

文章编号: 1004 - 0609(2004)03 - 0429 - 06

硬质合金基体腐蚀工艺对金刚石薄膜的影响^①

杨 莉¹, 余志明¹, 殷 磊¹, 刘 昕¹, 苏伟涛¹, 李泳侠², 邹 丹²

(1. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083; 2. 湖南银洲有色高技术有限公司, 长沙 410083)

摘 要: 采用不同的预处理方式浸蚀 YG6 硬质合金基体表面, 随后在热丝化学气相沉积装置上沉积了金刚石薄膜。用扫描电子显微镜、X 射线衍射仪以及洛氏硬度计对样品进行了分析检测。结果表明: 一步或两步浸蚀法都能抑制沉积过程中基体表面钴的不利影响。采用两步法, 即 Murakami 剂 30 min 腐蚀碳化钨相, 再用 $H_2SO_4:H_2O_2 = 3:7$ (体积比) 混合酸腐蚀 30 s 去除钴相, 基体表面粗糙, 金刚石薄膜形核密度高, 结晶质量较好, 金刚石涂层与硬质合金基体结合良好。

关键词: 金刚石薄膜; 硬质合金; 表面预处理

中图分类号: TG 135.5; O 484.1

文献标识码: A

Effect of various surface treatments on diamond films deposited on WC-6% Co

YANG Li¹, YU Zhiming¹, YIN Lei¹, LIU Xin¹, SU Weirao¹,
LI Yongxia², ZOU Dan²

(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University,
Changsha 410083, China;

2. Hunan Yingzhou Nonferrous Metals Hi-Tech Limited Company, Changsha 410083, China)

Abstract: The diamond films were deposited on the cemented WC-6% Co with different surface pretreatments via hot filament chemical vapor deposition. The surface morphology, texture and adhesion of the diamond films were investigated by means of scanning electron microscope, X-ray diffractometer and Rockwell hardness tester. The results show that one- and two-step chemical etching pretreatments can effectively reduce the content of cobalt on the surface of WC substrate. Comparing with different etching technology, firstly using Murakami reagent for 30 min, then an $H_2SO_4:H_2O_2 = 3:7$ (volume ratio) solution for 30 s, the diamond nucleation density is greatly increased, resulting in a good adhesion between diamond film and the substrate.

Key words: diamond film; cemented carbide; surface pretreatment

由于金刚石膜具有优异的物理和化学性能, 具有高硬度、低摩擦系数、高弹性模量、高热导、高绝缘、宽能隙和载流子的高迁移率等特性, 广泛适用于各个工业领域。作为现代切削工具主导产品的硬质合金刀具在表面沉积一层金刚石薄膜后, 不仅可以提高刀具的使用寿命 3~10 倍, 而且有利于提高精细加工质量。有关金刚石涂层硬质合金的研

究, 已受到世界各国研究人员的广泛重视^[1, 2]。20 世纪 80 年代以来, 国内工具行业不断扩大, 各种硬质合金刀具的品种已经扩展到各种切削工具的领域, 可转位硬质合金刀具也由简单的车刀、面铣刀扩大到各种精密、复杂、成型刀具领域^[3], 这其中与金刚石薄膜的发展有着直接的关系。

目前开发出的超硬合金刀具, 可以有效地消除

① 收稿日期: 2003 - 07 - 09; 修订日期: 2003 - 09 - 05

作者简介: 杨 莉(1978 -), 女, 硕士研究生。

通讯作者: 杨 莉; 电话: 0731 - 8830335; E-mail: li_yangli@sina.com

传统刀具材料硬度与韧性之间的矛盾,使有色金属、玻璃纤维、碳纤维、超硬合金及硬质合金等超难加工材料的切削加工问题得到解决。但是,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的改善^[2, 4]。切削实验的结果表明,涂层与基体之间的粘结强度是决定金刚石涂层刀具寿命的关键因素^[5]。如何提高金刚石涂层在硬质合金刀具基体上的附着性能,一直是研究的重点。

Soderberg 等^[6]研究认为,附着力差的主要原因可以归纳为3个方面:(1)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;(2)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;(3)金刚石与硬质合金线膨胀系数、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。其中作为粘结相钴的负面影响尤其不能忽视^[7, 8]。为了提高金刚石的形核密度,抑制钴的作用,人们尝试了各种基体表面预处理方法,如基体表面脱钴或钝化、改变基体成分以及镀制中间过渡层等^[9]。采用一步腐蚀性酸溶液,如 HCl, HNO₃ 或 H₂SO₄ 等与基体表面的钴反应,形成稳定化合物来达到去钴目的,是目前最简单也是最常用的方法。然而,硬质合金基体表面 WC 的含量到达 85% 以上,阻碍了酸对钴的进一步浸蚀^[10]。故简单的一步法不能有效地消除硬质合金表面的钴。20 世纪 90 年代一些学者采用碱处理 Murakami 试剂浸蚀碳化钨相,后用酸处理钴相的两步法,在实验和应用中取得了很好的效果^[11]。

本研究采用一步和两步腐蚀工艺,选取硬质合金基体在热丝 CVD 装置上沉积金刚石薄膜。目的是比较并确定合适的浸蚀工艺,部分或全部刻蚀钴的影响,使基体表面得到清洁和粗化,提高金刚石形核率和结合强度,得到高质量的金刚石涂层硬质合金刀具。

1 实验

1.1 基体材料与表面处理

实验采用湖南银洲有色高技术有限公司生产的 YG6(WC-6%Co)硬质合金,尺寸规格为 7.5 mm × 7.5 mm × 3.0 mm。基体沉积前进行不同的腐蚀处理,标记为‘Untreat’、‘Treat 1’和‘Treat 2’,其工艺如下:

Untreat: 未经任何处理

Treat 1: HNO₃: HCl: H₂O = 1: 1: 1(体积比),

浸蚀时间 15 min

Treat 2: 一步 Murakami 试剂 K₃[Fe(CN)]₆: KOH: H₂O = 1: 1: 10(体积比),样品浸蚀时间分别为 10, 20 和 30 min(分别标记为 Treat 21, Treat 22, Treat 23); 两步 H₂SO₄: H₂O₂ = 3: 7(体积比),浸蚀时间 30 s。

浸蚀过的样品用丙酮和 0.5 μm 金刚石微粉混合液,在超声波清洗仪中振荡 15 min。

1.2 金刚石薄膜沉积工艺

采用热丝法沉积金刚石薄膜,具体工艺参数见表 1。所用设备为国产 CSU 550 I 型超高真空磁控溅射多功能镀膜机,装置包括真空反应室、进气流量控制和排气系统、混合气体裂解的热丝加热电源、基体水冷系统以及基体测温监视设备等。反应器中钨丝平行排布于矩形架上,采用直径为 0.4 μm 的钨丝 5 根,将其绕 18 匝,灯丝间距为 6 mm,形成 24 mm × 30 mm 的加热区,见示意图 1。各段钨丝的两端用弹簧绷紧并互相绝缘,以防钨丝在高温下变形。反应气体流量由 D08-3B/ZM 型质量流量计精确控制。灯丝温度用光学高温计测定,基体温度用置于基体下端的热电偶测定。

表 1 沉积工艺参数

Table 1 Parameters of thin film deposition

Chamber pressure	Flow of gases		Filament temperature
3.77 × 10 ³ Pa	H ₂ (99.99%) 30 cm ³ /min	CH ₄ (99.999%) 1 cm ³ /min	2 100~ 2 200 °C
Substrate temperature	Electric current	Filament substrate distance	Duration of deposition
650~ 700 °C	50 A	8 mm	7 h

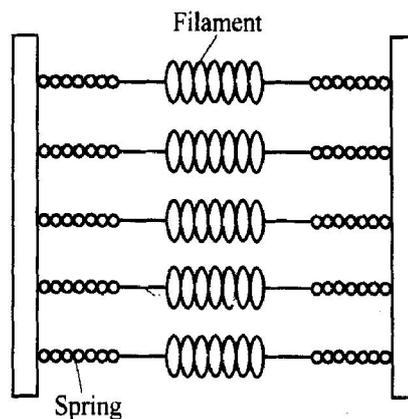


图 1 灯丝变形自动补偿灯丝架
Fig. 1 Structure of filaments used in CVD

1.3 分析检测方法

腐蚀后样品的硬度在 HVA-10A 型小负荷维氏硬度计上测量, 选取载荷 19.6 N 加载 15 s。沉积前后样品的表面形貌以及浸蚀后样品表面和断面钴含量的变化用 KYKY-2800 型扫描电镜及 FINDER1000 型能谱仪分析, 用 D/max-rA 型 X 射线衍射仪对金刚石薄膜的成分和晶体结构进行检测, 最后在 69-1 型布洛维光学硬度计上用压痕法检测金刚石薄膜与硬质合金基体的结合情况。

2 结果与讨论

2.1 腐蚀处理对基体的影响

图 2 所示分别为未处理和不同腐蚀工艺后基体表面形貌。与未进行任何处理的样品 (Untreat) 相比, 一步法 (Treat 1) 和两步法浸蚀 (Treat 2) 的效果相对较好。从图中可以看到, 处理后的基体, 表面粗糙, WC 颗粒外露, 晶粒间形成很多细小的沟槽和小孔洞, 说明钴得到有效去除或降低。但一步法的效果明显不如两步法。在两步法中, 增加第一步腐蚀时间, 发现 WC 表面刻蚀严重, 粗糙度和孔隙度随之增加, 见图 2(d), (e)。

图 3 所示为未处理、经一步处理和两步处理后, 基体表面钴的含量及相应的硬度变化。腐蚀使表面钴含量都有降低, Treat 23 已降到了 0.82%。

在两步法中, 随腐蚀时间延长, 钴含量减少, 表面粗糙度和腐蚀深度随之增加, 这在图 2(d), (e) 中是显而易见的。另外, 硬质合金基体的硬度也降低了。这主要是由于表层钴去除后留下大量孔洞, 引起组织的疏松, 从而影响表面的强度^[2]。

对 WC-Co 进行预处理, 抑制钴的负面影响是非常有必要的。一步法中, 盐酸和硝酸的混合物加速了钴的去除并且提高了基体表面的粗糙度。两步法中, 第一阶段用 Murakami 溶液先腐蚀 WC 颗粒, 为第二步用 $H_2SO_4 + H_2O_2$ 对钴去除打开了便利通道, 能更显著的引入形核缺陷和孔洞, 提高了表面粗糙度。腐蚀时间的延长对去钴效果有利。这可从 Treat 23 基体截面形貌 (图 4) 进一步得到证实。腐蚀时间为 30 min 的样品, 脱钴层已深入到 10 μm 以下, A 点几乎没有钴, 距基体表面 5 μm B 处, 钴含量增加至 2.52%, 随着深度的增加, 在约 20 μm 深的 D 点钴含量达到了 5.05%。有效深入地除去基体表面的钴, 可以防止沉积过程中钴扩散到基体表面, 为高质量金刚石薄膜的沉积提供了有利条件。

2.2 金刚石薄膜的形貌分析

图 5 所示为不同处理金刚石薄膜的表面形貌。用盐酸和硝酸混合液浸蚀的碳化钨基体, 沉积出的金刚石颗粒基本均匀, 粒度较大, 约为 6 μm , 晶形较金

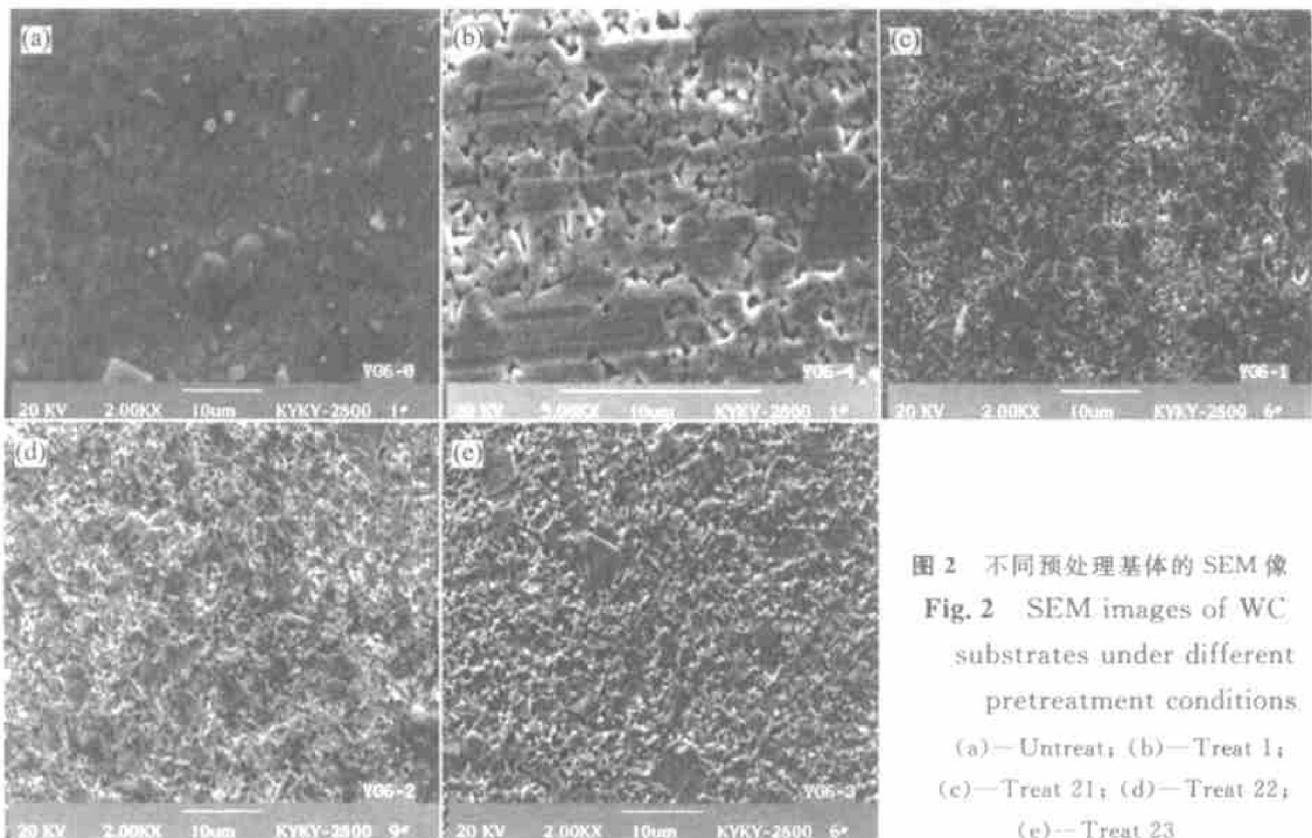


图 2 不同预处理基体的 SEM 像
Fig. 2 SEM images of WC substrates under different pretreatment conditions.
(a)—Untreat; (b)—Treat 1;
(c)—Treat 21; (d)—Treat 22;
(e)—Treat 23

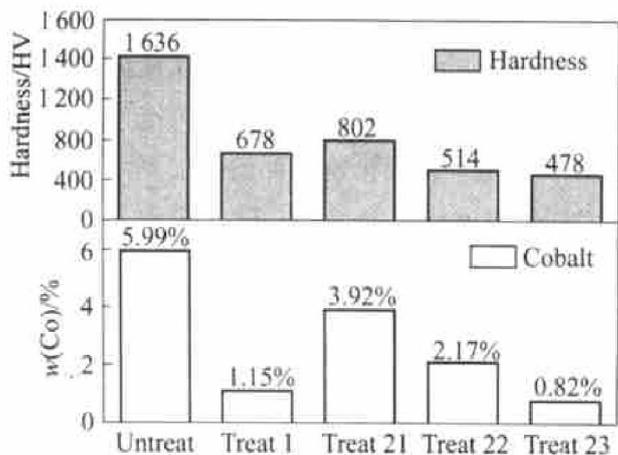


图3 不同预处理后基体表面钴的含量和硬度的变化

Fig. 3 Surface hardness and cobalt content of WC substrates after various pretreatments

完整,但颗粒间孔洞很大,成膜质量较差,如图5(b)。改用两步浸蚀的Treat 21样品(见图5(c))成核密度很低,表面金刚石颗粒较大,且堆放杂乱,晶粒出现两个层次,为二次形核现象。第一步Murakami试剂腐蚀时间加长后,样品Treat 22成核密度变大,表面被金刚石颗粒覆盖,并连接成片。Treat 23样品薄膜连续致密,晶粒细小均匀,为三角锥状,有(110)和八面体的(111)的小面化晶体,(110)晶面较多。局部放大可以发现只有少量二次形核后长大的晶粒,晶形清晰,为立方八面体结

构,如图5(e)。

从以上实验结果可知,样品的表面处理对金刚石薄膜成核质量的提高起到很重要的作用。样品进行金刚石细粉超声波处理后,金刚石粉末使基体表面产生划痕、凹面、微裂纹等缺陷,原始表面遭到破坏。缺陷处能量较高,金刚石容易在这些位置形核^[13],其中大小适中的缺陷可以降低成核的自由能,使活性碳基团在划痕处成核生长,不断长大,最后连接成片,形成金刚石多晶膜。基体表面能提高,有利于增加金刚石晶粒与基底之间的浸润角,

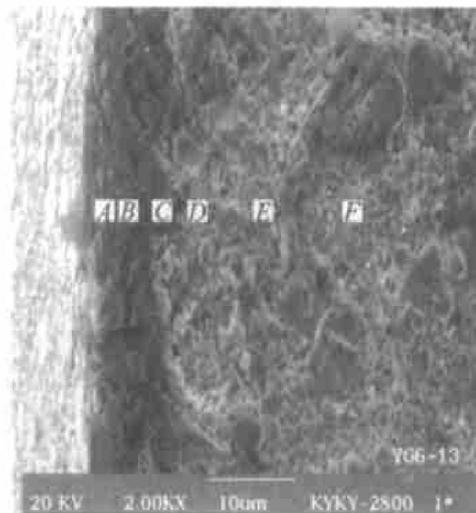


图4 两步法处理30 min后样品的截面形貌

Fig. 4 SEM micrograph of cutting edge at Treat 23 WC-Co substrate

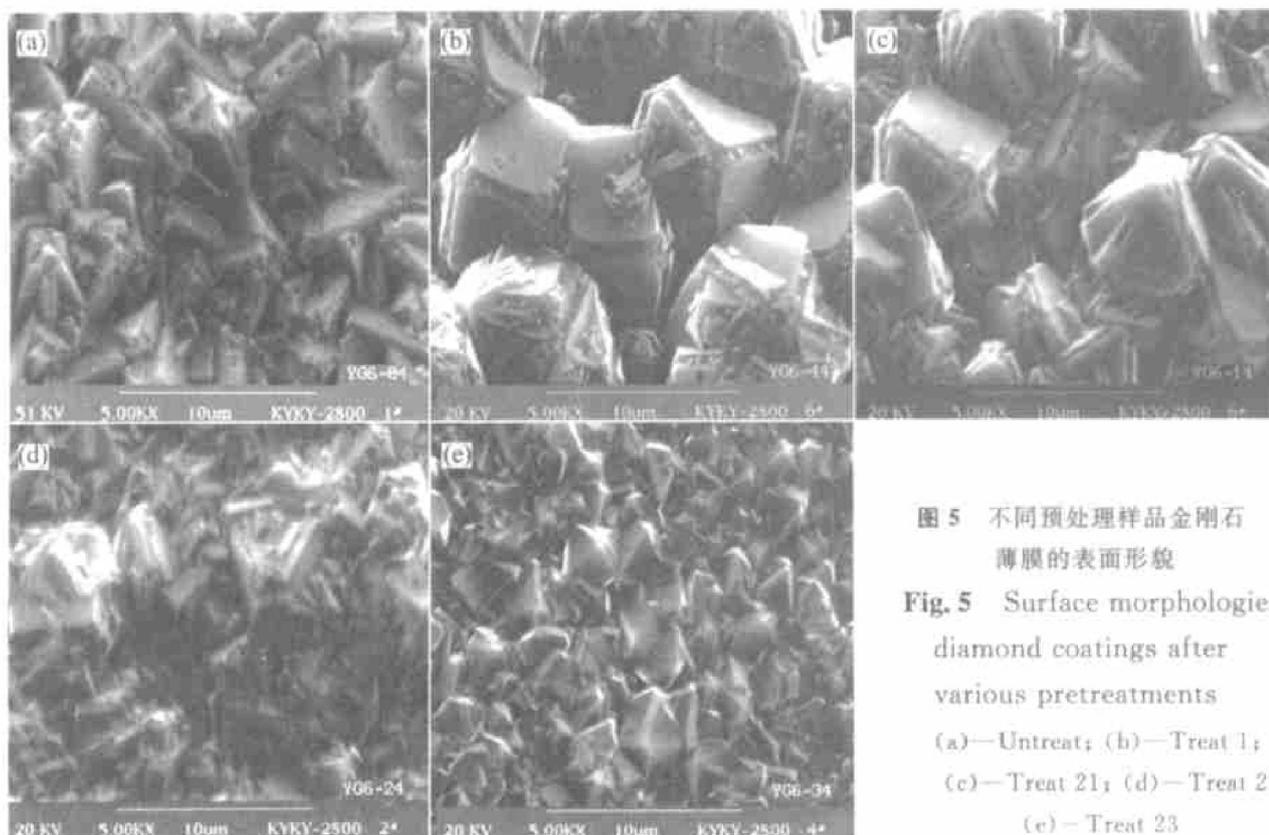


图5 不同预处理样品金刚石薄膜的表面形貌

Fig. 5 Surface morphologies of diamond coatings after various pretreatments (a)—Untreat; (b)—Treat 1; (c)—Treat 21; (d)—Treat 22; (e)—Treat 23

也促进了金刚石的形核。另外, 细小的金刚石颗粒镶嵌在基片表面, 产生籽晶效应, CVD 金刚石在这些金刚石粉末上经过同质外延发生, 大大提高了金刚石的形核率, 而且由高的形核密度生长出来的金刚石薄膜质量较高, 晶粒均匀薄膜致密。可见膜生长的初始状态与金刚石的形核有很大关系。用同样的条件沉积金刚石薄膜, Treat 23 比没有任何处理样品(如图 5(a)) 的成核密度高 2~3 个数量级, 晶粒的生长更均匀。

两步法中第一步的作用是去除硬质合金表面的 WC, 随着第一步腐蚀时间延长, 腐蚀液能充分地与 WC 反应, 使表面的钴充分显露, 这样在第二步酸腐蚀液中能深入一定深度去除钴, 产生更多的显微孔洞(见图 2), 成核密度有一定的提高。从图 5 中比较发现, 样品 Treat 23 薄膜质量最好, 晶粒度为 2~3 μm , 薄膜致密。可见采用 Treat 23 两步法处理工艺, 能使基体表面获得较低的钴含量, 有利于提高薄膜质量。

经腐蚀处理的样品沉积金刚石涂层后进行 X 射线衍射分析, 如图 6 所示。样品均出现了金刚石 (111) 和 (110) 衍射峰, (311) 衍射峰的强度较低。Treat 23 样品衍射强度比 $I_{(110)}/I_{(111)} = 144.68$, 远远大于金刚石标准粉末样品衍射强度比 25, 说明样品金刚石薄膜的生长条件不同, 将引起晶体取向的变化, 导致了 (110) 面的 X 射线衍射峰值最高, 而 (111) 面的次之。这证明浸蚀处理后金刚石的 (110) 面择优取向显著。因此, 要满足不同条件应用, 必须严格控制金刚石薄膜的生长条件, 得到所需要的金刚石膜结构和形貌, 使其性能达到实际应用的要求。

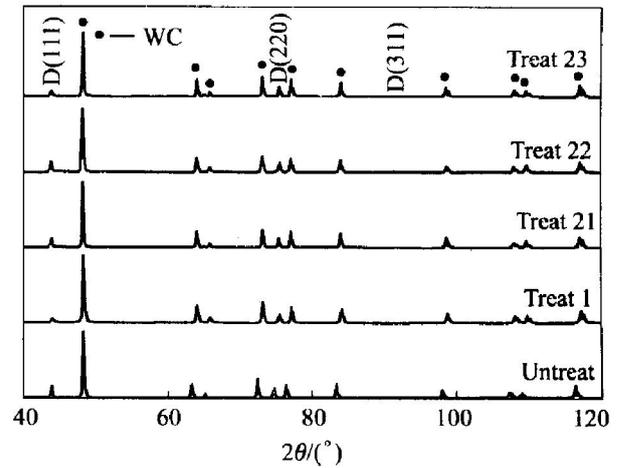


图 6 不同预处理后样品金刚石薄膜的 X 射线衍射谱

Fig. 6 XRD spectra of deposited diamond films under different pretreatment conditions

2.3 金刚石薄膜的附着力

硬质合金基体上直接沉积金刚石薄膜(样品 Untreat)时, 由于基体光滑以及钴的溶碳作用的影响, 金刚石薄膜质量不高, 与基体附着力较差, 在加载过程中涂层自行破裂, 压坑塌陷很深, 如图 7(a) 所示。图 7(b) 为样品 Treat 23 在 588 N 载荷下压痕形貌, 压痕呈规则的圆形, 几乎没有裂纹, 压痕直径较小, 涂层表现出较好的附着力。这进一步说明了采用两步处理, 即经 Murakami 试剂腐蚀 WC 基体 30 min 后用 $3\text{H}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}_2$ 浸蚀 Co 约 30 s, 基体钴含量降低到 0.82%, 表面粗糙度最大, 通过金刚石与基体间机械咬合效应, 增加了金刚石与基体之间的摩擦阻力, 从而提高了金刚石薄膜涂层的附着强度^[14, 15]。

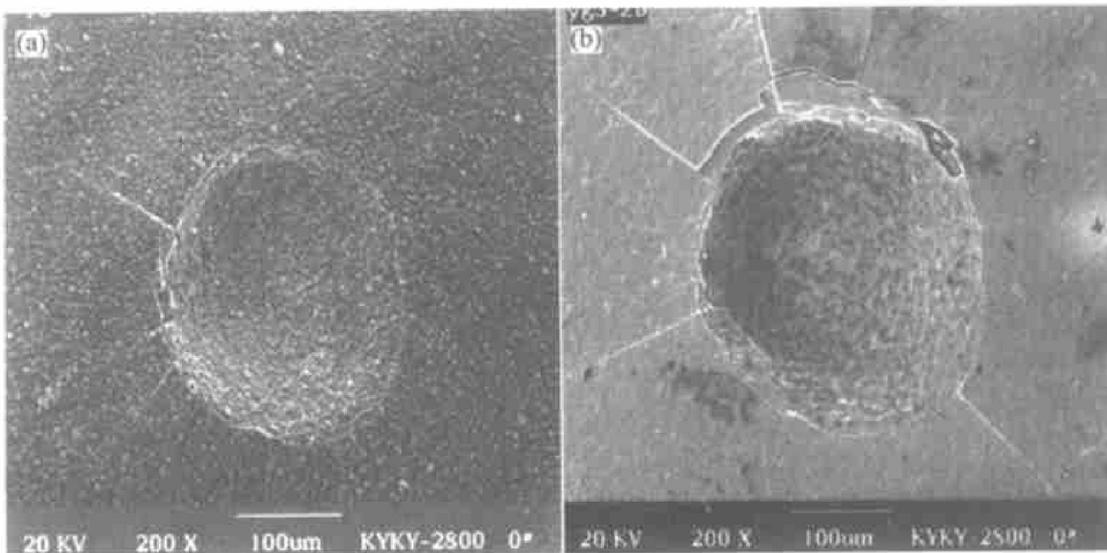


图 7 基体不同处理金刚石涂层压痕的扫描电镜形貌

Fig. 7 SEM images of indentation crack morphology for diamond coating under different pretreated substrates

3 结论

1) 硬质合金基体经一步或两步浸蚀法都能抑制金刚石沉积过程中表面钴的不利影响。

2) 较之一步法, 两步法处理的硬质合金表面可以沉积出质量高、附着力好的金刚石薄膜。

3) 两步浸蚀法采用 Murakami 剂浸蚀 30 min, 再用 $H_2SO_4:H_2O_2=3:7$ (体积比) 浸蚀钴 30 s 最佳, 基体上成核密度大, 形成连续的金刚石薄膜, 组织结构具有{110}面取向, 薄膜附着性好。

REFERENCES

- [1] 刘 沙, 易丹青, 余志明, 等. 金刚石涂层硬质合金的研究动态[J]. 稀有金属与硬质合金, 2000(2): 53 - 57.
LIU Sha, YI Danqing, YU Zhiming, et al. Research information on diamond coated hard metals[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2000(2): 53 - 57.
- [2] Yashiki T, Nakamura T, Fujimori N, et al. Practical properties of chemical vapor deposition diamond tools[J]. Surface and Coatings Technology, 1992, 52: 81 - 85.
- [3] Matsumoto S, Sato Y, Kamo M. Vapor deposition of diamond particles from methane[J]. J Apply Physics, 1982, 24(4): 183.
- [4] Nesladek M, Vandierendonck K, Quaeysaegens C, et al. Adhesion of diamond coatings on cemented carbides[J]. Thin Solid Films, 1995, 270: 184 - 188.
- [5] Sein H, Ahmed W, Rego C. Application of diamond coatings onto small dental tools[J]. Diamond and Related Materials, 2002, 11: 731 - 735.
- [6] Soderberg S, Gerendas A, Sjostrand M, et al. Factors influencing the adhesion of diamond coating on cutting tools[J]. Vacuum, 1990, 41(4-6): 1327 - 1321.
- [7] Riccardo P, Fabio B, Fabrizio C, et al. Effect of substrate grain size and surface treatments on the cutting properties of diamond coated Co cemented tungsten carbide tools[J]. Diamond and Related Materials, 2002, 11: 726 - 730.
- [8] Saijo K, Yagi M, Shibuki K, et al. Improvements in adhesive strength and cutting performance of diamond coated tools [J]. Surface and Coating Technology, 1991, 47: 646 - 653.
- [9] Hirabayashi H. Selection diamond crystals by chemical vapor deposition of using a tungsten filament method [J]. Apply Physics Letter, 1988, 53: 1815.
- [10] 刘 沙, 余志明, 易丹青, 等. 金刚石涂层用高钴硬质合金基体表面两步浸蚀法的研究[J]. 粉末冶金技术, 2001, 9(6): 365 - 368.
LIU Sha, YU Zhiming, YI Danqing, et al. Two-step method etching pretreatment at cemented carbide of YG15 grade substrate for diamond coatings [J]. Powder Metallurgy Technology, 2001, 9(6): 365 - 368.
- [11] Buck, V Deuerler, F Kluwe, et al. Influence of chemical pretreatment of hardmetal of diamond deposition [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2002, 20: 101 - 105.
- [12] 刘 泉, 周 健, 余卫华, 等. WC-0.8% Co 基底上微波等离子化学气相沉积金刚石膜 [J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(1): 116 - 119.
LIU Quan, ZHOU Jian, YU Weihua, et al. Technology of microwave plasma chemical vapor deposition diamond coating upon WC-Co tools [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(1): 116 - 119.
- [13] Makita H, Nishimura K, Jiang N, et al. Ultrahigh particle density seeding with nanocrystal diamond particles [J]. Thin Solid Films, 1996, 281 - 282: 279.
- [14] LIU Sha, YI Danqing, YU Zhiming, et al. Chemical pretreatments at surface of WC-6% Co for diamond coatings [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2002, 12(3): 396 - 399.
- [15] 刘雄飞, 李晨辉. 镀膜对金刚石与结合剂之间结合性能的影响 [J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(3): 445 - 448.
LIU Xiong-fei, LI Chenhui. Effect of coating on binding capability between diamond and matrix [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(3): 445 - 448.

(编辑 黄劲松)