

[文章编号] 1004-0609(2000)05-0649-04

Si₃N₄ 刀具基底预处理对 MPCVD 金刚石涂层质量的影响^①

周 健, 袁润章, 汪建华, 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] 采用自制 2 450 MHz, 5 kW 不锈钢谐振腔型微波等离子体设备, 研究了超声处理、细砂纸研磨、1 μm 和 0.5 μm 金刚石粉研磨等 Si₃N₄ 基底预处理方法对 MPCVD 金刚石涂层质量的影响, 用 SEM 和 Raman 光谱仪检测和分析了金刚石成核和生长质量, 分析了金刚石的应力情况, 用对比切削实验检测了金刚石涂层的附着情况。结果表明, 经 0.5 μm 金刚石粉研磨后, 在 7.0 kPa 压力、1.5% 的 CH₄/H₂ 气体流量比、1.5 kW 微波功率下, 沉积 4 h 可得到高质量的金刚石涂层, 在切削 18.0% SrAl 合金时, 金刚石涂层 Si₃N₄ 刀具比未涂层 Si₃N₄ 刀具的加工光洁度提高一级, 使用寿命提高 10 倍以上。

[关键词] 金刚石涂层; 微波等离子 CVD; Si₃N₄ 基底; 干切削

[中图分类号] TN304.05; TG711

[文献标识码] A

机械加工的总趋势是高效率、高速度和高加工精度。这要求工具行业开发出耐磨性能优良、能长时间进行稳定加工的工具材料^[1]。金刚石具有高硬度、耐磨损、导热性好、摩擦系数小等一系列优点, 是目前已发现的材料中最硬的材料, 因而在工具行业中备受青睐^[2-3]。目前通常使用的金刚石单晶工具和金刚石烧结工具及厚膜工具存在着加工成本高, 较难加工成复杂形状, 且因焊接和高温氧化等原因, 金刚石易脱落, 从而影响金刚石工具的性能^[4, 5]。MPCVD 金刚石涂层刀具不需要焊接, 工艺简单, 成本低, 可在形状复杂的基体表面大面积沉积高质量膜等优点, 是一种发展前景极其广阔的新型刀具^[6], 但目前涂层刀具仍存在涂层附着和涂层质量等问题^[6-8]。Si₃N₄ 陶瓷韧性低, 不宜用于重载、非连续条件切削及粗加工。Si₃N₄ 陶瓷具有典型共价键结构, 其热膨胀系数与金刚石较匹配^[9], 因而通过一些基片预处理方法, 可望在 Si₃N₄ 基底上沉积出具有良好附着性能的金刚石膜, 从而提高 Si₃N₄ 刀具性能。本文着重研究 Si₃N₄ 基底的预处理对 MPCVD 金刚石涂层质量的影响。

1 实验方法

1.1 原材料

Si₃N₄ 刀具采用自制的原料在 N₂ 保护下无压烧结得到, 烧结温度为 1 800 ℃。坯料中含有 5.0% MgO 和 5.0% Y₂O₃。气源系统采用 CH₄ 和 H₂, CH₄/H₂ 流量比为 1.5%。

1.2 基片预处理方法

1[#] 样仅采用丙酮超声清洗, 2[#] 样用细 SiC 砂纸研磨, 3[#] 和 4[#] 样分别用市售的 1.0 μm 和 0.5 μm 金刚石粉研磨, 然后将 2[#], 3[#] 和 4[#] 样用丙酮超声清洗。

1.3 实验装置及测试方法

实验装置采用自制 2 450 MHz, 5 kW 不锈钢谐振腔型微波等离子体化学气相沉积 (MPCVD) 装置。微波功率在 0.5~5.0 kW 之间连续可调, 波动小于 1%, 谐振腔本底真空可达到 5.0×10^{-3} Pa, 等离子体球直径大于 80 mm, 气源系统用质量流量计控制, 流量控制误差小于 1%, 气压在大气压至本底真空之间可通过微调阀精确控制。基片温度可通过气压和微波功率控制。本实验采用 7.0 kPa 气压和 1.5 kW 微波功率, 此时基片温度为 850 ℃。

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 型扫描电子显微镜

① [基金项目] 湖北省自然科学基金(99J070)和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(99-7)联合资助
[收稿日期] 2000-05-16; [修订日期] 2000-06-06 [作者简介] 周 健(1967-), 男, 副教授。

(SEM) 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 结果与分析

2.1 基片预处理对金刚石成核的影响

1[#], 2[#], 3[#] 和 4[#] 样的 SEM 像如图 1, 沉积条件为 7.0kPa, 1.5% CH₄/H₂, 1.5kW 微波功率, 沉积时间为 20 min, 从图 1 可知, 超声处理的基片上沉积的基本为石墨, 细砂纸研磨后, 沉积的金刚石晶形不好, 缺陷多。用 1.0 μ m 金刚石粉研磨后沉积的金刚石膜均匀性较好, 但存在二次形核现象, 缺陷仍然较多; 用 0.5 μ m 金刚石粉研磨后的均匀性最好, 无二次成核现象, 缺陷少。

这说明基片预处理工艺对金刚石的形核具有重大影响, 仅经过超声处理的基片仍是光滑的, 金刚石形核困难, 而用金刚石粉研磨 Si₃N₄ 衬底后, 形核密度明显增强。金刚石粉研磨使衬底表面产生大量缺陷和凹坑, 在化学液相沉积金刚石薄膜时, 首先沉积的是浓度不高的无定形碳^[10]。由于它们不停扩散、迁徙, 表面凸出部位的无定形碳或陷进凹

陷位置, 或被氢原子刻蚀气化, 或形成非晶碳, 不能形成稳定的、可提供金刚石成核点的基团。表面凹陷位置容易形成稳定的无序石墨结构。在无定形碳的表面缺陷位置, 特别是边缘处, 存在许多适合金刚石成核的位置, 金刚石首先在这些位置成核, 然后逐渐长大。由于研磨表面能促进稳定无定形碳在表面凹处形成, 故可极大地增强金刚石成核密度。同时, 用金刚石微粉研磨 Si₃N₄ 衬底时, 在衬底上留下许多细小金刚石碎屑, 因而用金刚石粉研磨起到了植入金刚石籽晶的作用。这些籽晶在 MPCVD 环境中得到继续长大, 成为金刚石理想的成核中心, 进而生长成金刚石膜。

用粗的金刚石粉研磨基片时, 基片表面凹坑较深且分布不均匀, 这将使成核不均匀, 降低薄膜致密性, 且缺陷增多, 产生大晶核和大晶核异常长大, 并伴随着二次成核现象。这对于金刚石的均匀生长是不利的, 甚至会抑制金刚石膜的再形核和再生长过程。而用细金刚石粉研磨时, 产生的凹坑浅且分布均匀, 植入的籽晶也将更细小、均匀, 这对金刚石均匀成核及提高成核密度极为有利, 并提高薄膜的致密度, 减少金刚石膜的晶粒尺寸, 降

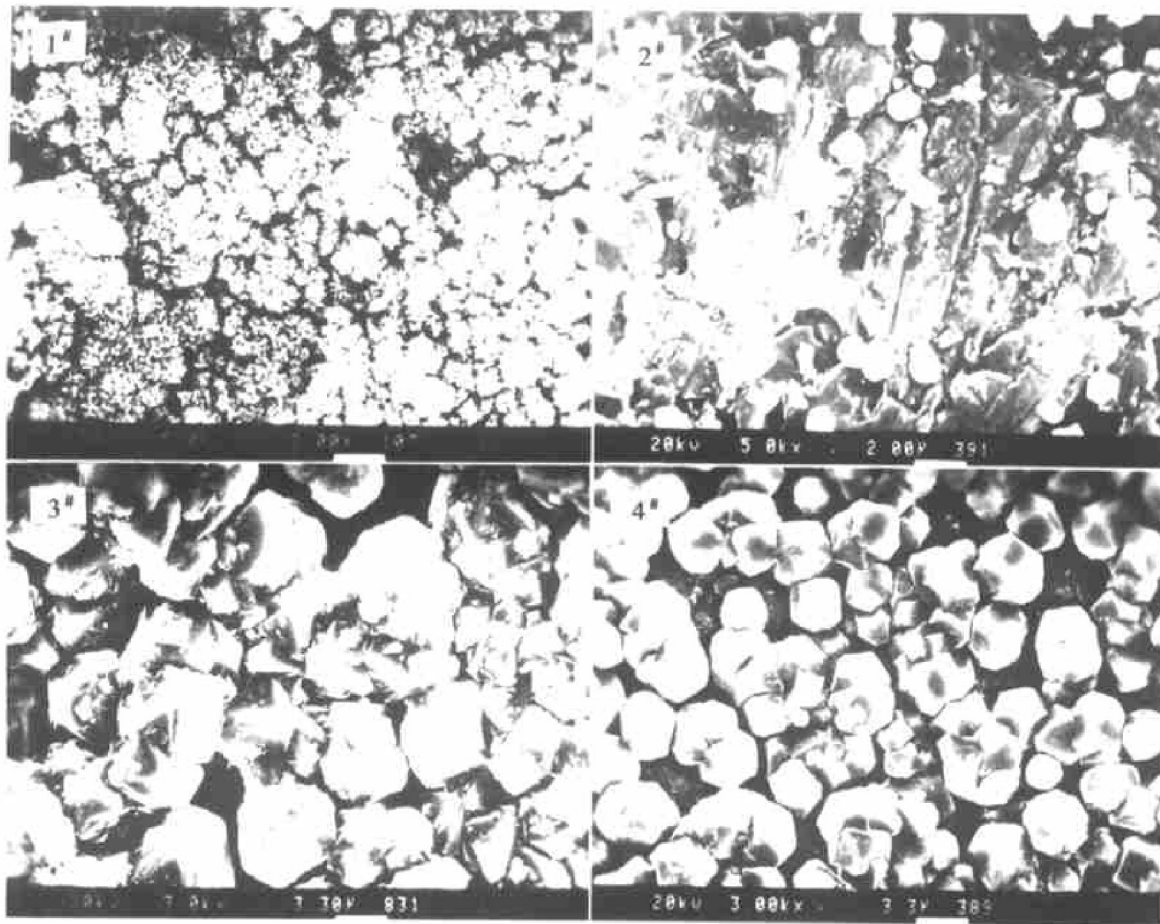


图 1 不同预处理条件下 MPCVD 金刚石涂层成核期的 Si₃N₄ 刀具表面 SEM 像

Fig. 1 SEM micrographs of diamond-coated Si₃N₄ prepared under No. 1, 2, 3 and 4 pretreatment conditions

长, 而且影响金刚石涂层的内应力大小。经 $0.5\ \mu\text{m}$ 金刚石粉研磨后, 在 MPCVD 条件下输入 6.0% CH_4/H_2 的气体 $5\ \text{min}$, 再用纯 H_2 等离子体刻蚀 $5\ \text{min}$, 在 $7.0\ \text{kPa}$, 1.5% CH_4/H_2 , $1.5\ \text{kW}$ 微波功率下, 沉积 $4\ \text{h}$ 可得到高质量的金刚石涂层, 涂层后比涂层前加工 18.0% Si-Al 合金可提高加工光洁度一级, 提高使用寿命 10 倍以上。

[REFERENCES]

- [1] Fan W D, Chen X, Jagannadham J, et al. Diamond-ceramic composite tool coatings [J]. J Mater Res, 1994, 9(11): 2850.
- [2] Joeris P, Benndorf C and Kroger R. Investigations concerning the role of hydrogen in the deposition of diamond films [J]. Surface and Coating Tech, 1993, 59: 310.
- [3] Reineck I, Soderberg S and Ekholm P E. Chemically vapour deposited diamond as a cutting tool material—a study of failure mechanisms [J]. Surface and Coating Tech, 1993, 57: 47.
- [4] Murakawa M and Takeuchi S. Mechanical applications of thin and thick diamond films [J]. Surface and Coating Tech, 1991, 49: 359.
- [5] Yashiki T, Nakamura T, Fujimori N, et al. Practical properties of chemical vapour deposition diamond tools [J]. Surface and Coating Tech, 1992, 52: 81.
- [6] Chang C L and Guidoboni M P. Effects of surface treatment on the diamond deposition and performance of ceramic cutting tools [J]. Surface and Coating Tech, 1991, 49: 366.
- [7] Saijo K, Yagi M, Shibuki K, et al. Improvements in adhesive strength and cutting performance of diamond-coated tools [J]. Surface and Coating Tech, 1991, 47: 646.
- [8] ZHANG Gu-feng(张贵锋) and ZHENG Xiu-lin(郑修麟). 衬底表面预处理对金刚石薄膜形核及长大的影响 [J]. Mater Sci Progress(材料科学进展), 1993, 7(2): 132.
- [9] Itoh H, Shimura S, Sugiyama K, et al. Improvement of cutting performance of silicon nitride tool by adherent coating of thick diamond film [J]. J Am Ceram Soc, 1997, 80(1): 189.
- [10] TANG Bi-yu(唐璧玉), JIN Jiu-cheng(靳九成), YAN Yong-hong(颜永红), et al. CVD 金刚石薄膜的成核机理研究 [J]. J Functional Mater(功能材料), 1998, 29(1): 48.
- [11] FANG Liang(方亮), WANG Wan-lu(王万录), WANG Jian(王健), et al. 金刚石薄膜内应力研究现状 [J]. Mater Review(材料导报), 1999, 13(6): 39.

Effects of Si_3N_4 tool substrate pretreatment on quality of MPCVD diamond coating

ZHOU Jian, YUAN Run-zhang, WANG Jian-hua, YU Wei-hua, LIU Gu-zhen
(State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing,
Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, P. R. China)

[Abstract] The effects were studied of Si_3N_4 tool substrate pretreatment in ultrasonic, polishing of fine grained SiC emery paper, $1.0\ \mu\text{m}$ and $0.5\ \mu\text{m}$ diamond powder on the quality of MPCVD diamond coating in a domestic $2450\ \text{MHz}$, $5\ \text{kW}$ stainless steel resonant cavity microwave plasma CVD (MPCVD) equipment. The quality of diamond nucleation and growth was measured, then the stress condition was analysed, at last the adhesion of diamond coating in contrast cutting test was determined. The results show that high quality diamond coating can be obtained under $4\ \text{h}$ MPCVD with $7.0\ \text{kPa}$ pressure, 1.5% CH_4/H_2 gas volume rate, $1.5\ \text{kW}$ microwave power after pretreatment of $0.5\ \mu\text{m}$ diamond powder polishing, diamond-coated Si_3N_4 tool can increase its precision about one order compared with uncoated Si_3N_4 tool when it cut the 18.0% Si-Al alloy, moreover, the service life of diamond-coated tool increases by 10 times.

[Key words] diamond coating; microwave plasma CVD; Si_3N_4 substrate; dry cutting

(编辑 彭超群)