

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C23C 16/26

C23C 16/52



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94194739.4

[45] 授权公告日 2004 年 6 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 1152979C

[22] 申请日 1994.10.28 [21] 申请号 94194739.4

[30] 优先权

[32] 1993.10.29 [33] CH [31] 3267/1993

[32] 1993.10.29 [33] CH [31] 3268/1993

[86] 国际申请 PCT/EP1994/003562 1994.10.28

[87] 国际公布 WO1995/012009 德 1995.5.4

[85] 进入国家阶段日期 1996.6.28

[71] 专利权人 巴尔策斯有限公司

地址 列支敦士登巴尔策斯

[72] 发明人 J·卡内 E·伯格曼

M·帕德拉茨尼 I·雷奈克

M·E·斯乔斯特兰德

审查员 张京德

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

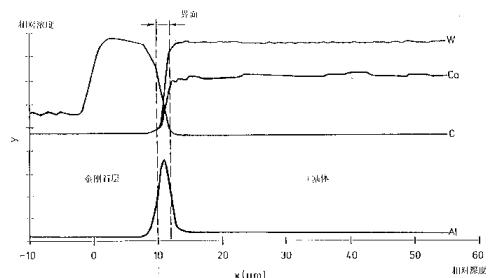
代理人 钟守期 吴大建

权利要求书 6 页 说明书 13 页 附图 7 页

[54] 发明名称 镀膜物体、其制备方法和用途

[57] 摘要

为了全面提高耐磨损-附着性能，韧性-和剪切强度性能，在一种金刚石镀膜的多相物体上，在基体和金刚石层的界面里有目的地引入元素增浓作用。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 至少部分镀膜的物体，它包括一个由多相材料构成的基体，直接在该基体上的金刚石层，其中在基体与金刚石层之间的界面区，由基体内侧逐渐向外侧观察的基体材料的浓度稳定地降低，金刚石层材料的浓度稳定地增加，该物体的特征是，在界面区，基体材料中已经包含的元素的浓度在界面区的部分至少与该元素在基体材料中的浓度一样高。
5
2. 至少部分镀膜的物体，它包括一个由多相材料构成的基体，直接在该基体上的金刚石层，其中在基体与金刚石层之间的界面区，由基体内侧逐渐向外侧观察的基体材料的浓度稳定地降低，金刚石层材料的浓度稳定地增加，该物体的特征是，在界面区，基体材料中已经包含的元素的浓度在界面区的部分至少与该元素在基体材料中的浓度一样高。
10
3. 按权利要求 1 的镀膜物体，其特征是，所述元素浓度按权利要求 2 发展。
15
4. 按权利要求 1-3 中任一项的镀膜物体，其特征是，金刚石层的厚度小于 $50\mu\text{m}$ ，包括界限值。
5. 按权利要求 4 的镀膜物体，其特征是，所述金刚石层的厚度为 $2\mu\text{m}$ 至 $30\mu\text{m}$ ，包括两个界限值。
20
6. 按权利要求 1—3 中任一项 的镀膜物体，其特征是，界面区的厚度 $\leq 15\mu\text{m}$ 。
25
7. 按权利要求 1—3 中任一项 的镀膜物体，其特征是，界面区的厚度 $\leq 10\mu\text{m}$ 。

8. 按权利要求 1 的镀膜物体，其特征是，元素的浓度在界面区部分是恒定的。

9. 按权利要求 8 的镀膜物体，其特征是，元素的浓度与其在基体中的浓度相同。

5 10. 按权利要求 1 的镀膜物体，其特征是，所述浓度在界面区首先升高，之后在界面区的主要部分恒定。

11. 按权利要求 1-3 中任一项的镀膜物体，其特征是，所述元素至少包含 Mg、Al、Cu 金属之一，或者由这些金属之一形成；或者至少包含 B、Si、Ge、S、P 等类金属之一，或由这些类金属之一形成。
10

12. 按权利要求 11 的镀膜物体，其特征是，所述元素包含 Al。

13. 按权利要求 1-3 中任一项的镀膜物体，其特征是，作为基本组成的基体含有一种或多种碳化物和钴均匀分布在一混合物中。
15

14. 按权利要求 13 的镀膜物体，其特征是，在接近基体表面的区域使钴贫化。

15. 按权利要求 14 的镀膜物体，其特征是，在靠近物体一侧的贫化区的区域使钴增浓。

20 16. 按权利要求 13-15 中任一项的镀膜物体，其特征是，贫化区的深度是 5-50 μm 。

17. 按权利要求 16 的镀膜物体，其特征是，贫化区的深度是 10-20 μm 。

25 18. 按权利要求 13 的镀膜物体，其特征是，富化区的厚度是 50-500 μm 。

19. 按权利要求 18 的镀膜物体，其特征是，所述富化区的厚度是 50-150 μm 。

20. 按权利要求 13 的镀膜物体，其特征是，富化区的钴浓度高于贫化区之外的基体的其余部分。

5 21. 按权利要求 1-3 中任一项的镀膜物体，其特征是，界面区存在 $\text{Al-CO}_x\text{C}_y$ 复合物。

22. 按权利要求 21 的镀膜物体，其特征是，所述 $\text{Al-CO}_x\text{C}_y$ 复合物所占有的是绝大部分。

10 23. 按权利要求 1-22 中任一项的镀膜物体的制备方法，其中至少在直接在基体上的金刚石层的开始处加入另一种元素，在物体和金刚石层的界面区，由基体内侧逐渐向外侧观察的基体材料的浓度稳定地降低，金刚石层材料的浓度稳定地增加，该方法的特征是，与施用金刚石层材料一起，加入已存在于基体的材料中的元素作为所述另一种元素。

15 24. 按权利要求 1-10 中任一项的镀膜物体的制备方法，其中至少在直接在基体上的金刚石层的开始处加入另一种元素，在物体和金刚石层的界面区，由基体内侧逐渐向外侧观察的基体材料的浓度稳定地降低，金刚石层材料的浓度稳定地增加，该方法的特征是，加入所述元素，使其在界面区的浓度最大，由该点开始所述元素浓度朝着基体和金刚石层在界面区的部分减少。

20 25. 按权利要求 23 或 24 的方法，其特征是，在相同的镀膜反应器中，元素增浓在金刚石临沉积之前即开始，并不中断地持续转移到金刚石沉积层上，或者金刚

石沉积与元素增浓同时进行。

26. 按权利要求 23 或 24 的方法，其特征是，只在金刚石临沉积之前和沉积开始时或只在沉积开始时加入所述元素。

5 27. 按权利要求 23 或 24 的方法，其特征是，由气相加入所述元素。

28. 按权利要求 27 的方法，其特征是，使用一种有机金属气体或类金属有机气体。

10 29. 按权利要求 23 或 24 的方法，其特征是，借助于 PVD 法，或者通过与一种固体物体的等离子体化学反应来加入所述元素，所述元素通过等离子体化学反应，以气体形式释放到工艺气氛中。

30. 按权利要求 29 的方法，其特征是，采用蒸发法借助于 PVD 法来加入所述元素。

15 31. 按权利要求 30 的方法，其特征是，所述蒸发法是电子束蒸发。

32. 按权利要求 29 的方法，其特征是，采用陶瓷作为固体物体。

20 33. 按权利要求 23 或 24 的方法，其特征是，作为基体材料，采用一种或多种碳化物和钴，并且基体表面区域在金刚石镀膜之前使钴贫化。

25 34. 按权利要求 33 的方法，其特征是，基体表面区域通过烧结或通过化学腐蚀过程，在金刚石镀膜之前使钴贫化，而且在紧接着钴贫化区的物体一侧产生一个钴增浓区。

35. 按权利要求 23 或 24 的方法，其特征是，至少部分地在金刚石镀膜时，将所述元素蒸发，它们在工艺气氛中的浓度将通过调节元素的蒸发源的蒸发功率加以负反馈控制或开启回路控制。

5 36. 按权利要求 23 或 24 的方法，其特征是，至少部分地在金刚石镀膜时，增浓元素通过与一种固体物体进行等离子体化学反应而加入工艺气氛中，并且它的浓度将通过调节等离子体放电功率和/或镀膜气氛的气体组成加以负反馈控制或开启回路控制。

10 37. 按权利要求 23 或 24 的方法，其特征是，在镀膜气氛中所述元素的浓度用发射光谱法进行测定，作为一个控制回路中的实际测定值以便控制在工艺气氛中的元素浓度或者作为浓度开启回路控制的监测数据。

15 38. 按权利要求 23 的方法，其特征是，维持所述元素的浓度在界面区的主要区域恒定。

39. 按权利要求 23 或 24 的制备方法，其特征是，以高于未加入所述元素而形成的界面区至少 0.01 at% 的浓度向界面区加入该元素。

20 40. 按权利要求 39 的制备方法，其特征是，以高于未加入所述元素而形成的界面区 0.05 at% 的浓度向界面区加入该元素。

41. 按权利要求 40 的制备方法，其特征是，以高于未加入所述元素而形成的界面区 1 at% 的浓度向界面区加入该元素。

25 42. 按权利要求 23 或 24 的制备方法，其特征是，

以最大高于未加入所述元素而形成的界面区 50 at%，包括界限值，的浓度向界面区加入该元素。

43. 按权利要求 42 的制备方法，其特征是，以高于未加入所述元素而形成的界面区 2-20 at%，包括两个界限值，的浓度向界面区加入该元素。
5

44. 按权利要求 23-43 中任一项的制备方法，其中生产的是耐磨物体。

45. 按权利要求 44 的制备方法，其中所述耐磨物体为工具物体。

10 46. 按权利要求 1-22 中任一项的镀膜物体的应用，作为耐磨部件或作为工具。

47. 按权利要求 46 的应用，其中所述应用为：作为切削加工的工具。

镀膜物体、其制备方法和用途

本发明涉及一种至少部分镀膜的物体，它包括一种由多相材料构成的基体以及至少一个金刚石膜层。此外，本发明还涉及上述物体的制备方法以及用途。

附件 A 属于本发明说明书。

定义：

1. 由多相材料构成的物体

多相材料是指由多相组成的材料，各相属于同种化合物或者不同化合物。在属于不同化合物情况下，化合物具有或不具有共同的元素。属于这类的例如：淬火的钢、金属陶瓷，尤其是硬金属。

2. 界面

如果在一种由多相材料构成的物体上镀上一个金刚石膜层，其结果不是由基体材料向金刚石镀层材料逐步过渡，而是一个经过所谓的“界面”过渡。这个界面可以是几个 μm 宽，也可以更窄些，它拥有基体材料的成分，也拥有金刚石膜层的成分，该成分随着垂直于镀膜物体表面的方向而变化。其中，界面的材料组成既不相当于基体的组成，也不相当于金刚石膜层的组成。它不同于中间层。

3. 中间层

中间层可以理解为这样一个层，它既不包含基体材料，也不包含金刚石膜层材料。

4. 类金属 (metalloid)

类金属可以理解为下列元素：非金属和半金属，尤其是 B、Si、Ge、S 和 P。

目前，仅有很少的方法能把金刚石膜层牢固地沉降在由多相材料构成的基体上。

关于随之出现的问题可参阅：J.D.de Stefani, “ Tooling and Production ”, July 1993, S, 27 FF.

为了改善金刚石膜层的附着性，曾经尝试在金刚石膜层镀上之前，将一种单相、封闭的中间层，即至少数个原子层的某种材料涂到基体的表面。例如 EP-A-0 166 708 文献为了提高金刚石膜层的附着力，建议在镀金刚石膜之前，加入一个附着媒介 - 中间层。在此，选用一种不同于基体材料和金刚石膜层的材料，即按中间层定义所要求的材料。作为中间层材料采用元素周期表中的 IV b 至 VI b 族的金属，其中优选为 Ti，或一种上述所指金属的碳化物、氮化物、碳氮化物、氧化碳化物（oxicarbid）、氧化物或硼化物或者贵金属。

在文献 EP - A - 0 384 011 中进一步作了阐述。

为了达到良好附着的目的，加入中间层证明是有效的。为了达到好的耐磨性，不仅要求有好的附着性，而且还要求其他性能，如高韧性和高剪切强度。不仅金刚石膜层，也包括基体通常都是经过优化的，使它们能够满足这些力学要求。如果附加一个中间层，这将出现过于复杂的与最优化有关之些问题。

金属中间层的设置将引起例如一个区域的抗剪切性能明显下降，结果当用这种镀膜的物体作为工具时，尤其是作为切削工具时，高应力区，如在切割刃中，在应力下膜层会迅速脱落。预置类金属中间层情况与此类似。

从日本公开 5 - 65646 还已知，在基体材料和金刚石膜层之间预置一个由金属间化合物构成的最高达 100μ 厚的宏观中间层。这时中间层可以作为表面层在基体里形成或者在基体表面上形成。通过这样的中间层，金刚石层的附着性进一步得到改善。

从日本公开 62 - 61109 和 62 - 61108 还得知，为了使金刚石层晶核的形成不受基体表面性能，例如其粗糙度或纯度的影响，采取在加工气体中加入少量 AlCl_3 或 TiCl_4 的手段来实现。借助此法，在基体上形成金刚石层，没有上述的添加物则不能用此法在基体上形成金刚石膜层。上述文献着眼于其中所要解决的在各种不同类型的基体表面形成晶核的问题，涉及单相和多相基体的均匀金刚石膜层的形成而不针对耐磨性的提高，耐磨性例如对于金刚石镀膜的硅物体几乎没有实际意义，因为，就上述的意义，硅作为单相材料几乎不可能作为希望耐磨性最佳的基体材料。

从文献 EP - 0 519 587 中还得知，在金刚石镀膜之前，对基体表面进行化学腐蚀。这方面的缺点是基体表面变脆和腐蚀过程难以控制。从文献 US - 4 843 039 中还已知，在具有明显钴含量的基体中，在金刚石镀膜之前，基体表面的钴需贫化。

本发明的任务是，提供一种开头所述的那种物体，其耐磨性，也就是说，结合性能，尤其是附着性、抗剪切性和韧性有本质的改善。

为了达到这一目的，开头所述的物体通过在界面里进行元素增浓作用 (Elementanreicherung) 而变得具有特色，其浓度高于没有经过增浓该种元素的一个相同金刚石镀膜的相同的基体中该

元素的浓度。如果所述元素既不是基体材料的元素，也不是金刚石膜层的元素，那么按本发明所引入的元素浓度按定义则高于在一个相同的金刚石镀膜的基体中的浓度。如果增浓元素已经存在于基体材料或金刚石膜层材料中，则通过对一种相同的基体中所观察元素的浓度分布进行对照即可进行本发明的增浓，后一基体没有经过任何增浓措施，而其它金刚石镀膜却是相同的。

由上述可知由多相材料构成的、所述金刚石镀膜的物体的耐磨性能，即结合性能，尤其是附着性、抗剪切性和韧性将通过以下措施得到决定性改善，即在界面进行元素增浓，其浓度至少在界面的一个部位高于相同基体经同样金刚石镀膜的、而没有特别进行元素增浓作用的元素浓度。

可以推测，由于不同于已知的附加物，在基体和金刚石膜层之间没有加入中间层，而是有目的地对界面改性。这不仅对附着性能，而且对耐磨性有决定性作用的抗剪切性能和韧性也带来正面影响，或至少没有负面影响。

在一个优选的实施方案中金刚石膜层的厚度选择为小于 50 μm ，优选为 2 μm - 30 μm ，包括两个界限值。

另外，按本发明镀膜的物体在一个方案中具有特色的是，金刚石膜层的晶核形成密度基本上不受元素增浓作用的影响，如果以所述没有用元素增浓的相同的金刚石镀膜的相同基体作为对比基础，其晶核形成密度相同。

界面的厚度最好为几个 μm ，优选最高为 15 μm ，更优选最高为 10 μm 。

在界面的一个基本区域里，元素增浓的浓度分布至少基本上能恒定，其中在基体材料里这种元素不是极少的部分中可以保持在基体中也有的浓度值，或者尤其是当该种元素在基体中

的部分极少时，可以首先上升，然后沿着界面的一个基本区域基本上保持不变。最好是在界面里至少存在一个元素增浓浓度的最高值。

另外，本发明要达到的效果，即提高经金刚石镀膜的一种多相材料构成的基体的耐磨性，可以很好地达到，条件是按权利要求⁶的全文去做，元素增浓作用表现出的浓度比同样基体的相同金刚石镀膜中的没有增浓的相同元素的浓度高至少 0.01at%，优选至少 0.05 at%，更优选至少 0.5 at%，其中特别优选的是 1at%。

最佳的耐磨性能也可以通过下法达到，即就一个最大极限而言，在界面区域里的元素浓度，高于相同基体的相同金刚石镀膜的没有元素增浓的界面里的元素浓度最大为 50at%，优选为 2 - 20at%，包括两个界面限值。

时至今日，作为增浓元素，特别是金属 Mg、Al、Cu，其中特别是 Al，以及类金属 B、Si、Ge、S、P，而且已作为增浓元素的一个组分或作为增浓元素自身被证明是有效的。

另外，基体作为基本的成分可以优选包括一种或多种碳化物和钴，为均匀分布的混合物。在此，可更有利地，并与本发明所述的界面里的元素增浓作用结合起来，再在基体里接近表面的区域使钴贫化，这时，最好于一个靠近贫化区的物体一侧紧跟一个钴增浓区。

元素增浓作用至少部分地在金刚石沉积的同时进行。

为此，在同一个镀膜反应器中，元素增浓直接在金刚石沉积之前开始，并且在过程不停止的情况下连续地向金刚石沉积层中延展，或者金刚石沉积与元素增浓同时进行。

在一种优选的方式方法中，元素增浓直接地在金刚石沉积之前和沉积之初或者仅在沉积开始时进行。

在这里要强调的是，原则上讲所有的已知的金刚石镀膜方法都可以采用，这些方法在以下文献中都有描述：“Development of CVD-Diamond Synthesis Techniques”，S. Matsumoto, S. 50-58; Proceeding of First International Symposium on Diamond and Diamond-like Films, Proc.Val. 89-12;The electrochemical Society,1989,edit. By J.P.Dismukes.

元素增浓经由气相完成，最好是由一种有机金属的或有机类金属的气相完成，采用此法尤其使元素增浓过程和界面的形成变得比较简单和容易控制。原则上讲，适合元素增浓的方法为已知的真空镀膜方法，如：CVD - 方法、. PVD - 方法或 PECVD - 方法（等离子体增强的化学气相沉积 plasma enhanced chemical vapor deposition）。

在一种优选的方式方法中，元素增浓将借助 PVD - 方法来实现，最好借助蒸发法，例如用电子束蒸发法或者通过与一种固体物体的等离子体化学反应，其中作为固体物体采用陶瓷，以此至少一种元素通过等离子体化学反应的气体形式释放出来，进入工艺过程气氛中。

为了引入增浓元素，除了 PVD - 方法外，等离子体化学反应也非常适合于此。在这里，等离子体化学反应可以例如通过有机金属的或有机类金属的气体的分解来完成，也可以通过在普通的金刚石沉积法中存在的具有活性的原子氢与一种陶瓷固体物体进行反应来完成。

另外，本发明所述方法的实施方案包括，使用一种物体，它的材料包含一种或多种碳化物和钴，在此，在另一个实施形式中

基体表面区域通过烧结或通过化学腐蚀过程，在金刚石镀膜之前引入增浓元素，而使钴贫化。基体表面的钴贫化作用，如前所述，通过一种冶金的烧结方法来实现，基体的贫化区深度在 $5 - 50 \mu m$ 范围内，最好在 $10 - 20 \mu m$ 范围内。在这里，钴贫化区定位在基体里，而不是在界面里。

在一个特别优选的实施例中，基体拥有一个 $5 - 50 \mu m$ 厚的钴贫化区（包括两个界限值），最好在 $10 - 20 \mu m$ ，从物体的一侧看，紧跟在贫化区是与一个钴的增浓区相结合，其厚度为 $50 - 500 \mu m$ ，优选为 $50 - 150 \mu m$ 厚（包括全部界限值）。在增浓区里，钴含量高于原始的、未改性的基体材料的粘合剂相中的钴含量。

在实现钴贫化时，通过化学腐蚀法的贫化区最好低于 $10 \mu m$ ，更优选低于 $5 \mu m$ 。这被看作没有界面。

关于一种特别适宜的金刚石沉积方法可以进一步参阅 EP - A - 0 478 909，它作为本发明书的附件 A 部分。

界面中的元素增浓最好通过下法实现，在金刚石镀膜时，至少部分地，增浓元素被蒸发，在工艺气氛中它的浓度通过打开回路或关闭回路进行调节，一种蒸发源，例如一种用于元素蒸发的电子束蒸发器，其蒸发功率在调整回路中作为调整装置进行调整以及作为控制装置来使用。

在按本发明所述制造方法的另一实施方案中，在金刚石镀膜时，至少部分地，增浓元素通过与固体物体的等离子体化学反应带入工艺气氛中，并且它们在气氛中的浓度通过打开回路控制器或关闭回路调节器进行控制，从而等离子体放电的功率和/或镀膜气氛的气体组成得到调节。

在镀膜气氛中的增浓元素的浓度可以利用发射光谱进行测

定，在一个调整回路中作为测定的 IST - 值用于控制工艺气氛中的元素浓度或者作为一个浓度 - 开启 - 回路 - 控制系统的控制值。

本发明所述的物体特别适合作为工具，尤其作为切削加工工具，例如用于车、铣或钻。这种物体特别适合用于非铁金属的加工，如：铝合金的加工或有色金属的加工，以及用于非金属的加工，如：塑料、木材或复合材料。本发明所述的物体同样适合于作为具有高耐磨性的部件，尤其作为耐磨损的部件。

本发明所述的方法同样适合于制备耐磨的物体。

随后，本发明补充与它的最基本的观点有关联的说明书，

借助图和实施例加以阐述。

附图表明：

图 1.一个基体、界面和金刚石层的示意图，用于阐述界面的概念；

图 2a. 对一种其中在界面里经本发明所述的铝增浓，商业通用的多相基体，借助 EPMA (electron probe micro analysis) 测定得到界面里增浓元素铝和基体及金刚石层中钴、钨和碳的定性浓度分布；

图 2b. 类似图 2a 的测定结果，在一种商业通用的基体中，具有钴贫化的和钴增浓的基体区，界面里在铝增浓条件下按本发明所述方法进行金刚石镀膜；

图 3，根据图 2a 和 2b 在 EPMA - 测定时电子束宽度的定义示意图；

图 4a，对一个按本发明镀膜的界面里具有铝元素增浓区的基体，并按图 2a 测定为基础，借助 EPMA 测定的经过金刚石膜层、

界面和基体的横断面磨片上定性铝浓度分布。

图 4b，根据图 4a 经过基体、界面和金刚石层的横断面磨片的扫描电子显微镜照片，放大倍数为 2000；

图 5 在总镀膜时间为 10 小时的前 3 小时在工艺气氛中的相对铝蒸发浓度的时间分布曲线。曲线表示铝扫描线的相对发射强度和作为参考信号的氢扫描线；

图 6，用于测定和对比本发明和非本发明物体耐磨性的测试说明示意图。

图 1 表示一种用金刚石镀膜的多相基体的比例示意图，它不仅存在于本发明所述的元素增浓作用中而且也存在于常规的镀膜中。在基体区域内，基体由内向外沿 x 方向前进，基体材料 M_{GK} 基本上不变，在图 1 中用 $dM_{GK}/dx \approx 0$ 表示。同样地在金刚石层区域里，沿上述的方向前进，材料的组成基本上也不变，在图 1 中用 $dM_{DS}/dx \approx 0$ 表示。

在位于中间的界面里，原则上基体的那个材料组成不断的向金刚石层的那个材料组成连续过渡，因此，按上述的方向前进，在界面里，如图 1 所示，不仅 $dM_{GK}/dx \neq 0$ ，而且 $dM_{DS}/dx \neq 0$ 。其中，在界面里不需要在每一个 x 点上同时满足这些条件，如果这两个条件满足其中一个就足够了。总之，沿 x 方向前进，在界面里，如图 1 括号中所示，基体材料部分 M_{GK} 或至少这个材料的一个基本成分在减少，而且在界面里金刚石膜层材料的含量 M_{DS} ，按上述方向在增加。

因此，一般得出，如在图 1 用虚线画的界限，靠近基体一侧的界面区中基体材料还占优势，而靠近金刚石层一侧的界面区中金刚石材料已经占优势。

借助一种方法和一种设备，如在 EP - A - 478909 中公开过

的（作为本文的一部分以附件 A 形式附上），基本上由碳化钨和
结构成的硬金属—转位式刀片经金刚石镀膜，并按本发明所述在
界面里进行元素增浓，其中作为增浓元素在这种情况下加入铝。

元素增浓的引入例如可以通过工艺气氛中的原子氢与反
应器中的陶瓷固体进行反应来实现，这时，增浓元素转化成气
体形式，与金刚石沉积过程平行掺入界面中。此外，该元素在
金刚石沉积过程起始过程之前和/或当中尤其直接地游离到工
艺气氛中。

替代上述在反应器中的陶瓷固体腐蚀反应，可以采用各种
其它 PVD - 方法，例如：热蒸发、电子束蒸发、电弧蒸发或
阴极溅射，可同样好地引入增浓元素。也可以通过与相应增浓
元素的气态化合物的等离子体化学反应，例如：与有机金属化
合物或有机类金属化合物的等离子体化学反应，来实现增浓元
素的引入。

作为特别适宜用来控制气相里增浓元素的浓度，至少部分地
在金刚石层形成同时，该气相里增浓元素的浓度用发射光谱测定
证明是合用的，这时的测定结果作为所测的 IST - 值在一调整
回路中用于所指的浓度，根据所采用的方法实现的增浓元素的游
离度，在工艺气氛中被用来作为调整值。在控制操作值方面，用
发射光谱测定的瞬间增浓元素的浓度按规定曲线（Soll-Profil）用
于所论及浓度的开启回路操作（open-loop-Fuhrung）是完全可
能的。

图 5 表示增浓元素的控制技术的或者控制进行的浓度分
布，例如铝随时间的浓度分布，与氢的浓度进行对比。这里可
以得知，在本发明所述的，这里作为例子展示的元素增浓过
程，实质上在第一个小时里就实现了，而总的金刚石镀膜时间

为 10 小时。

利用附件 A 中描述的金刚石沉积方法，依照下列的工艺参数对各种基体进行金刚石镀膜。

总压力	100Pa
放电的总电流	700A
混合气体:	Ar/H ₂ /CH ₄ =1:1:0.005
物体温度:	810 °C

在下表中，列出了各种基体，必要时的预处理、实施或没实施本发明所述的元素增浓和所产生的耐磨性能。

实验编号	基体	预处理	改性	耐磨性
DID 73	WC-Co 6%	Co-贫化、烧结	Al-蒸发	170
DID 163	WC-Co 6%	Co-贫化、烧结	Al-蒸发	170
EID 66	WC-Co 6%	Co-贫化、烧结	无	10
DID 53	WC-Co 3%	化学腐蚀	无	0
DID 169	WC-Co 3%	化学腐蚀	Al-蒸发	170
EID 92a	WC-Co 3%	无	Al-蒸发	170
EID 92b	WC-Co 6%	无	Al-蒸发	170
EID 92c	WC-Co 6%	喷砂处理	Al-蒸发	170

基体是转位式刀片，按着试验编号 DID 73， 163， 169 以及 EID 92a—92c，并且所有均按已知的金刚石镀膜方法，没有利用本发明所述的元素增浓作用而镀膜的转位式刀片 EID 66 和 DID 53，都进行同样的铣削试验。

进行铣削的情况在图 6 中画出，铣削试验特别适合测定工具的耐磨性能，使用铣头 68 和被加工件 70。在进行铣削试验时遵守

以下参数：

工件 70 的材料： Al - 4 % CU 0.8% Si

工件形状： 直径为 200mm 的圆柱体

切削速度： 1500m/分

切削深度： 1mm

走刀： 0.1-0.5mm/分

每次安装一个转位式刀片。

在上表中，在“耐磨性”一栏列出的数字，表示圆柱体完全削平的走刀次数。试验在好的转位式刀片时，走刀 170 次之后拆出。铣削试验的详细说明参考“CVD – Diamantbeschichtete Zerspanwerkzeuge”，I.Reineck, S.Soderberg und M.E.Sjostrand, VDI-Gesellschaft Produktionstechnik, Neuentwicklungen in der Zerspanungstechnik, s, 55-70, Dusseldorf, 22.-24.9.93 .

以走刀次数表示的耐磨性试验结果从上表中清楚可见。当没有采用本发明所描述的元素增浓作用时，根据例子 EID 66 和 EID 53， 在走刀零次及十次出现一个金刚石层的脱落，按本发明镀膜的转位式刀片经受住 170 次走刀，直至试验中止。这一结果不仅出现在通过腐蚀（EID 169）或通过烧结（EID 163）使之具有钴贫化的表面，而且也出现在没有预处理的（EID 92a、b）或喷砂的（EID 92c）基体表面。

图 2a 表明，借助 EPMA 测试的定性的铝增浓作用，是一个商业通用的硬金属基体按本发明所述实施元素增浓，没有钴贫化，例如：试验 EID 92a、92b，而图 2b 类似，铝增浓是在一个钴贫化的基体上，另外具有钴增浓区例如 DID 73, 163, 169 所示。在两种情况下可以清楚看到在界面区里的铝浓度有个最高值。在这里应该强调的是，增浓元素在界面之外的更宽的浓度分布，就

是说，不仅向基体里面，而且向金刚石层里面更宽的浓度分布对于达到本发明所述的高耐磨性并不起重要作用。

图3表示按图2测定的测量方式示意图。其中1代表金刚石层，2代表界面而3代表基体。长方形显示分析面积，其中分析射线的宽度用W表示，沿y方向为 $250 \mu m$ ，沿x-方向扫描。

图4a表示借助EPMA测定的在金刚石层、界面和基体里的横断面磨片的铝分布，例如根据图2b的浓度分布。在界面里增浓元素，即铝的增浓清楚可见。

图4b表示相关基体、界面和金刚石膜层的横断面磨片的扫描电子显微镜照片。

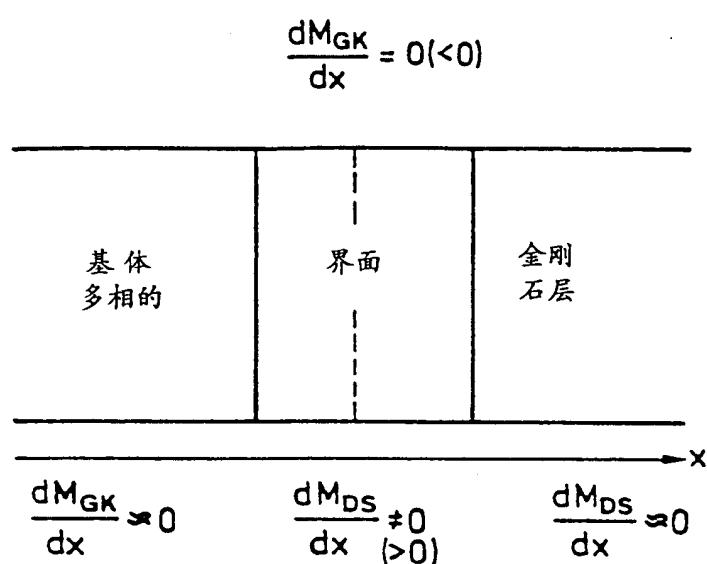


图1

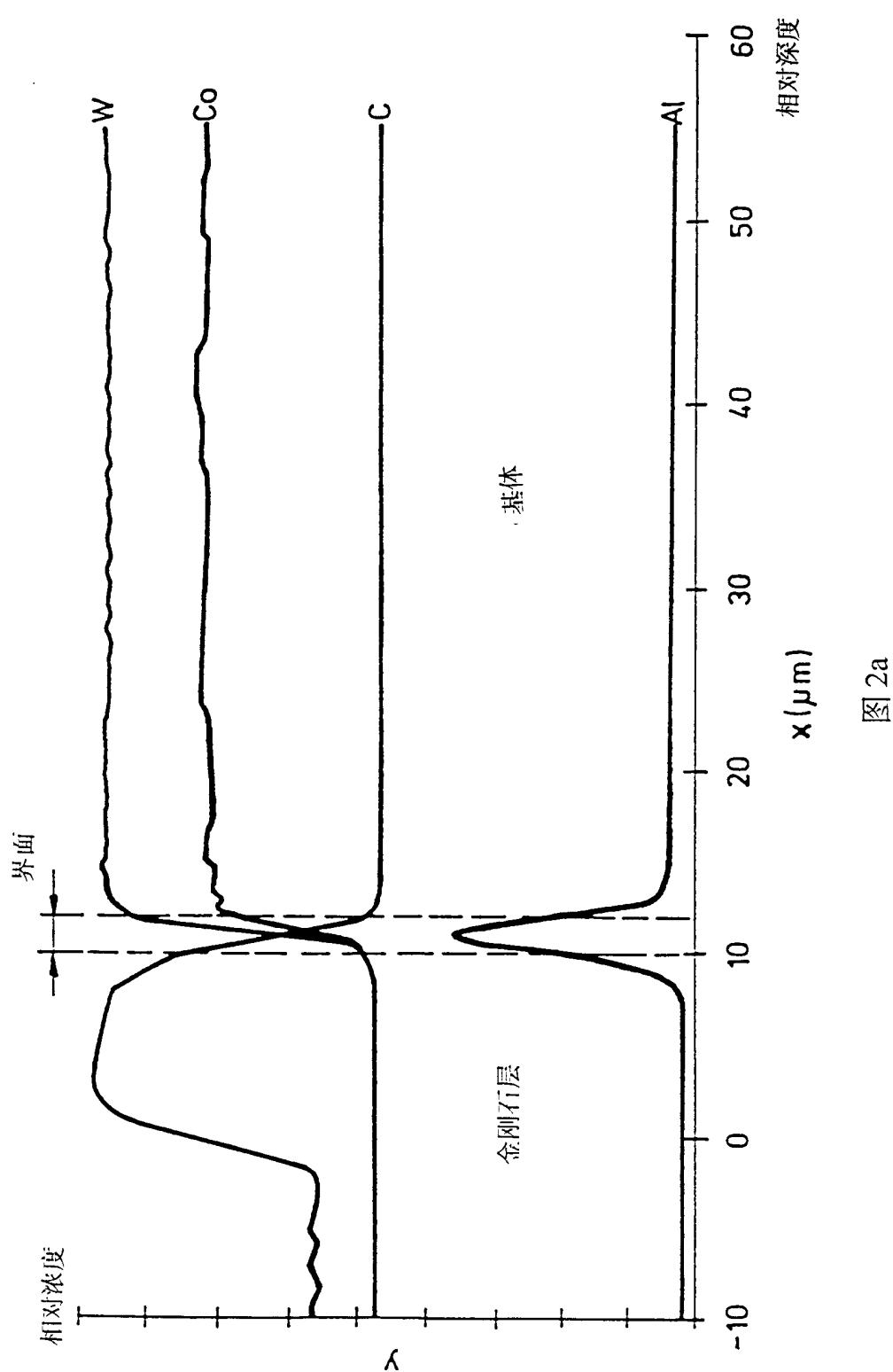


图 2a

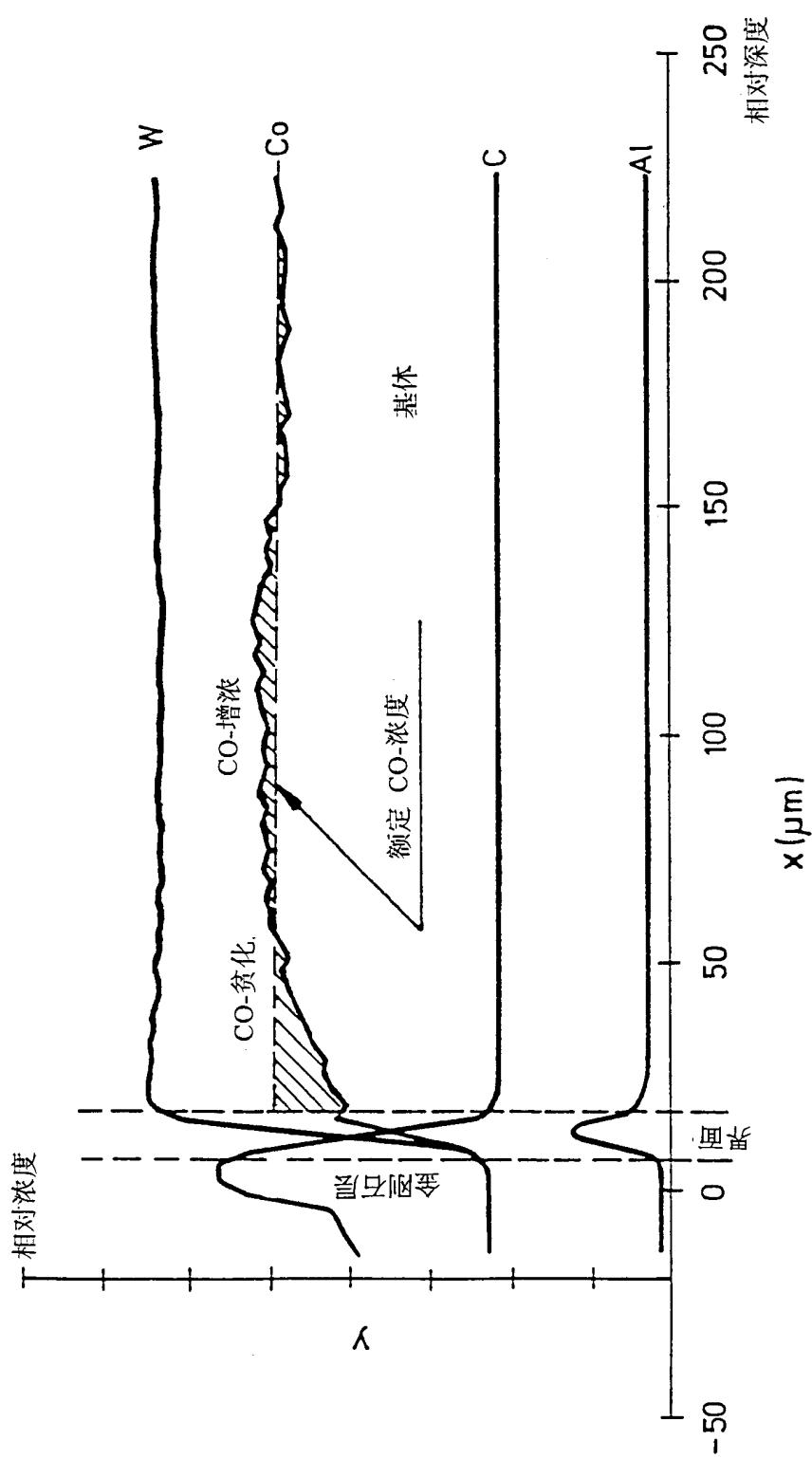


图 2b

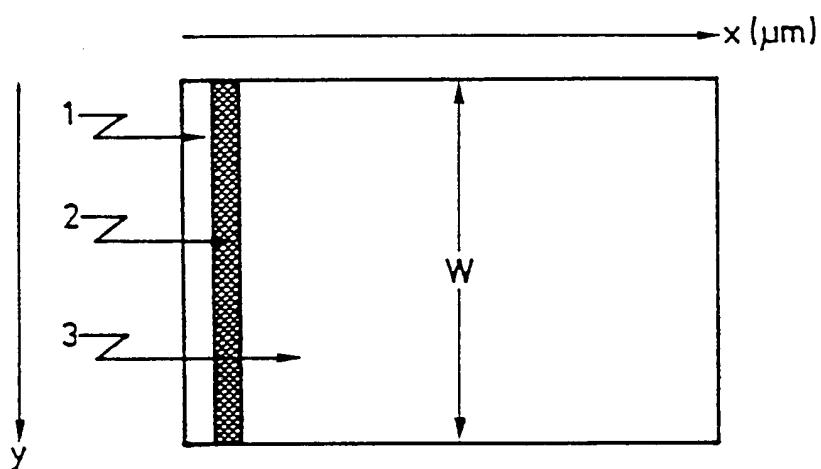


图 3

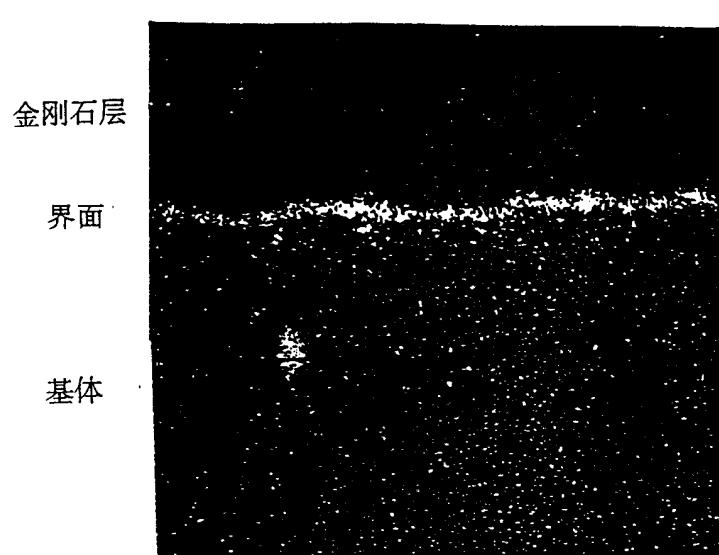


图 4a

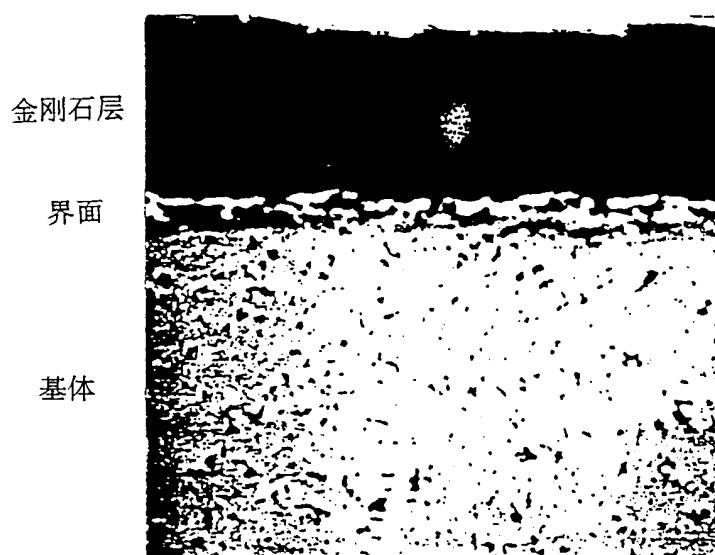


图 4b

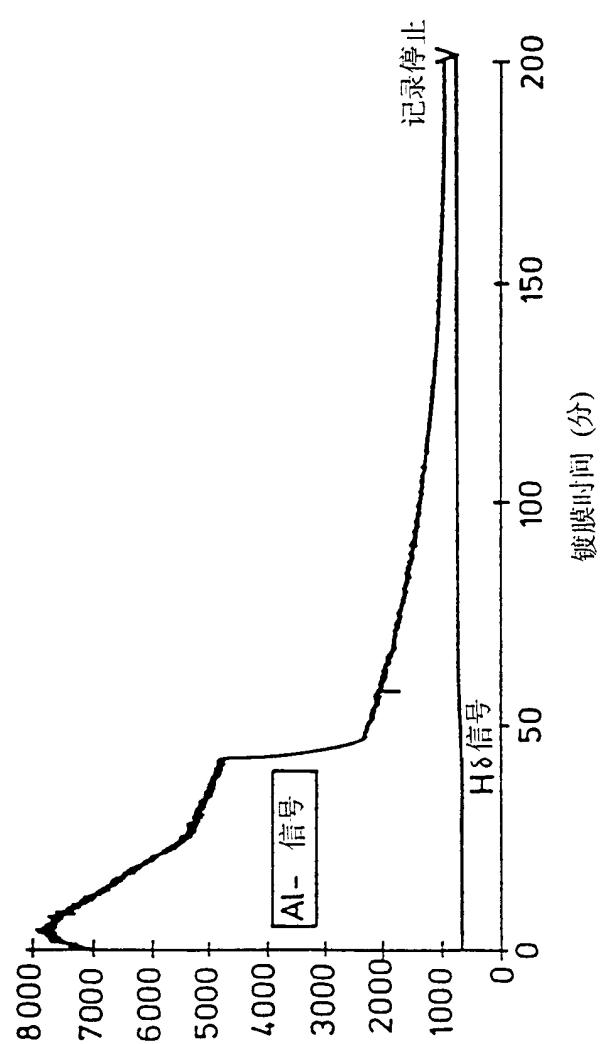


图 5

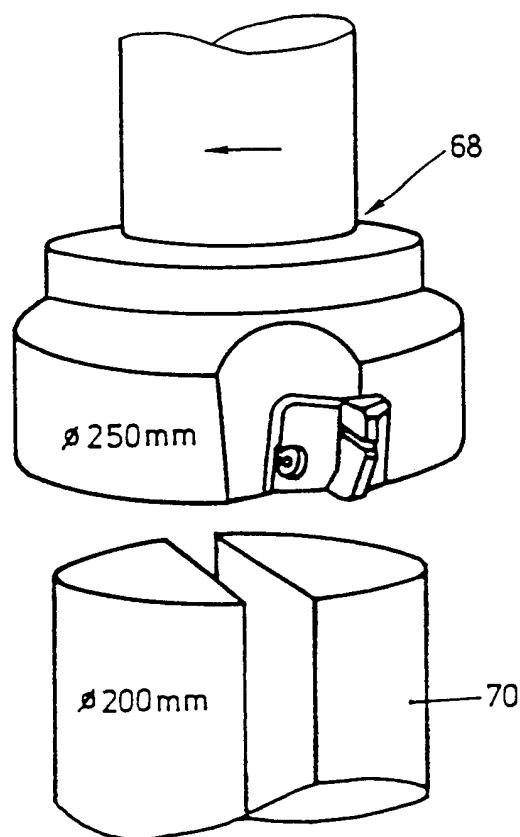


图 6