料学报》. 2005, 第 22 卷 (第 1 期), 第 65 页 1 实验部分.

O. Knotek et. al.. Ceramic cathodes for arc-physical vapour deposition: development and application. 《Surface and Coatings Technology》. 1991, 第 49 卷 (第 1-3 期), 第 264 页第 1 栏第 3 段及表 1.

审查员 闫晓慧

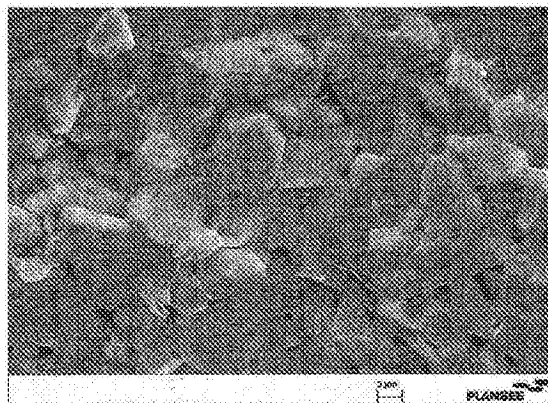
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

二硼化钛靶子

(57) 摘要

本发明涉及一种二硼化钛靶子, 所述靶子包括一种或多种金属的片断, 所述金属选自由以下物质组成的群组: 铁、镍、钴以及铬; 并且所述靶子还包括碳。根据本发明, TiB₂粒子的平均粒度介于 1 μm 到 20 μm 之间, 碳含量介于重量比为 0. 1% 到 5% 的范围内, 并且 Fe、Ni、Co 及 / 或 Cr 的总含量介于 500 μg/g 到 3000 μg/g 的范围内。碳以自由形态分布在 TiB₂粒子的粒子边界, 使得各个碳颗粒之间的平均距离小于 20 μm。孔隙率为体积比小于 5%。



1. 一种用于物理气相沉积的二硼化钛靶子,其包括一种或多种金属的片断,所述金属选自自由以下物质组成的群组:铁、镍、钴以及铬;并且所述靶子还包括碳,其特征在于:

TiB₂粒子的平均粒度介于 1 μm 到 20 μm 之间;

碳含量介于重量比为 0.1% 到 5% 的范围内;

Fe、Ni、Co 及 / 或 Cr 的总含量介于 500 μg/g 到 3000 μg/g 的范围内;

碳以自由形态分布在 TiB₂粒子的粒子边界,使得各个碳颗粒之间的平均距离小于 20 μm;

孔隙率为体积比小于 5%。

2. 根据权利要求 1 所述的二硼化钛靶子,其特征在于,所述碳含量介于重量比为 0.5% 到 3% 的范围内。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的二硼化钛靶子,其特征在于, TiB₂ 粒子的平均粒度介于 2 μm 到 10 μm 之间。

4. 根据权利要求 1 所述的二硼化钛靶子,其特征在于,其包含的 Fe 含量介于从 1000 μg/g 到 2000 μg/g 的范围内。

5. 一种用于生产根据权利要求 1 到 3 中任一权利要求所述的二硼化钛靶子的方法,其特征在于, TiB₂粉末和石墨粉末的起始粉末混合物在研磨组件中使用研磨珠粒进行研磨,研磨珠粒包括选自自由以下物质组成的群组的一种或多种金属:Fe、Ni、Co 以及 Cr,研磨直到 Fe、Ni、Co 及 / 或 Cr 的总量介于从 500 μg/g 到 3000 μg/g 的范围内为止;以及其特征在于,对完全研磨好的粉末混合物进行的压缩使用的方法是热压法,压制压力介于从 10MPa 到 40MPa 的范围内,并且温度介于从 1600°C 到 2000°C 的范围内。

6. 一种用于生产根据权利要求 4 所述的二硼化钛靶子的方法,其特征在于, TiB₂ 粉末和石墨粉末的起始粉末混合物在磨碎机中使用研磨铁珠进行研磨直到铁含量介于从 1000 μg/g 到 2000 μg/g 的范围内,以及特征在于,对研磨好的粉末混合物进行的压缩使用的方法是热压法,压制压力介于从 25MPa 到 35MPa 的范围内,并且温度介于从 1600°C 到 1850°C 的范围内。

二硼化钛靶子

技术领域

[0001] 本发明涉及用于物理气相沉积的二硼化钛靶子,所述靶子包括一种或多种金属的片段,所述金属选自以下物质组成的群组:铁、镍、钴以及铬;并且所述靶子还包括碳。

背景技术

[0002] PVD(物理气相沉积)法是涂布方法,其中涂层的产生方法如下:物理方式、从靶子蒸发出涂层形成粒子、蒸汽浓缩以及在待涂布的衬底上形成涂层。

[0003] 与CVD(化学气相沉积)法相比,PVD法的涂布温度较低并且处理成本一般也较低,鉴于这一事实,PVD法也越来越多地被用来生产机器切割工具或焊接部件上的硬质材料涂层。

[0004] 在各种PVD法中,更确切来说是通过阴极溅射法达成了实务方面的特定意义,其中,通过离子轰击使靶子原子化并且转换为气相,或者通过ARC-PVD法来将其原子化并且转换为气相,其中由蒸汽源提供的原子和离子通过弧载(arc load)形式的放电过程转换成气相。

[0005] 本文件的靶子始终是待蒸发的材料的来源,并且接着会被直接或经由阴极托台安装到涂层单元中,这具体取决于PVD法的性质。对于ARC-PVD法,具体来说,通过在靶子的背面向靶子提供冷却板来改善温度分布的做法十分常见,此板与靶子形状配合地进行接触,同时具有有效的热导率;或者此板借助于合适的结合法通过熔融方式与靶子接合。

[0006] ARC-PVD法相比阴极溅射法的优点在于,电离速率可以更高而且沉积速率也可以更高。

[0007] 结果,该方法更加经济,过程控制得到了改善,同时,由于能量生长条件提高的原因,使得可以对涂层结构产生正面影响。

[0008] 常用的二硼化钛涂层,鉴于它们的硬度比较高以及特别是优良的耐磨性,作为与非铁金属接触的硬质材料涂层,但是通过ARC-PVD法进行生产难度很大。二硼化钛的防热冲击性低。因为在ARC-PVD法中的光弧意味着对靶子进行的蒸发操作只在很狭窄的空间和时间带内进行,所以二硼化钛的这些性质导致热应力很大,因此,靶子可能过早遭到损坏。

[0009] 参考文献《用于电弧-物理气相沉积的陶瓷阴极:形成和涂覆》(Ceramic cathodes for arc-physical vapour deposition:development and application),O·诺泰克(O. Knotek)、F·莱夫勒(F. Löffler),表面与涂布技术49(Surface and coating technology49)(1991),第263页到第267页,描述了如何通过对纯的二硼化钛粉末进行HIP(热等静压)来生产二硼化钛ARC靶子,其中粉末中加入了重量比小于1%的铝和镍等各类金属添加剂以及硼和碳等非金属添加剂;以及如何使用这些ARC蒸发源来生产二硼化钛涂层。

[0010] 实验结论表明,具体来说,为了可以通过ARC-PVD法来生产涂层,HIP(热等静压)法的应用对于二硼化钛靶子的生产十分重要。

[0011] 然而,以此方式生产的二硼化钛靶子仍不具有必需的防热冲击性,而这一性质是

让 ARC-PVD 涂布法在实务中顺利实施所必须的。

发明内容

[0012] 因此,本发明的一个目标是提供一种二硼化钛靶子,其在使用过程中也不会在 ARC 涂布法的实务方面出现问题。

[0013] 根据本发明,这个目标的实现在于,二硼化钛粒子的平均粒度介于 $1\ \mu\text{m}$ 与 $20\ \mu\text{m}$ 之间,碳含量介于重量比为 0.1% 到 5% 的范围内,铁、镍、钴和 / 或铬的总含量介于 $500\ \mu\text{g/g}$ 到 $3000\ \mu\text{g/g}$ 的范围内,并且碳以自由形态分布在二硼化钛粒子的粒子边界,使得各个碳颗粒之间的平均距离小于 $20\ \mu\text{m}$;并且在于,孔隙率为体积比小于 5%。

[0014] 此处重要的是,所述金属成分中至少一种存在于所述的范围内,当然,进一步地,如铜或铝等低熔点金属成分也可以存在,但是这类金属始终无法通过自身获得所需的效果。

[0015] 二硼化钛粒子的平均粒度通过激光衍射法来确定。

[0016] 具体来说,此处的优点是,如果碳含量的范围是重量比从 0.5% 到 3%,那么铁这种金属成分所占比例为从 $1000\ \mu\text{g/g}$ 到 $2000\ \mu\text{g/g}$,并且 TiB_2 粒子的平均粒度介于 $2\ \mu\text{m}$ 与 $10\ \mu\text{m}$ 之间。

[0017] 已发现,根据本发明,碳分布以及处于所述范围内的金属添加物分布是完全均匀的,利用这一优势生产出来的二硼化钛靶子可以在即使是使用 ARC-PVD 法的情况下进行蒸发而不会出现问题、不会产生使靶子发生局部或完全碎裂的热应力。

[0018] 这个目标的实现在于, TiB_2 粉末和石墨粉末的起始粉末混合物在研磨组件中使用研磨珠粒进行研磨,研磨珠粒包括选自由以下物质组成的群组的一种或多种金属:Fe、Ni、Co 以及 Cr,研磨直到 Fe、Ni、Co 及 / 或 Cr 的总量处于从 $500\ \mu\text{g/g}$ 到 $3000\ \mu\text{g/g}$ 的范围内为止;以及在于,对完全研磨好的粉末混合物进行的压缩使用的方法是热压法,压制压力介于从 10MPa 到 40MPa 的范围内,并且温度在从 1600°C 到 2000°C 的范围内。

[0019] 此处重要的是,金属片断的添加不以粉末形式进行,而是通过包括所列金属中的至少一种的研磨珠粒,完全以接受磨蚀的材料形式引入。

[0020] 所述方法的优势特别是, TiB_2 粉末和石墨粉末的起始粉末混合物在磨碎机中使用研磨铁珠进行研磨直到铁含量处于从 $500\ \mu\text{g/g}$ 到 $3000\ \mu\text{g/g}$ 的范围内,以及对研磨好的粉末混合物进行的压缩使用的方法是热压法,压制压力介于从 25MPa 到 35MPa 的范围内,并且温度在从 1650°C 到 1850°C 的范围内。

[0021] 研磨操作基本上是为了实现碳和金属成分的均匀分布。使金属添加物进入指定范围内一般所花的研磨时间的量级范围为大约 10 分钟到 120 分钟,这具体取决于使用的研磨机的类型。将磨碎机用作研磨机可以让合并操作特别快速。

[0022] 靶子生产的另一个十分关键的因素是,对完全研磨好的粉末混合物进行的压缩并非通过 HIP 法来完成,而是使用热压法在所述的压制压力和温度范围下进行的。因此,无需加入起始粉末混合物,而这却是使用 HIP 法施加等静压压力所必需的,结果,所述方法更具成本效益;并且特别是,避免了压缩后靶子中产生内部应力;在使用 HIP 法的情况下,由于内含材料以及二硼化钛的热膨胀系数差别很大,这种应力本来是会出现的。

[0023] 在本发明中,术语“热压法”包括热压法的所有变体形式,包括或不包括直流渡越

(direct current transit), 例如, SPS (放电等离子烧结) 法或 FAST (场辅助烧结技术) 法。

附图说明

[0024] 无

具体实施方式

[0025] 下文参考生产实例和图式说明本发明。

[0026] 实例 1

[0027] 实验时, 根据本发明生产直径为 60mm 以及厚度为 8mm 的小圆盘形靶子。

[0028] 所用的起始材料是二硼化钛粉末, 其中硼含量占重量比 30.88%, 铁含量占重量比 0.023%, 碳含量占重量比 0.020%, 剩余部分是钛, 且平均粒度 d_{50} 为 $2.39\ \mu\text{m}$ 。

[0029] 在罐式混合器中, 使用 8000g 直径为 15mm 的钢珠, 对 1980g 这种二硼化钛粉末研磨 2 个小时, 其中添加 20g 的石墨和 2000g 的异丙醇。所述粉末混合物随后通过蒸发乙醇加以干燥。化学分析结果是, 粉末混合物中铁含量占重量比 0.154%, 对应于 $1540\ \mu\text{g/g}$, 并且碳含量占重量比 1.0%。

[0030] 随后使用石墨工具在热压法下压缩所述粉末混合物, 其中最大压制压力为 30MPa, 并且最高温度为 1830°C , 时间持续 40 分钟, 结果形成直径为 60mm 以及厚度为 8mm 的小圆盘。

[0031] 热压法的结果是, 材料的密度达到了 $4.4\text{g}/\text{cm}^3$, 对应于理论密度 98%。

[0032] 图 1 所示为 2500 倍的放大下, 本发明靶子的断裂面的微观结构的扫描电子显微照片。

[0033] 显微照片中可以清楚地看到在 TiB_2 粒子的粒子边界处的黑色薄片状石墨颗粒, 它们之间的平均距离的量级大约是 $10\ \mu\text{m}$ 。另外可以看到, 所述微观结构的密度很大, 孔隙率很低。

[0034] 实例 2

[0035] 为进行比较, 生产具有与实例 1 相同尺寸的靶子, 其中采用类似的生产参数, 但并不根据本发明进行, 其中不添加碳。

[0036] 所用的起始材料是二硼化钛粉末, 其中硼含量占重量比 31.71%, 铁含量占重量比 0.032%, 碳含量占重量比 0.044%, 剩余部分是钛, 且平均粒度 d_{50} 为 $4.48\ \mu\text{m}$ 。

[0037] 在罐式混合器中, 使用 800g 直径为 15mm 的钢珠, 对 200g 这种二硼化钛粉末研磨 3 个小时, 其中添加 200g 的异丙醇。

[0038] 所述粉末随后通过蒸发乙醇加以干燥。化学分析结果是, 铁含量占重量比 0.119%, 对应于 $1190\ \mu\text{g/g}$, 并且碳含量占重量比 0.050%。

[0039] 随后在热压法下压缩所述粉末, 其中最大压制压力为 30MPa, 并且最高温度为 1800°C , 时间持续 20 分钟。

[0040] 热压法的结果是, 材料的密度达到了 $4.4\text{g}/\text{cm}^3$, 对应于理论密度 98%。

[0041] 实例 3

[0042] 为进行比较, 生产具有与实例 1 相同尺寸的两个靶子, 其中采用类似的生产参数,

但并不根据本发明进行,其中不添加碳并且不对起始粉末进行研磨。

[0043] 所用的起始材料是二硼化钛粉末,其中硼含量占重量比 31.4%,铁含量占重量比 0.028%,碳含量占重量比 0.042%,剩余部分是钛,且平均粒度 d_{50} 为 $3.81\ \mu\text{m}$ 。

[0044] 随后在热压法下压缩所述起始粉末,其中一次最大压力为 30MPa 并且最高温度为 1800°C ,时间持续 60 分钟,另一次最大压制压力为 30MPa 并且最高温度为 2200°C ,时间持续 30 分钟。

[0045] 在第一种情况下,热压法生产出的靶子的材料密度是 $3.3\text{g}/\text{cm}^3$,对应于理论密度 73%;并且在第二种情况下,靶子的材料密度达到 $3.4\text{g}/\text{cm}^3$,对应于理论密度 76%。

[0046] 在比较实验中,将根据实例 1 和实例 2 生产的靶子安装到钼阴极固持器中,其中具有用于热接触的石墨薄片。

[0047] 接着在 ARC-PVD 单元中研究对应阴极的性质,涂布参数如下:

[0048] -ARC 电流 60A-70A

[0049] - 电压 21V

[0050] - 室温度 24°C

[0051] - 操作压力 1.5Pa 的氩。

[0052] 由于密度较低,根据实例 3 生产出的靶子在受机器处理以安装到阴极固持器中时便受损,因此无法使用。

[0053] 在 60 分钟的操作中,根据本发明和实例 1 生产出的靶子性质稳定。靶子上完全看不到裂纹并且表面光滑,厚度减少 1 到 2mm。

[0054] 未根据本发明但根据实例 2 生产出的靶子仅在几分钟的操作后便出现裂纹,并且此后不久便完全受损。

[0055] 根据比较实例 2 和 3 生产出的靶子清楚地显示,对于研磨过程中完全通过被磨蚀的材料引入到起始粉末中的碳和小部分铁来说,碳的添加和小部分铁的统一分布都是为确保靶子具有优良的功能性所必需的。

[0056] 本发明绝非受限于所述的生产实例。因此,具体来说,本发明还包括通过结合方法以熔融方式与由钼等制成的冷却板形成一体的靶子。

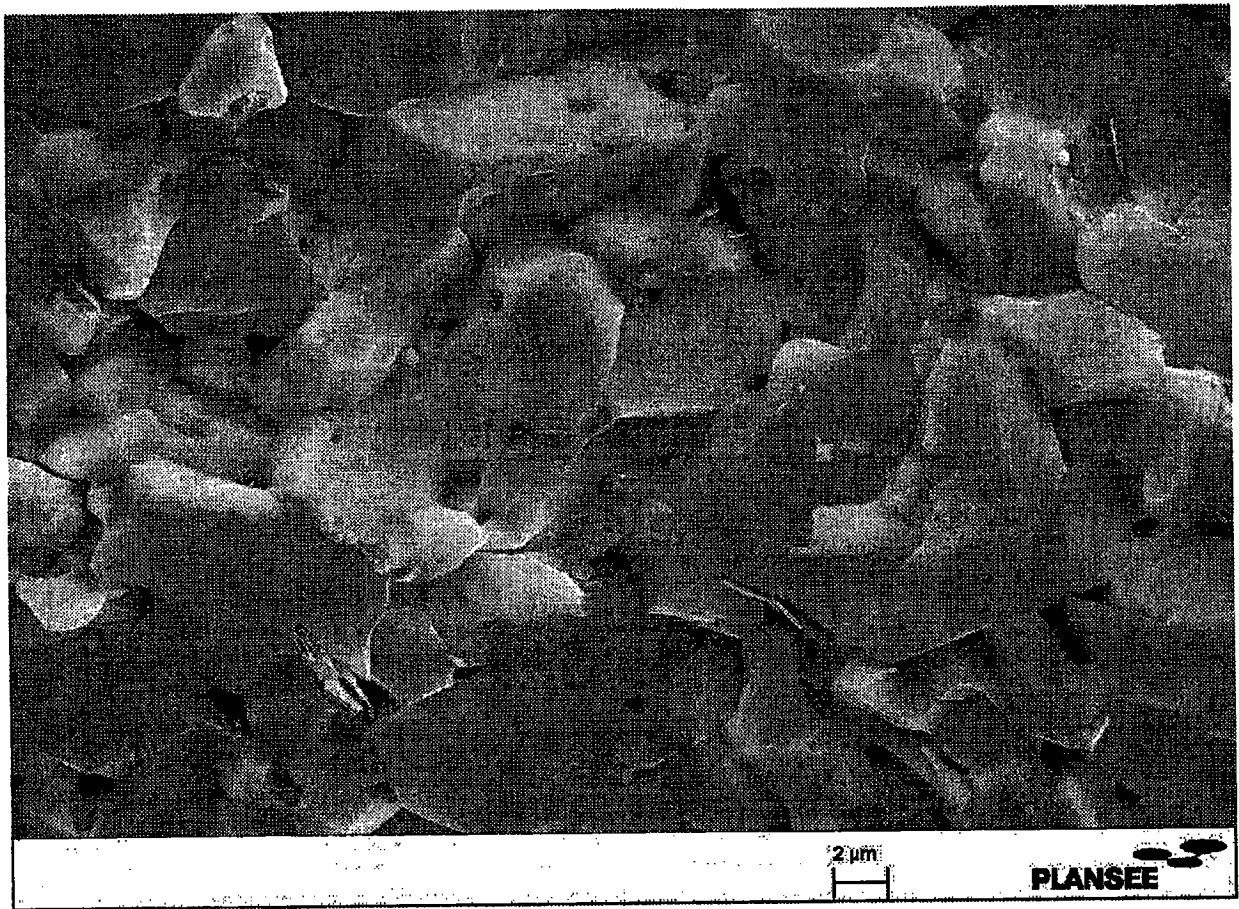


图 1