

化学脱钴对硬质合金沉积金刚石薄膜的影响

魏秋平¹, 余志明¹, 马 莉², 杨 莉¹, 刘王平³, 肖 和³

- (1. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083;
2. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083;
3. 株洲硬质合金集团, 株洲 412000)

摘 要: 采用 HFCVD 系统, 以 CH₄ 和 H₂ 为反应气体, 分别在 YG3、YG6、YG10、YG13 硬质合金上沉积了金刚石薄膜, 研究了化学脱钴处理对不同钴含量硬质合金沉积金刚石薄膜的影响。通过对 105 个样品的实验结果进行统计分析发现, YG3 所得金刚石薄膜样品具有足够结合强度的比例为 89%; 而 YG6、YG10 和 YG13 所得样品的相应值分别为 24%、7%和 0%。相反, YG3、YG6、YG10 和 YG13 所得金刚石薄膜严重破坏的比例分别为 0%、64%、72%和 79%。研究表明, 化学腐蚀脱钴处理能够解决金刚石涂层形核率低的问题, 但难以解决高钴硬质合金的附着性差的问题。

关键词: 金刚石薄膜; 硬质合金; 预处理; 附着力

中图分类号: TB 43

文献标识码: A

Effects of chemical surface pretreatments on diamond coatings on cemented tungsten carbide substrate

WEI Qiu-ping¹, YU Zhi-ming¹, MA Li², YANG Li¹, LIU Wang-ping³, XIAO He³

- (1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;
2. Key State Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China;
3. Zhuzhou Cemented Carbide Group Corporation, Zhuzhou 412000, China)

Abstract: Diamond films were deposited on cemented tungsten carbide substrates of various cobalt content (3%, 6%, 10% and 12% Co) by hot filament chemical vapour deposition (HFCVD) to assess the role of cobalt on the quality and adhesion (reliability) of diamond coatings. The samples were characterized by X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscope (SEM) in combination with energy dispersive spectrometer (EDS). Prior to deposition, the substrates were submitted to surface roughening by Murakami's etching and to surface binder removal by acid liquor. The adhesion was evaluated by Rockwell indentation tests (60 kg) conducted with a Brale indenter and compared with the adhesion of diamond films grown onto WC-3% Co, WC-6% Co, WC-10% Co, and WC-13% Co, which were submitted to similar etching pretreatments and identical deposition conditions. According to the statistic table of adhesion distribution of 105 samples, YG3 substrate which has enough adhesion is 89%, and that of YG6, YG10 and YG13 substrate is 24%, 7% and 0%, respectively. However, the rate-of-failure of them is 0%, 64%, 72% and 79%, respectively. The results show that diamond films on YG3 substrates exhibit good adhesion levels, compared with those obtained for HFCVD diamond on YG6, YG10 and YG13 with similar microstructure.

Key words: diamond films; cemented carbide; pretreatment; adhesion

硬质合金刀具作为现代切削工具的主导产品, 在其表面沉积一层具有良好界面结合和低表面粗糙度的金刚石膜后, 不仅其使用寿命可提高几倍甚至十几倍, 而且有利于提高精细加工和干切削质量, 从而避免资源浪费和湿切削润滑剂对环境造成的污染。

金刚石薄膜与硬质合金基体的结合强度是决定金刚石涂层硬质合金工具使用寿命的关键因素^[1]。然而, 涂层与硬质合金基体之间附着力差的问题, 却一直没有得到根本解决。

SODERBERG等^[2]研究认为, 附着力差的主要原因可以归纳为3个方面: 金刚石涂层形核密度低, 导致基体和薄膜之间的界面上存在大量孔隙; 硬质合金中作为粘结剂的钴具有促进石墨化的作用, 造成基体中石墨层的形成; 金刚石与硬质合金线膨胀、弹性模量、化学及原子结构等存在很大的差异, 使得涂层内存在较大的残余应力。其中粘结相钴的负面影响尤其不容忽视^[3-4]。

化学脱钴处理对于提高金刚石薄膜与硬质合金基体的结合强度是一种简单而又常用的方法^[5]。本研究小组自2000年以来在化学脱钴处理方面做了一些工作, 分别在YG3、YG6、YG10、YG13硬质合金上沉积了金刚石薄膜。在此, 本文作者对7年来所做一百多个样品中的实验现象进行分析总结, 旨在了解化学脱钴处理对不同钴含量硬质沉积金刚石薄膜的影响规律。

1 实验

选用 YG3(WC-3%Co)、YG6(WC-6%Co)、YG10(WC-10%Co)、YG13(WC-13%Co) 4 种不同 Co 含量硬质合金平板试样作为基体, 尺寸为 6 mm×6 mm×3 mm。基体在沉积之前依次进行化学脱钴处理和金刚

石粉悬浊液超声波振荡处理。

实验方法采用热丝化学气相沉积(HFCVD)法, 背底真空可达 10^{-5} Pa。工作气体选用纯度均为 99.999% 的 H_2 和 CH_4 , 金刚石薄膜沉积工艺参数如表 1 所列。

采用 KYKY-2800 型扫描电镜和 Sirion200 场发射扫描电镜观察基体化学处理前后的表面形貌、金刚石薄膜的表面形貌、膜层断口截面形貌以及压痕的形貌; 化学脱钴后的样品采用能谱仪(EDS)分析处处理前后的 Co 含量变化; 薄膜样品采用压痕法表征金刚石薄膜的附着性能, 所用金刚石压头的顶角为 $120^{\circ}\pm 20'$, 顶端球面半径为 (0.2 ± 0.01) mm 的金刚石圆锥体, 选取载荷为 600 N, 加载时间为 20 s。

2 实验结果

2.1 化学脱钴处理对硬质合金基体表面的影响

2.1.1 化学脱钴处理对低钴硬质合金 YG3 基体的影响

采用不同的化学脱钴处理工艺对基体进行表面处理, 研究化学脱钴处理工艺对金刚石薄膜的形核密度、表面形貌、晶体结构和附着性能的影响。化学脱钴处理工艺具体参数如表 2 所列, 其中浸蚀剂 A 为 $V(HNO_3):V(HCl):V(H_2O)=1:1:1$ (体积比)的混合溶液; 浸蚀剂 B 为 $V(K_3[Fe(CN)_6]):V(KOH):V(H_2O)=1:1:10$ (体积比)的 Murakami 试剂; 浸蚀剂 C 为 $H_2SO_4(96\%):H_2O_2=3:7$ (体积比)的混合溶液。图 1 所示为不同化学脱钴处理后 YG3 基体表面形貌的 SEM 像。图 1(a)所示为未经化学脱钴处理(Treat 0)的 YG3 样品表面形貌。与 Treat 0 相比, 一步法(Treat 1)和二步法(Treat 2)处理对基体表面状态具有较为明显的影响。YG3 采用 Treat 1 处理后, 表面产生少量大而深的孔洞, 具有一定的腐蚀效果, 如图 1(b)所示。YG3 采用二步法处理

表 1 金刚石薄膜沉积工艺参数

Table 1 Deposition parameters of diamond thin film

Filament temperature/℃	Filament substrate distance/mm	Substrate temperature/℃	Gas pressure/kPa	$V(CH_4):V(H_2)/\%$	Total gas flow/($cm^3\cdot min^{-1}$)	Reaction time/min
2 300±100	9±1	630-850	1.33-5.32	1.0-5.0	30-40	180

表 2 化学脱钴处理的工艺参数

Table 2 Parameters of chemical surface pretreatments

Treat No.	Treat 0	Treat 1	Treat 2-1	Treat 2-2
Processing parameter	Untreat	Reagent A etching 5 min	Reagent B etching 20 min; Reagent C etching 30 s	Reagent B etching 30 min; Reagent C etching 30 s

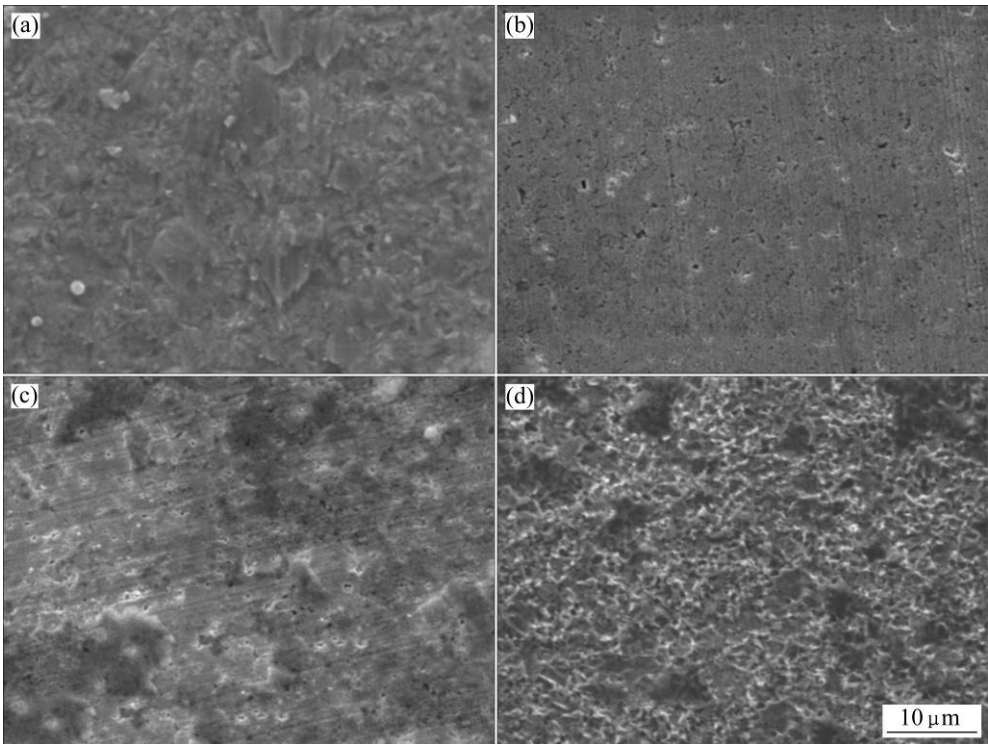


图 1 YG3 基体经不同化学脱钴处理后的表面形貌 SEM 像

Fig.1 SEM images of WC-3%Co substrates under different pretreatment conditions: (a) Treat 0; (b) Treat 1; (c) Treat 2-1; (d) Treat 2-2

时,在其他工艺条件不变的情况下,WC 腐蚀时间分别采用 20 min 和 30 min(Treat 2-1、Treat 2-2),随着 C 溶液浸蚀时间的延长,表面粗糙度明显增加,有大量的空隙,晶粒间形成很多细小的沟槽和孔洞,如图 1(c)和(d)所示。

表 3 列出了 YG3 经不同化学脱钴处理后基体表面的钴含量变化情况,此数据来自于样品表面钴含量的 EDS 面扫描分析。

2.1.2 化学脱钴处理对中钴硬质合金 YG6 基体的影响

一直以来,金刚石涂层 YG6 硬质合金是人们研究的热点。采用与 YG3 相同的工艺(表 2)对 YG6 进行脱钴处理,其处理后的表面形貌和钴含量变化情况呈现

出与 YG3 类似的规律,如图 2 和表 4 所示。此外, YG6 和 YG3 在经同样的脱钴处理后, YG6 表面较 YG3 更为粗糙,缺陷密度更大。这主要是由于 YG6(WC-6% Co)的 Co 含量高于 YG3(WC-3%Co),是 YG3 的两倍。

2.1.3 化学脱钴处理对高钴硬质合金 YG10 和 YG13 基体的影响

由于中、低钴硬质合金($\leq 6\%Co$)的韧性较差,不适合用作难加工金属和冲击韧性的加工工具,也不适合用作金属模具,而高钴硬质合金却是这类加工工具和模具的最佳选择。因此,高钴硬质合金的金刚石涂层研究具有非常重要的意义^[6]。从表 3 和表 4 中可以看出,静置二步法脱钴处理对基体表面 Co 的腐蚀效

表 3 YG3 经不同化学脱钴处理后基体表面的钴含量

Table 3 Surface cobalt content of WC-3%Co substrates after various pretreatments

Treat No.	Treat 0	Treat 1	Treat 2-1	Treat 2-2
Surface Co content/%	2.88	1.81	2.08	1.36

表 4 YG6 不同化学脱钴处理后基体表面的钴含量

Table 4 Surface cobalt content of WC-6%Co substrates after various pretreatments

Treat No.	Treat 0	Treat 1	Treat 2-1	Treat 2-2
Surface Co content/%	5.99	1.15	2.17	0.82

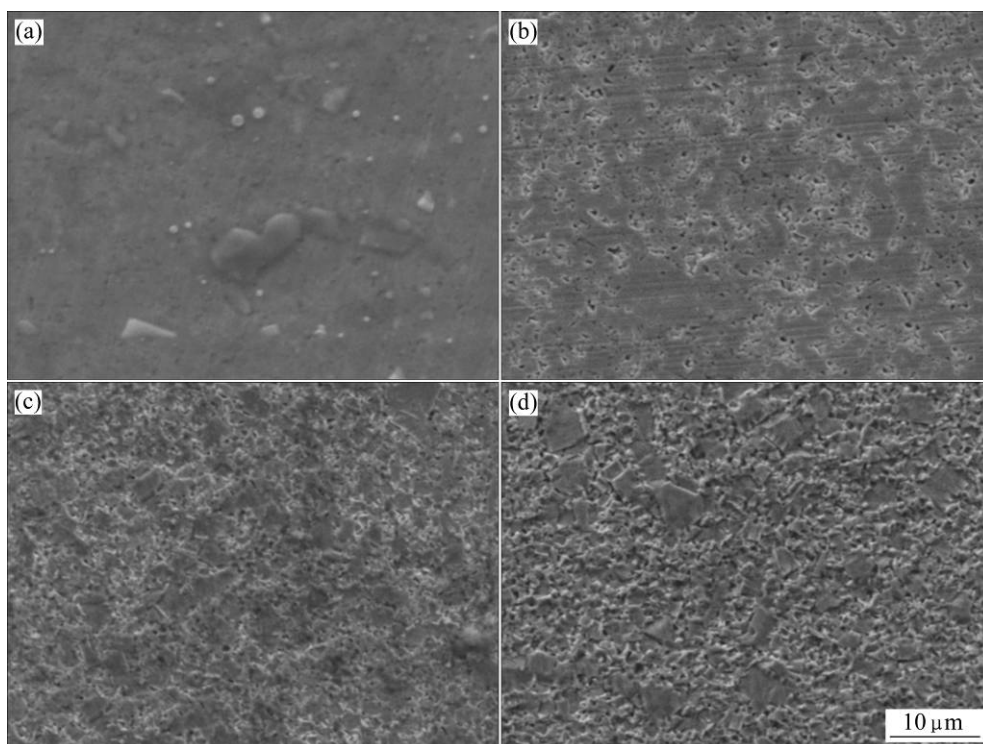


图 2 YG6 基体经不同化学脱钴处理后的表面形貌 SEM 像

Fig.2 SEM images of WC-6%Co substrates under different pretreatment conditions: (a) Treat 0; (b) Treat 1; (c) Treat 2-1; (d) Treat 2-2

果有限,并不能彻底去除基体表面 Co。虽然通过延长第一步浸蚀剂 B 和第二步浸蚀剂 C 的腐蚀时间,可更为彻底的去除粘结相 Co,但是延长第一步腐蚀时间,会使腐蚀深度不断加深,导致基体表面疏松,强度不断降低^[7-8]。

大量实验表明,经超声波振荡辅助化学脱钴处理可大大增强二步法对 Co 的腐蚀效果,能有效的缩短二步法的腐蚀时间,减小腐蚀深度,避免基体表面强度大幅度下降。为尽可能彻底除去基体表面 Co, YG10 和 YG13 均采用超声波振荡辅助化学脱钴处理。从 EDS 能谱分析可知, YG10 硬质合金基体超声波振荡辅助化学脱钴处理后,表面 Co 含量降至一个非常低的水平。图 3 所示是 YG10 经超声波振荡辅助化学脱钴处理的 SEM 和 EDS 分析。从 EDS 数据中可以看出, YG10 经超声波振荡辅助第一步处理后表面包覆的 WC 被有效去除, Co 充分显露;再经超声波振荡辅助第二步浸蚀剂 C 处理后,基体表面的 Co 去除得十分彻底,甚至比 YG3 和 YG6 的处理效果还要理想。通过对比 YG13 二步法静置处理和二步法超声波振荡辅助处理的 SEM 像可以看出,加超声波振荡辅助处理后,表面缺陷更为细小,表面粗糙度和表面缺陷密度明显增加,如图 4 所示。

2.2 化学脱钴处理对硬质合金基体沉积金刚石薄膜的影响

图 5 所示为 YG3 经不同化学脱钴处理对金刚石薄膜的影响。未经脱钴处理(Treat 0)的 YG3 沉积的金刚石薄膜晶形完整,但形核密度极低,且颗粒间孔洞很大,表面粒度较大,约为 6 μm ,如图 5(a)所示。经一步法处理(Treat 1)后的样品沉积的金刚石薄膜形核密度明显增加,但颗粒尺寸差异很大,二次形核严重,晶粒之间仍有较多空隙,如图 5(b)所示。这主要是因为一步法处理后基体表面缺陷密度较稀疏,不够致密。随着第一步浸蚀剂 B 腐蚀时间加长,金刚石成核密度逐渐变大,表面被金刚石颗粒覆盖,并连接成片,晶粒大小较为均匀,如图 5(c)和(d)所示。经 Treat2-2 处理后的基体沉积所得金刚石薄膜连续致密,颗粒细小均匀,晶粒均匀化程度大为提高,晶粒刻面清晰,如图 5(d)所示。研究发现, YG6、 YG10 和 YG13 经不同化学脱钴处理对金刚石薄膜的影响表现出与 YG3 极其相似的规律。但是,在未经处理的 YG3-YG13 四种硬质合金中,只有 YG3 和 YG6 可沉积上金刚石薄膜, YG6 上金刚石薄膜出现局部自动脱落现象,高 Co 含量硬质合金 YG10 和 YG13 难以沉积出金刚石薄膜,使用万用表测量薄膜表面为导通状态,说明主要为石墨相。

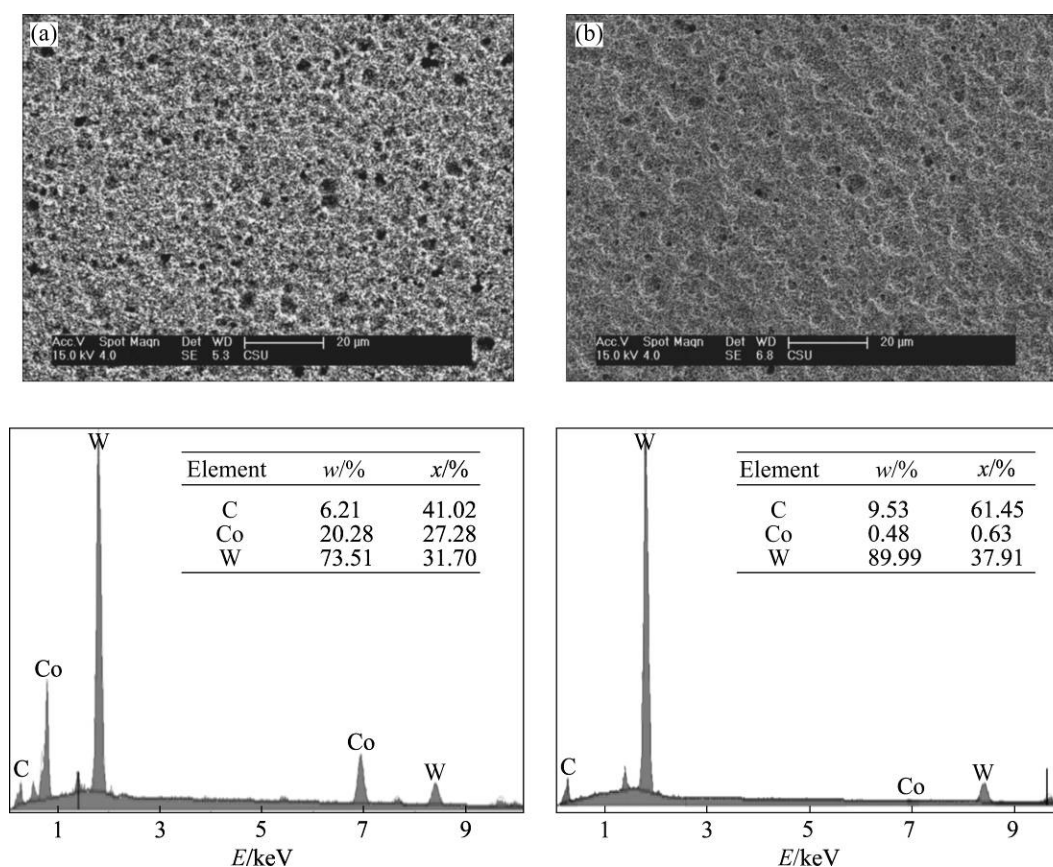


图3 YG10 经超声波振荡辅助化学脱钴处理的 SEM 像和 EDS 谱

Fig.3 SEM images and EDS patterns of WC-10%Co substrates after supersonic assisted chemical pre-treatment: (a) Reagent B supersonic assisted etching 15 min; (b) Reagent C supersonic assisted etching 1 min

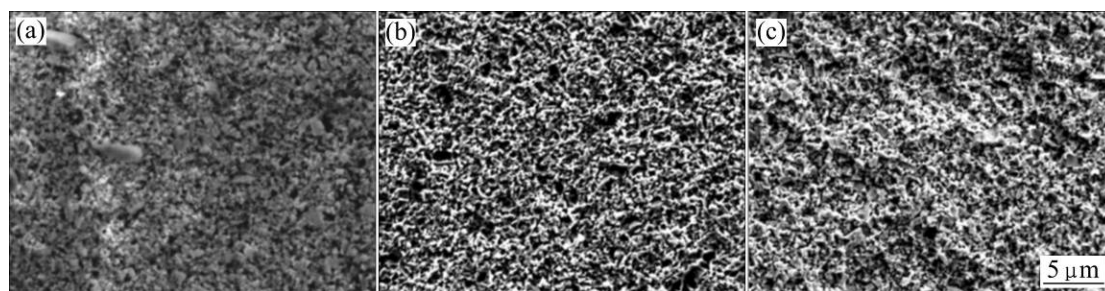


图4 YG13 基体经不同二步法化学脱钴处理后的表面形貌 SEM 像

Fig.4 SEM images of WC-13%Co substrates under various chemical pre-treatment: (a) Stewing treat 2; (b) Reagent B stewing etching, then reagent C supersonic assisted etching; (c) Supersonic assisted Treat 2

2.3 化学脱钴处理对不同钴含量硬质合金基体沉积所得金刚石薄膜结合强度的影响

薄膜与基体之间结合强度的好坏对薄膜的使用效果与使用寿命都有重要的影响。薄膜与基体的结合强度是评价薄膜质量最关键的指标,是保证薄膜满足其力学、物理和化学等使用性能的基本前提。目前,评价膜基结合强度的方法有多种,如划痕法、压入法、直接拉伸法、鼓泡法,以及一些改进的方法^[9-12]。

压入法是20世纪80年代初才提出作为检验结合强度的方法,20世纪80年代末将四棱锥压头(棱边引起的应力集中常使膜产生破裂)改为圆锥压头。进入20世纪90年代后压入法的力学理论分析得到发展,德国发展了用洛氏硬度计压入测试膜基结合强度的方法,并已于1991年成为德国工程师手册(VDI3198)中的标准之一。这种方法使用洛氏硬度计(1 471 N)加载,引起与压痕边缘相邻的膜层破坏。在卸载后用100倍的光学

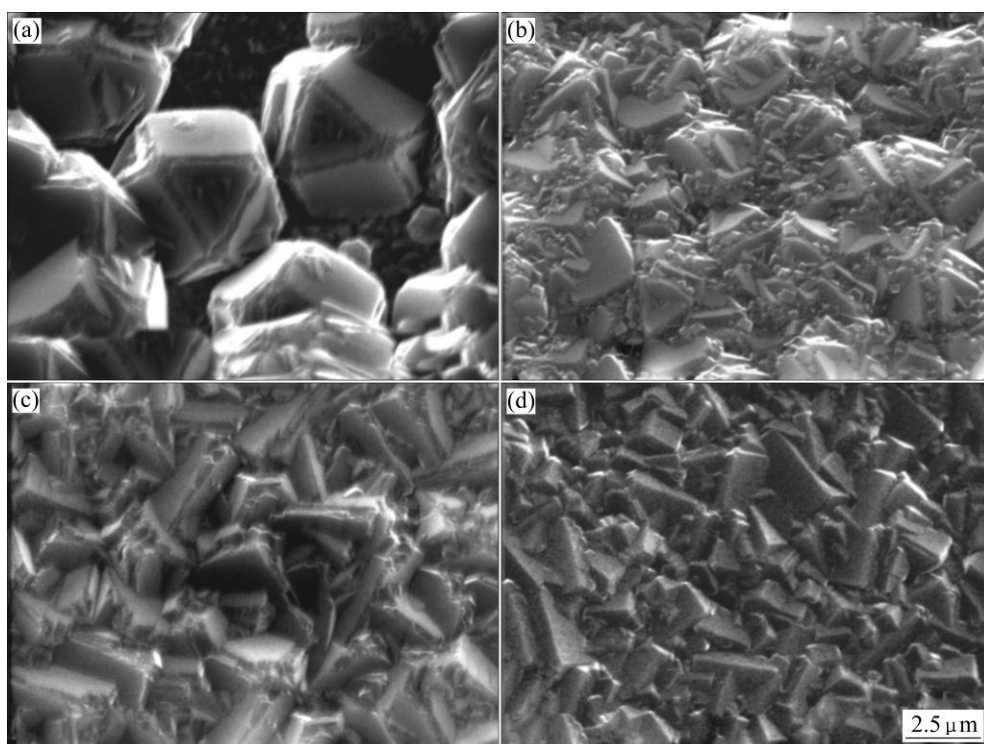


图 5 YG3 经不同预处理后所得金刚石薄膜的表面形貌

Fig.5 Surface morphologies of diamond coating on WC-3%Co substrate after various pretreatments: (a) Treat 0; (b) Treat 1; (c) Treat 2-1; (d) Treat 2-2

显微镜观察, 以评定其实验结果。将膜层破坏方式与图6所示的结合强度质量标准进行比较以评价其膜基结合强度的好坏。图中HF1~HF4(HF是德语中结合强度的缩写)表示有足够的结合强度, 而HF5~HF6表示结合强度不够。这种测试方法简便易行, 检测迅速, 尤其是在工业生产中对于质量控制是一种经济有效的方法。

由于所使用的基体为具有很高硬度的硬质合金, 为防止金刚石压头的崩裂和损坏, 采用用于测试硬质合金硬度的 Ra 600 N 载荷做压痕实验, 并使用高景深的扫面电镜观察压痕形貌, 以便更加清晰的反映压痕形貌的变化。为了便于分析, 我们仍然采用压入法测结合强度标准进行判定, 规定裂纹条数在 4 条以下者为 HF1。由于所用压痕载荷 600 N, 本文中取 HF1~HF2 表示具有足够结合强度, 而 HF3~HF6 表示结合强度不够。

表 5 所列为 105 个不同钴含量硬质合金基体经化学脱钴处理后沉积金刚石薄膜所得样品的结合强度分布统计表, 其中 YG3、YG6、YG10 和 YG13 的样品个数分别为 27、50、14、14 个。b 类塌陷主要是由于化学脱钴处理降低了基体表面强度, 本文将 b 类塌陷样品看作为结合强度不够试样。YG3 所得金刚石薄膜

样品具有足够结合强度的比例为 89%(包括 a、c、d 三类); 而 YG6、YG10 和 YG13 所得样品的相应值分别为 24%、7%和 0%。相反, YG3、YG6、YG10 和 YG13 所得金刚石薄膜严重破坏(包括 e、f、g 和 h 类)的比例分别为 0%、64%、72%和 79%。

图 7 所示为硬质合金基体经化学处理后沉积金刚石薄膜所得样品在 600 N 载荷下, 加载 20 s 后压痕区的 SEM 像。

就低钴硬质合金 YG3 而言, 化学处理工艺对压痕形貌有一定的影响, 但 Treat 1 与 Treat 2 的差别不是很明显, 均表现出较好的附着性能。相同沉积条件下, Treat 2-2 表现出最好的附着性能。对 27 个压痕实验进行统计发现, 结合强度 89%在 a、c、d 范围内。分布情况为表 5 中的前 4 类: a 类, 无破坏(无裂纹, 无剥落, 周边无塌陷), 共有 7 个压痕属于该类(占 26%), 见图 7(a); b 类, 周边只出现塌陷(无裂纹, 无剥落), 共有 3 个压痕属于该类(占 11%), 见图 7(b); c~d 类, 只出现裂纹(无剥落, 周边无塌陷), 共有 17 个压痕属于该类(占 63%), 其中裂纹数在 3 条以下的为 14 个(占 52%), 如图 7(c)所示, 裂纹数 5~6 条共 3 个(占 11%), 如图 7(d)所示。

就中钴硬质合金 YG6 而言, 化学处理工艺对压痕

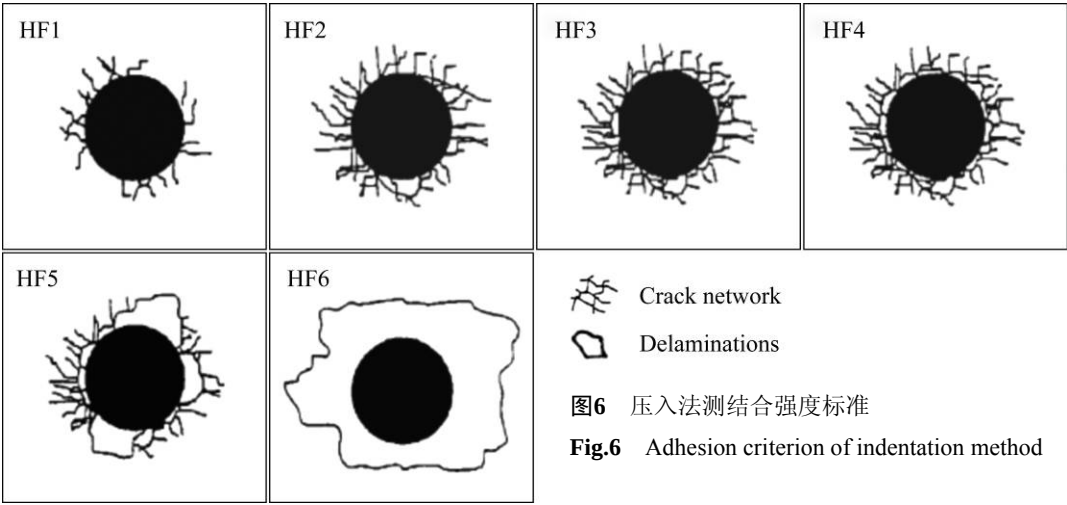


表 5 不同钴含量硬质合金经化学脱钴处理后所得金刚石薄膜样品结合强度分布

Table 5 Adhesion distribution of diamond coating on cemented tungsten carbide substrate after chemical surface pretreatments

Substrate	a	b	c	d	e	f	g	h
	Non-distroy	Collapse	HF1	HF2	HF3	HF4	HF5	HF6
WC-3%Co	26	11	52	11	0	0	0	0
WC-6%Co	10	4	10	4	8	6	32	26
WC-10%Co	0	21	0	7	0	0	43	29
WC-13%Co	0	0	0	0	21	43	7	29

形貌有很大的影响, Treat 1 明显差于 Treat 2 的处理效果, 相同沉积条件下, Treat 2-2 表现出最好的附着性能。对 50 个压痕实验进行统计发现, 八类结合强度均有出现, 分布比例如表 5 所示, 其中严重破坏的比例 60% 以上。

就高钴硬质合金 YG10 和 YG13 而言, 化学处理工艺对压痕形貌有很大的影响, Treat 1 与 Treat 2 差别较之 YG6 明显减小, 处理效果均要低于 YG6 的处理效果。其结合强度分布情况可通过表 5 和图 7 得知, 文中不再累述。

3 分析与讨论

对于硬质合金基体来说, 通过表面预处理来消除或降低钴的负面影响对于金刚石薄膜的形核、生长和性能是至关重要的。

尽管一步酸浸蚀法可以溶解表面 Co, 但是硬质合金基体表面的 WC 却不易被酸浸蚀。表面大量 WC 的存在 (>85%), 将阻碍酸刻蚀被 WC 包裹的 Co 以及深层的 Co, 即一步法只能浸蚀基体表面, 腐蚀层较浅, 仅有 1~2 μm 左右。这将导致基体表面缺陷稀疏, 金

刚石形核密度低。此外, 金刚石沉积过程中, 基体内部的钴原子容易在高温下扩散到表面影响金刚石薄膜的形核、生长和性能。相对而言, 二步法中, 第一步用试剂 B 先腐蚀 WC 颗粒, 为第二步用试剂 C 对 Co 的腐蚀打开了通道, 使第二步更有效地去除表面粘结相 Co。随着第一步腐蚀时间的延长, 腐蚀液能充分地 WC 反应, 使表面的 Co 充分显露出来, 并使表面更加粗糙, 大大增加了 Co 与第二步中腐蚀液的接触面积。腐蚀液能深入一定深度去除 Co, 这样不仅使表面 Co 含量大大降低, 而且进一步增加了基体表面的空隙率和粗糙度。

图 1 与图 5 对比表明, 样品的表面处理对金刚石薄膜形核密度的提高起了很重要的作用, 但金刚石的形貌和结构主要取决于沉积工艺参数。一般说来, 异质形核容易发生在粗糙表面, 因为粗糙的表面将大大降低金刚石的形核功。样品进行金刚石微粉超声波处理后, 金刚石粉末容易遗留在表面缺陷内成为籽晶, 沉积过程中金刚石容易在这些位置形核生长, 最后连接成片, 缺陷越细小越弥散, 通过籽晶效应形成的金刚石多晶膜就越致密。采用同样的条件沉积金刚石薄膜, Treat2-2 比没有经过酸腐蚀处理样品 Treat 0 的成核密度要高出几个数量级, 晶粒的生长更均匀, 晶形

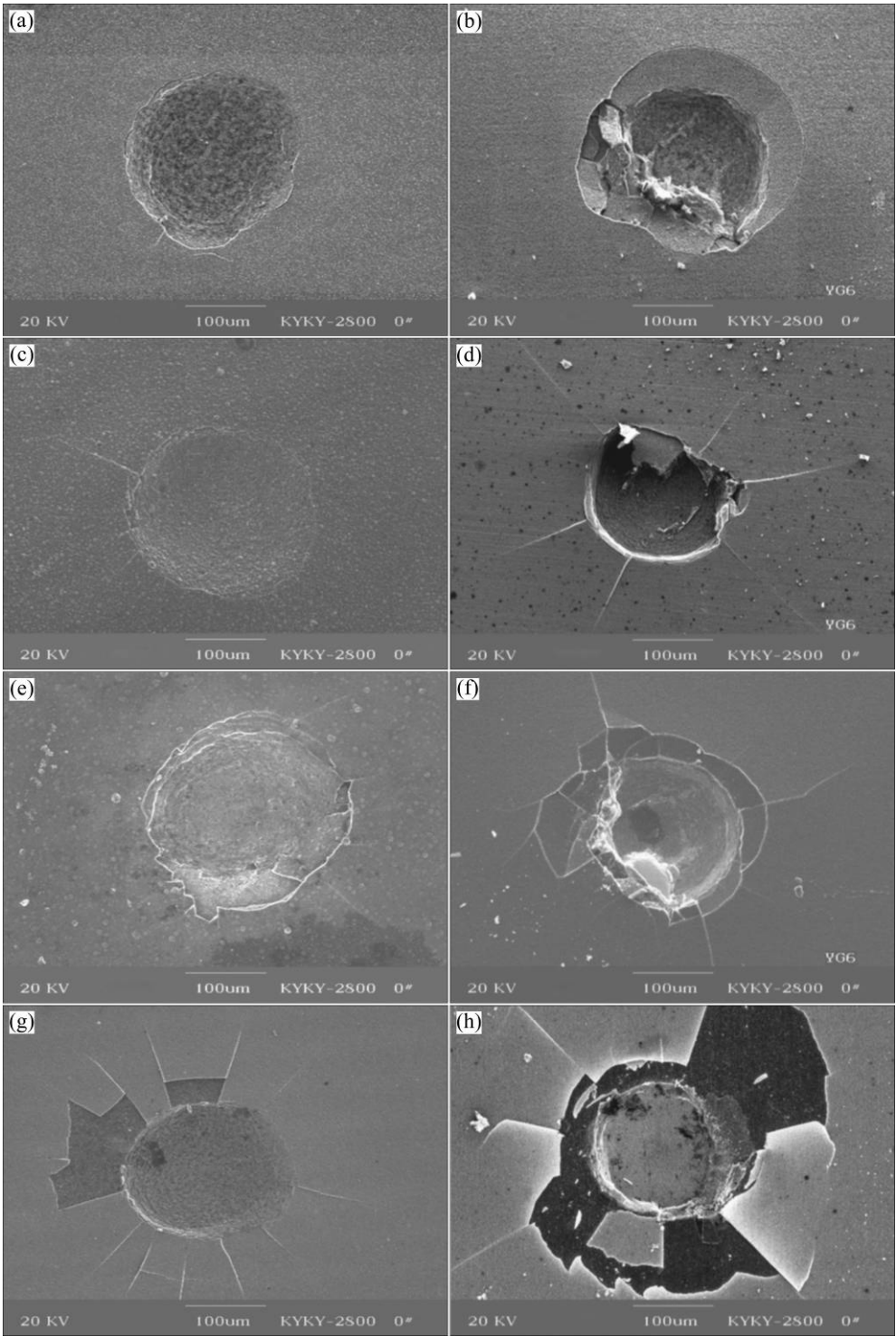


图 7 硬质合金基体经化学脱钴处理后所得金刚石薄膜压痕的扫描电镜形貌

Fig.7 SEM images of indentation crack morphology for diamond coating on cemented tungsten carbide substrate

清晰且完整。

硬质合金表面化学脱钴处理对金刚石薄膜的影响主要表现在两个方面：1) 基体表面被粗化，比表面积大大增加，金刚石在基体缺陷处的形核功大为降低，从而大大提高了金刚石薄膜的形核密度，使薄膜与基

体的接触面积大为增加，金刚石薄膜与基体的附着性得到有效改善；2) 基体表面抑制金刚石生长促进石墨生长的粘结相 Co 被有效地腐蚀，有效地降低或消除了钴对金刚石形核的不利影响，增强了金刚石的形核，改善了金刚石薄膜与基体间的界面状态。

YG3 硬质合金的 Co 含量较少, Co 对金刚石形核的抑制作用不是十分明显。因此, 不同化学脱钴处理所导致的附着性能的差异中第一方面的影响占主导地位。由于 Treat2-2 表面粗化效果最明显, 因此其形核密度最大, 薄膜最为致密, 金刚石薄膜与基体接触面积最大, 从而表现出最优异的附着性能。

随着基体表面 Co 含量的不断增加, 化学脱钴处理后在基体表面容易形成一层非常疏松的贫 Co 层, 而 Co 作为硬质合金的粘结相, Co 的去除将大大降低基体表面的强度^[8]。图 8 所示为 YG6 经二步法预处理后的截面形貌图, 从图中可以看出, 二步法处理后在 YG6 基体表面形成了一层非常疏松的贫 Co 层。

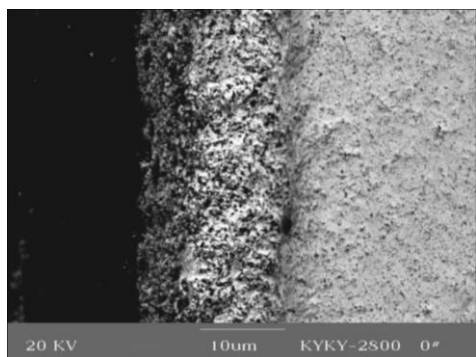


图 8 YG6 经二步法预处理后的截面形貌 SEM 像

Fig.8 SEM image of cutting edge at Treat 2-2 WC-6%Co substrate

从腐蚀表面的 SEM 分析可以看出, 随着 Co 含量的增加, 基体表面腐蚀的缺陷和孔洞不断增加, 且当高钴硬质合金要保持表面较低的 Co 含量水平必将造成表面产生大量腐蚀坑。二步法处理能有效提高形核率, 使 4 种基体均能生长出致密的金刚石薄膜, 并能一定程度上提高金刚石薄膜与基体的附着性能。随着基体 Co 含量的增加, 虽然可以通过增加腐蚀液浓度或腐蚀时间或超声波振荡辅助处理能够使基体表面钴含量保持在同一个水平, 但是却无法使膜/基结合强度保持在同一个水平。随着基体 Co 含量的增加, 二步法脱钴处理对改善膜-基附着性能的改善效果逐渐减小, 其主要是由于二步法处理对于高钴硬质合金来说存在两方面的局限性: 1) 沉积过程中 Co 在高温下向表面贫 Co 区迁移; 2) 硬质合金基体中 Co 的分布存在聚积以及化学位和 WC 晶粒取向的差异, 化学脱 Co 处理无法避免孔洞分布及大小的不均匀性, 腐蚀后 Co 聚集区转化成巨大的深坑。

CVD 金刚石膜的生长温度为 650~1000 °C, 高温下 Co 的迁移随着基体 Co 含量的增加对脱 Co 处理的

影响表现的越来越明显。将经二步法处理后的 YG13 硬质合金在 HFCVD 发应室中模拟金刚石沉积条件进行高温处理(工艺条件: 还原气氛 H_2 , 压力 30 torr, 基体监控温度 800 °C, 处理时间 4 h), 高温处理后的基体表面如图 9 所示。

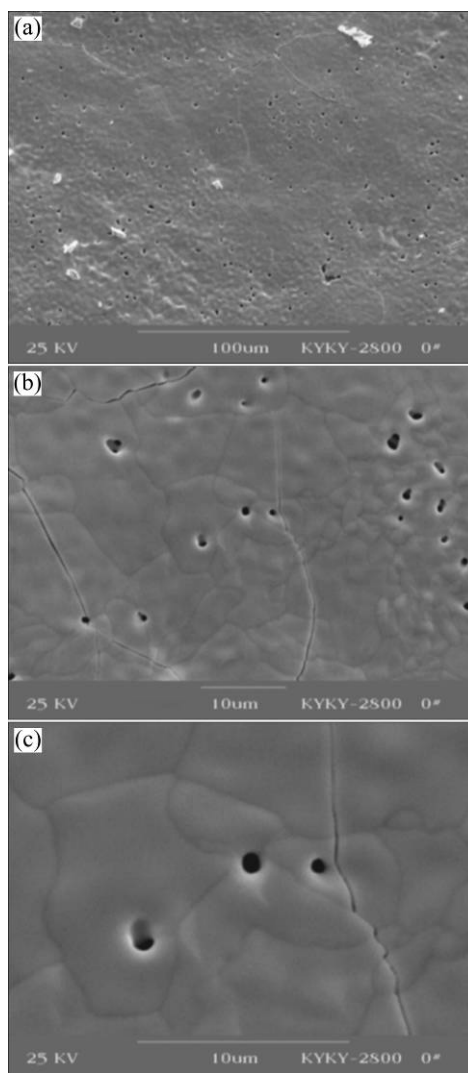


图 9 高温处理后 YG13 表面形貌的 SEM 像

Fig.9 SEM images of Treat 2 WC-13%Co substrate after high-temperature treatment ((a)~(c)200~5 000 倍的 SEM 像)

任意取两个点进行 EDS 分析, 基体二步法表面脱 Co 处理后的 Co 含量在 1%以下, 经高温处理的表面的 Co 含量又重新回到一个较高的水平, 甚至局部区域达到 38.78%, 这也进一步说明基体中存在 Co 的积聚, 如图 10 所示。

硬质合金的普遍制备方法为粉末冶金法, 即把 WC 粉和 Co 粉混合—压制成型—高温烧结, 该方法制备硬质合金内的金属晶粒在几微米左右, 某些高科技精细加工可以把晶粒控制在 100~300 nm 之间。晶粒

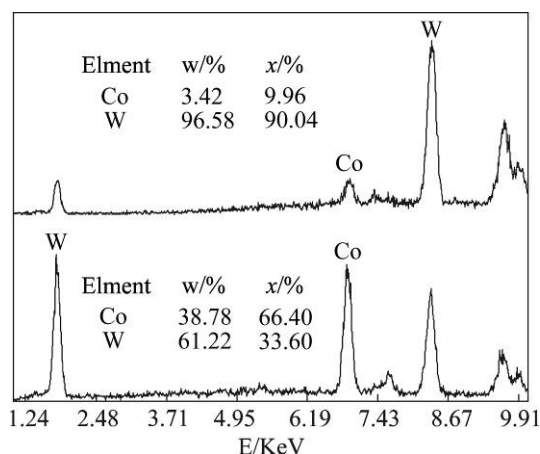


图 10 化学脱钴处理后的 YG13 进行高温处理后的表面 EDS 谱

Fig.10 Surface EDS patterns of Treat 2 WC-13%Co substrate after high-temperature

越细小, 晶界越多, 晶格点阵畸变越强烈, WC 晶体中的缺陷也就越多。硬质合金中的 Co 可以利用 WC 的表面、晶界、位错等缺陷发生迁移 (分别称为表面扩散, 晶界扩散和位错扩散等), 甚至可以在晶粒点阵内部发生迁移(称为体扩散)。

沉积前对基体进行脱钴处理, 基本可以去除去基体表面钴, 但是由于化学脱钴处理后的基体表层与内部存在Co的浓度梯度, 在高温下长时间沉积时, Co 必然逐渐向表层扩散, 而高蒸汽压的Co催化非金刚石碳(非晶碳、石墨)的形成, 当扩散导致金刚石薄膜与基体的界面处Co含量达到一定程度时, 就可能使已经沉积的金刚石形态的碳重新转化成非金刚石碳, 从而严重影响薄膜的附着强度。

另外, EDS 研究发现基体表面的 Co 分布差异很大, 表现出明显的不均匀性, 这主要是因为 WC 硬质合金为粉末冶金法制得, Co 作为粘结相, 容易在烧结过程中向表面迁移, 形成 Co 聚积, 出现钴池, 光学显微镜中表现为表面出现大量亮点。这些钴池在第二步法脱 Co 处理后, 在基体表面产生大量的深坑, 如图 11 所示。这些深坑, 在金刚石薄膜沉积过程中无法填充, 仍然遗留下来, 如图 12 所示。这些孔洞将直接影响刀具力学性能和使用性能, 在硬质合金刀具的使用过程很容易成为裂纹源, 导致刀具的破坏, 如图 12(e) 所示。

因此, 要改善高钴硬质合金的附着性能, 需有效地避免第二步法处理的两个局限性。对硬质合金表面进行硼化处理, 使基体表面 Co 与 B 形成稳定的化合物, 从而有效的固定住粘结相 Co, 消除钴的不利影响, 然

后通过适当的表面化学腐蚀使表面产生弥散分布的缺陷, 从而有效地提高形核率, 增加薄膜与基体接触面积, 达到改变膜-基界面状态的目的是一种比较有效的处理方法^[13-15]。

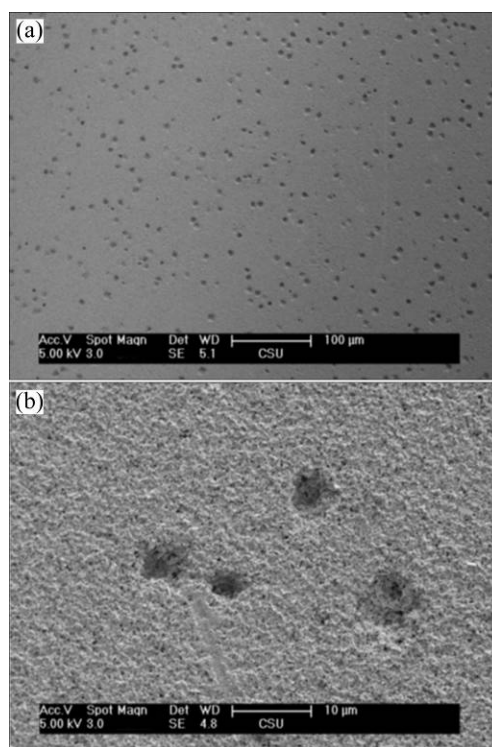


图 11 YG13 基体第二步法化学脱钴处理后的表面缺陷

Fig.11 Surface defect of Treat 2 WC-13%Co substrate

4 结论

1) 化学脱钴处理能有效降低硬质合金表面的 Co 含量。较之一步法处理, 第二步法的效果更加明显, 表面 Co 去除更为彻底, 表面缺陷更为致密, 更有利于增加形核密度和结合强度。对于不同 Co 含量硬质合金, 化学脱钴处理均能有效增加金刚石薄膜的形核密度, 得到十分致密的金刚石薄膜, 随着 Co 含量的增加, 化学脱钴处理后表面缺陷密度增加, 且超声波振荡辅助第二步法处理能更为有效地改善腐蚀效果, 明显增大表面缺陷密度。

2) 第二步法脱钴处理对改善低、中 Co 含量硬质合金的膜-基附着性能有十分明显的效果, 但随着基体 Co 含量的增加, 改善效果明显下降。随着 Co 含量的增加, 虽然可以通过增加腐蚀液浓度或腐蚀时间或超声波振荡辅助处理能够使基体表面钴含量保持在同一个低水平, 但是却无法使膜/基附着性能保持在同一个高水平。

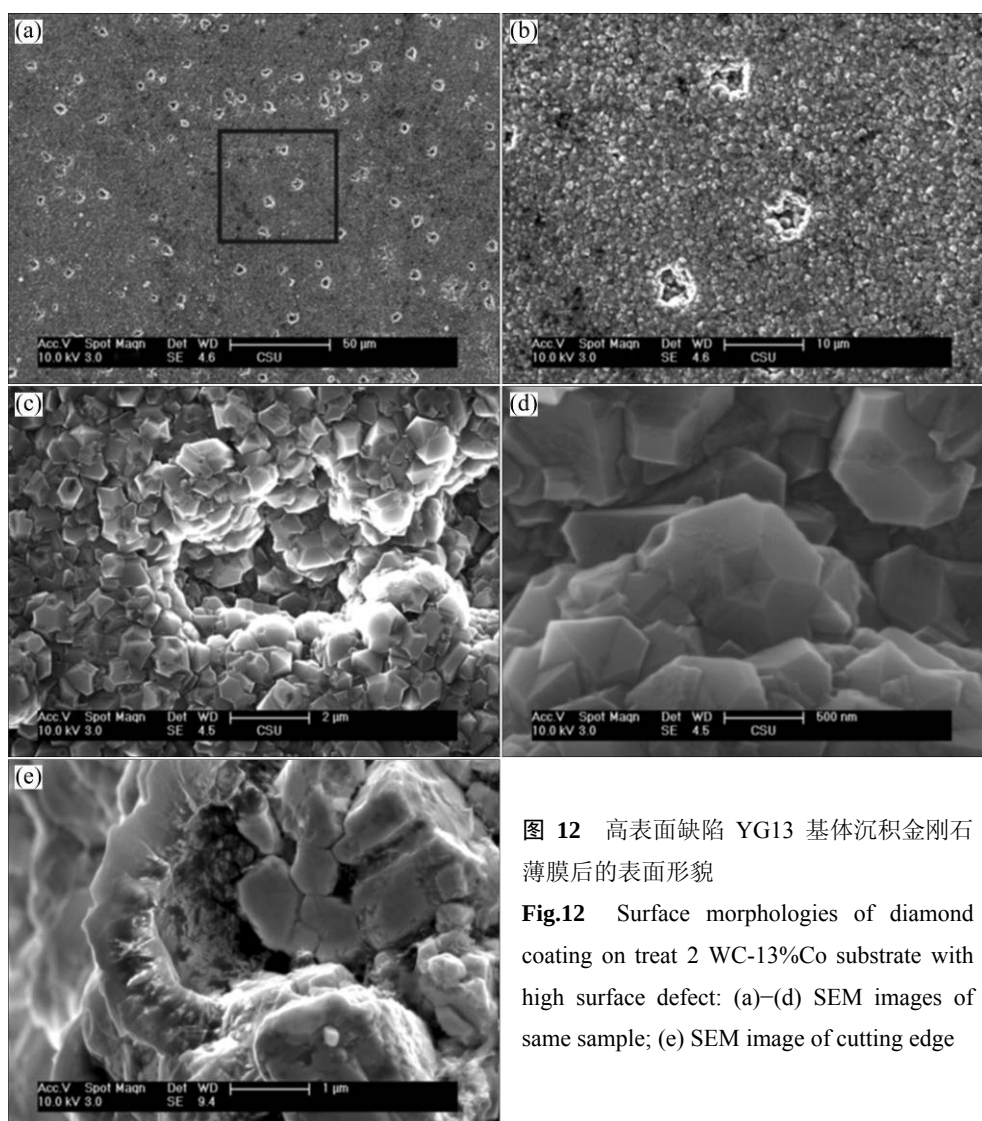


图 12 高表面缺陷 YG13 基体沉积金刚石薄膜后的表面形貌

Fig.12 Surface morphologies of diamond coating on treat 2 WC-13%Co substrate with high surface defect: (a)–(d) SEM images of same sample; (e) SEM image of cutting edge

3) 化学脱钴处理能有效改善薄膜与基体的结合强度,但是存在两方面的局限性:一是沉积过程中 Co 在高温下向表层扩散迁移;二是硬质合金基体中 Co 的分布存在聚积,化学脱 Co 处理无法避免孔洞分布及大小的不均匀性,腐蚀后 Co 聚集区转化为巨大的深坑。

REFERENCES

- [1] 方莉俐. CVD金刚石薄膜基体材料的选择[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2004, 141(3): 50–51.
FANG Li-li. Selection of CVD diamond film substrates[J]. Diamond & Abrasives Engineering, 2004, 141(3): 50–51.
- [2] SAHOO B, CHATTOPADHYAY A K. On effectiveness of various surface treatments on adhesion of HF-CVD diamond coatings to tungsten inserts[J]. Diamond and Related Materials, 2002(11): 1660–1669.
- [3] NESLADEK M, VANDIERENDONCK K. Adhesion of diamond coatings on cemented carbides[J]. Thin Solid Film, 1995, 270: 184–188.
- [4] INSPEKTOR A, OLES E J, BAUER C E. Theory and practice in diamond coated metal-cutting tools[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 1997(15): 49–56.
- [5] 朱红梅, 匡同春, 向雄志. 硬质合金上沉积金刚石膜的基体预处理方法进展[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2007, 157(1): 78–82.
ZHU Hong-mei, KUANG Tong-chun, XIANG Xiong-zhi. Progress in substrate pretreatment of cemented carbide coated with CVD diamond film[J]. Diamond & Abrasives Engineering, 2007, 157(1): 78–82.
- [6] 曾谊晖, 刘 忠, 罗飞霞, 柏春旺. 高钴硬质合金上化学气相沉积金刚石膜的研究[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2004, 139(1): 31–33.
ZENG Yi-hui, LIU Zhong, LUO Fei-xia, BAI Chun-wang. Study on CVD diamond coatings on cemented carbide substrate

- with high content of cobalt[J]. *Diamond & Abrasives Engineering*, 2004, 139(1): 31-33.
- [7] 杨莉,余志明,殷磊,刘昕. 硬质合金基体腐蚀工艺对金刚石薄膜的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2004, 14(3): 429-434.
- YANG Li, YU Zhi-ming, YIN Lei, LIU Xin. Effect of various surface treatments on diamond films deposited on WC26% Co[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2004, 14(3): 429-434.
- [8] 宋金亮,赵燕玲. 去钴深度的测定及其对硬质合金性能的影响[J]. *广东微量元素科学*, 2006, 18(8): 58-61.
- SONG Jin-liang, ZHAO Yan-ling. The measurement of Co-etched depth and its effects on the performance of Cemented Carbide[J]. *Guang Dong Wei Liang Yuan Su Ke Xue*, 2006, 18(8): 58-61.
- [9] BURNETT D J, RICKERBY D S. The relationship between hardness and scratch adhesion[J]. *Thin Solid Films*, 1987, 154: 403-416.
- [10] HEINKE W, LEYLAND A, MATTHEWS A. Evaluation of PVD nitride coating, using impact, scratch and Rockwell-C adhesion tests[J]. *Thin Solid Films*, 1995, 270: 431-438.
- [11] 谢中维,朱静. 薄膜结合强度的刮剥式测量方法[J]. *材料科学与工程*, 1998, 16(1): 53-56.
- XIE Zhong-wei, ZHU Jing. The scraping method for adhesion measurement of coatings[J]. *Materials Science & Engineering*, 1998, 16(1): 53-56.
- [12] FAN Q, FERNANDES A, PEREIRA E. Evaluation of adherence of diamond coating by indentation method[J]. *Vacuum*, 1999, 52: 163-167.
- [13] TANG W, WANG S, LU F. Preparation and performance of diamond coatings on cemented carbide inserts with cobalt boride interlayers[J]. *Diamond and Related Materials*, 2000(9): 1744-1748.
- [14] 魏秋平,余志明,马莉,胡德莹. YG6硼化综合处理后基体温度对金刚石薄膜的影响[J]. *中国表面工程*, 2006, 19(6): 29-34.
- WEI Qiu-ping, YU Zhi-ming, MA Li, HU De-ying. Effect of substrate temperature on diamond film on boronized WC-6%Co substrate[J]. *China Surface Engineering*, 2006, 19(6): 29-34.
- [15] 魏秋平,余志明,马莉,游小龙. YG13硼化处理后沉积气压对金刚石薄膜的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2007, 17(5): 775-782.
- WEI Qiu-ping, YU Zhi-ming, MA Li, YOU Xiao-long. Effect of ambient pressure on diamond films on boronized WC-13% Co substrates[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2007, 17(5): 775-782.

(编辑 陈爱华)