

[文章编号] 1004-0609(2001)01-0116-04

WC-8.0%Co 基底上微波等离子化学气相沉积金刚石膜^①

刘 泉, 周 健, 余卫华, 刘桂珍

(武汉工业大学 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

[摘 要] 研究了基片预处理和工艺参数对微波等离子化学气相沉积金刚石涂层 WC-8.0%Co 刀具质量的影响, 研究了提高成核密度和沉积速率的方法, 用 SEM, XRD, 激光 Raman 光谱分析了金刚石涂层质量, 用切削试验检测金刚石涂层与刀具基底的附着情况。结果表明, 在 1:3 的稀盐酸中酸洗 15 min 后用氨水浸泡 10 min 的基片处理方法能有效地抑制金属钴的溢出, 从而提高金刚石涂层的质量, 并且使刀具使用寿命提高 10 倍以上。

[关键词] WC-Co 刀具; 金刚石膜; 微波等离子化学气相沉积

[中图分类号] TN 304.055

[文献标识码] A

金刚石是目前已知材料中最硬、导热率最高的, 加上它低的摩擦系数, 因而引起了国内外的广泛研究^[1~3]。微波等离子化学气相沉积(MPCVD)是目前制备高质量大面积金刚石膜的主要方法之一。同金刚石焊接刀具相比, 金刚石涂层 WC-Co 刀具具有优良的抗热冲击性能、高加工精度、良好的自润滑特性、长寿命和低成本, 因而具有更广泛的用途^[4, 5]。

在 MPCVD 金刚石涂层于 WC-Co 表面的过程中, 用作粘接相的金属钴容易引起碳的扩散和溶解, 在金刚石和石墨碳的竞相生长过程中促进石墨碳的生长, 抑制金刚石的成核和生长, 这将大大降低在 WC-Co 基底上金刚石膜的质量和膜与基底的附着力^[6, 7], 尤其是在 Co 含量高于 6.0% (质量分数) 时。因此, 在 MPCVD 金刚石涂层 WC-Co 刀具时, 抑制钴的溢出是一个十分关键的问题^[8]。国外研究者通常采用金刚石研磨和酸洗的方法来抑制钴的溢出。这对低 Co 含量的硬质合金刀具是有效的, 但对 Co 含量高于 6.0% 的硬质合金刀具仍存在一定局限^[9, 10]。本文作者选用 WC-8.0%Co 刀具为基片, 采用稀盐酸酸洗和氨水浸泡相结合的基片处理方法, 研究了 MPCVD 金刚石膜的工艺与性能。

1 实验方法

1.1 基片预处理方法

将 WC-8.0%Co 基片表面先用 3.0 μm 金刚石

粉研磨 30 min, 随后在 1:3 的稀 HCl 溶液中去 Co 0~30 min, 然后用 0.5 μm 金刚石粉研磨 10 min, 然后在稀氨水中浸泡 10 min, 最后用丙酮超声清洗。

1.2 沉积装置

沉积装置采用自制的 2450 MHz/5 kW 不锈钢谐振腔型微波等离子体化学气相沉积装置, 功率在 0.5~5.0 kW 间连续可调。系统装置如图 1 所示。

实验采用 $\text{CH}_4\text{-H}_2$ 混合气体^[11], 气压为 3.0~5.0 kPa。微波频率为 2450 MHz, 功率为 2.0 kW。

1.3 测试方法

基片温度用日本 IRCON 公司产的 ULTIMAX-20 型红外辐射高温测温仪测量, 并同控制系统相连接。金刚石膜特性分析用日本 AKASHI SEISAVSHO 公司产的 SX-40 型扫描电镜(SEM), 日本 RIGAKU 公司产的 D/MAX-RB 型 X 射线衍射仪(XRD)和法国 JOBIN-YVON 公司产的 U-1000 型激光显微拉曼光谱仪(Raman)测试。

2 实验结果

金刚石膜涂层沉积 4 h 后的 SEM 图像如图 2 所示。其基片预处理条件是在稀 HCl 中去钴 15 min, 氨水浸泡 10 min。沉积条件是 CH_4 和 H_2 流量比为 2.0% (体积分数), 气压 4.0 kPa, 微波功率 2 kW。在此条件下, 金刚石涂层的 XRD 谱如图 3 所

① [基金项目] 湖北省自然科学基金资助项目(99J070); 华中理工大学塑性成形模拟及模具技术国家重点实验室开放基金资助项目(99-7)
[收稿日期] 2000-04-10; [修订日期] 2000-07-20 [作者简介] 刘 泉(1963-), 女, 教授, 硕士。

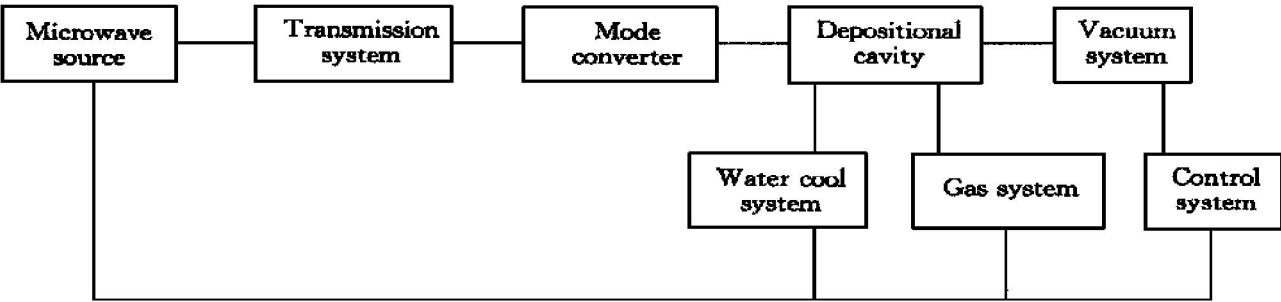


图 1 MPCVD 装置示意图

Fig. 1 Schematic of MPCVD equipment

示, Raman 光谱图如图 4 所示。
从SEM 显微图和Raman光谱图可见, 金刚石

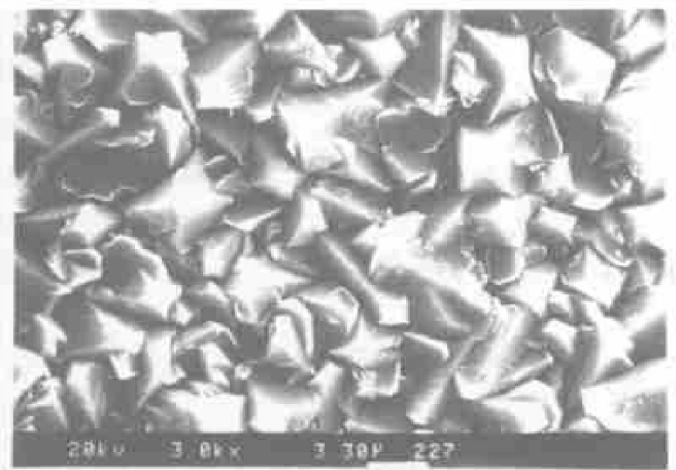


图 2 金刚石涂层 WC-8.0% Co 刀具的 SEM 图像

Fig. 2 SEM microstructure of diamond coated WC-8.0% Co tool

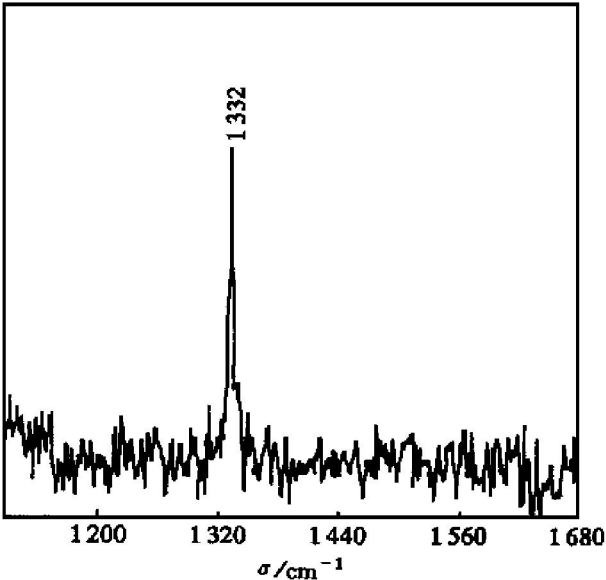


图 4 金刚石涂层 WC-8.0% Co 刀具的拉曼光谱图

Fig. 4 Raman spectrum of diamond coated WC-8.0% Co tool

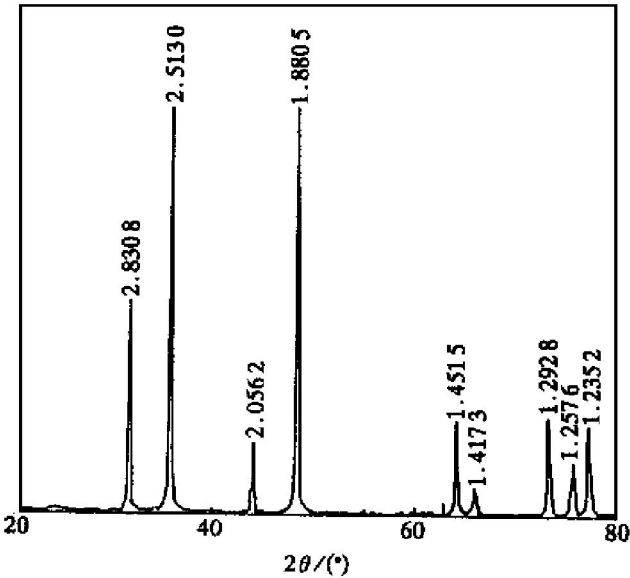


图 3 金刚石涂层 WC-8.0% Co 刀具的 XRD 谱

Fig. 3 XRD pattern of diamond coated WC-8.0% Co tool

膜成核是均匀的, 涂层是致密和低缺陷的, 具有较
高的质量。在去钴预处理时间少于15 min时, 发现
样品中存在石墨和非晶碳; 在去钴预处理时间大于
15 min 时, 金刚石的成核密度降低。

同时也发现在气压小于 4.0 kPa 时, 随着非金
刚石的生长, 金刚石晶粒尺寸和成核密度均下降;
在气压大于 5.0 kPa 时, 金刚石晶粒尺寸增长, 并
且变得不均匀。

当 CH₄ 和 H₂ 的流量比为 2.0% (体积分数) 时,
可得到高质量的金金刚石膜。随着流量比的升高, 金
刚石膜质量下降, 涂层结构变得不致密; 随着流量
比的下降, 金刚石成核和生长速度也下降。

为了检测金刚石涂层和硬质合金刀具基片之间的
附着力, 进行了金刚石涂层硬质合金刀具和未涂
层硬质合金刀具的切削硅铝合金试验。切削试验参
数如表 1 所示。

表1 切削试验参数

Table 1 Cutting test parameters

Work material	Cutting speed / (m·min ⁻¹)	Feed rate / (mm·r ⁻¹)	Depth of cut / mm	Angle of cutting / (°)	Cutting condition
18.0% Si+ Al	240	0.1	0.5	45	Dry

切削试验结果表明, 金刚石涂层硬质合金刀具不仅提高了加工光洁度, 而且提高了使用寿命10倍以上。这也表明金刚石涂层和硬质合金刀具基片之间具有高的附着力。

3 讨论

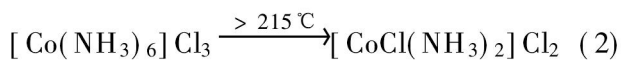
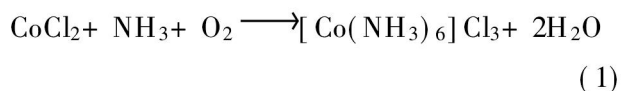
3.1 去钴时间的影响

当去钴时间少于15 min时, 去钴层相对较浅, WC-Co刀具中深层的钴在微波能热作用下会溢出到基片的表面, 扩散到碳中, 促进石墨和非晶碳的生长。

当去钴时间大于15 min时, 去钴层相对较深, 表层的钴减少, 钴的粘结作用降低, 影响刀具表面的强度。同时在金刚石成核的初始阶段, 碳扩散进入WC-Co的深层, 延迟金刚石膜的成核和生长, 降低沉积速率。

因此, 15 min稀HCl酸洗去钴是一个较合适的去钴时间。在这个预处理条件下, 不仅除去了在金刚石生长表面钴的不利影响, 而且有效地抑制了钴在基片中的溢出, 从而能在WC-Co基片上获得高质量的金金刚石膜涂层。

氨水浸泡对金刚石膜质量的提高是很重要的。氨同钴反应可形成复杂的化合物, 这种化合物可抑制钴的热扩散, 从而抑制钴的催化作用, 提高金刚石涂层的质量以及金刚石涂层与WC-Co基片的附着。可用如下反应式来解释:



3.2 沉积气压的影响

沉积气压能影响金刚石涂层生长的动力, 影响到达基片表面生长粒子的输送。随着沉积气压的升高, 生长粒子的密度也升高, 导致基片温度上升, 甚至超过900 °C, 这对生长粒子快速到达生长表面是有利的, 从而可提高金刚石的生长速率, 提高晶粒尺寸。但是在高温时, 金刚石易转化为石墨, 金

刚石变成石墨的趋势也随之增强, 因而影响金刚石质量。

当沉积气压下降时, 等离子球将扩散, 生长粒子的密度和基片温度也将下降, 金刚石的成核密度也下降, 导致金刚石膜生长越来越困难。

因此, 对本实验采用的刀具基片而言, 4.0 kPa是一个较合适的沉积气压。

3.3 CH₄和H₂流量比的影响

随着CH₄和H₂流量比的升高, 碳基团密度会升高, 可产生更多的生长粒子到达基片表面, 从而导致金刚石成核密度和生长速率的升高, 同时使石墨和非晶碳的成核密度和生长速率也上升, 氢密度下降, 提高金刚石中石墨的含量, 降低了金刚石膜的质量和膜的致密度。当CH₄和H₂流量比太低时, 碳基团的密度下降, 导致低低的金刚石成核密度和生长速率。

为了获得高质量和高沉积速率的WC-8.0% Co刀具上的金刚石涂层, CH₄和H₂的流量比控制在2.0% (体积分数) 是合适的。

4 结论

用MPCVD在WC-8.0% Co上沉积金刚石膜, 先将基片用1:3稀盐酸酸洗去钴预处理15 min, 然后用稀氨水浸泡10 min, 能有效地抑制钴的热扩散, 提高金刚石涂层质量, 可提高刀具使用寿命10倍以上。合适的沉积条件为CH₄和H₂的流量比是2.0%, 压力4.0 kPa, 微波功率2 kW。

[REFERENCES]

- [1] Fan W D, Chen X, Jagannadham K, et al. Diamond+ceramic composite tool coatings[J]. J Materials Research, 1994, 9(11): 2850- 2867.
- [2] Yashiki T, Nakamura T, Fujimori N, et al. Practical properties of chemical vapour deposition diamond tools [J]. Surface and Coatings Technology, 1992, 52: 81- 85.
- [3] Reineck I, Soderberg S and Ekholm P E. Chemically vapor deposited diamond as a cutting tool material—a study of failure mechanism[J]. Surface and Coatings Technology, 1993, 57: 47- 50.
- [4] Murakawa M and Takeuchi S. Mechanical applications of thin and thick diamond films[J]. Surface and Coatings Technology, 1991, 49: 359- 365.
- [5] Spear K E. Diamond+ceramic coating of the future[J]. J

- Am Ceramic Soc, 1989, 72(2): 172– 192.
- [6] Soderberg S, Gerendas A, Sjostrand M, et al. Factors influencing the adhesion of diamond coatings on cutting tools[J]. Vacuum, 1990, 41(4-6): 1317– 1321.
- [7] Nesladek M, Vandierendonck K, Quaeysaegens C, et al. Adhesion of diamond coatings on cemented carbides[J]. Thin Solid Films, 1995, 270: 184– 188.
- [8] Kupp E R, Drawl W R and Spear K E. Interlayers for diamond-coated cutting tools[J]. Surface and Coatings Technology, 1994, 68/69: 378– 383.
- [9] Saijo K, Yagi M, Shibuki K, et al. Improvements in adhesive strength and cutting performance of diamond-coated tools[J]. Surface and Coatings Technology, 1991, 47: 646– 653.
- [10] Chang C L and Guidobini M P. Effects of surface treatment on the diamond deposition and performance of ceramic cutting tools[J]. Surface and Coatings Technology, 1991, 49: 366– 369.
- [11] Joeris P, Benndorf C and Kroger R. Investigations concerning the role of hydrogen in the deposition of diamond films[J]. Surface and Coatings Technology, 1993, 59: 310– 315.

Technology of microwave plasma chemical vapor deposition diamond coating upon WC-Co tools

LIU Quan, ZHOU Jian, YU Weihua, LIU Guizhen

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing,
Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, P. R. China)

[Abstract] The effects of substrate pretreatment and processing parameters on the quality of microwave plasma chemical vapor deposition (MPCVD) diamond coating upon WC-8.0% Co tools, and the method to improve the nucleation density and deposition speed were studied. The diamond coatings were analyzed with SEM, XRD and laser Raman's spectrometer, the adhesion of diamond coating was measured by cutting test. The results show that it can effectively control the penetration of cobalt and improve the quality of diamond coating and improve tool's life by 10 times when the substrate is pretreated in the condition of acid leaching in dilute HCl for 15 min and then soaking in dilute ammonia solution for 10 min.

[Key words] WC-8.0% Co tools; diamond coating; MPCVD

(编辑 袁赛前)