

YG6硼化综合处理后基体温度对金刚石薄膜的影响

魏秋平¹, 余志明¹, 马莉², 胡德莹¹, 李媛¹, 刘王平^{1,3}, 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.株洲硬质合金集团有限公司, 株洲 412000)

摘要: 采用热丝化学气相沉积(HFCVD)方法,以甲烷和氢气为反应气体,在经 950 °C×6 h 硼化综合处理后的 YG6(WC-6 %Co)硬质合金基体上制备了金刚石膜。使用场发射扫描电子显微镜(FESEM)和 X 射线衍射仪(XRD)对金刚石薄膜进行检测分析、对比,研究了基体温度对金刚石薄膜形貌和生长织构的影响,比较了硼化综合处理与二步法处理对金刚石薄膜附着性能的影响。结果表明,当沉积气压为 2.67 kPa,碳源浓度为 3.3 %时,薄膜表面形貌和生长织构随着基体温度改变有明显的变化,硼化综合处理较二步法预处理更加有效地改善了膜-基附着性能。

关键词: 金刚石薄膜; 硬质合金; 基体温度; 硼化处理; 附着性能

中图分类号: TG 135.5

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2006)05-0029-06

Effect of Substrate Temperature on Diamond Film on Boronized WC-6%Co Substrate

WEI Qiu-ping¹, YU Zhi-ming¹, MA Li², HU De-ying¹, LI Yuan¹, LIU Wang-ping^{1,3}, XIAO He³

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

Abstract: The diamond film was deposited on a boronized WC-6%Co substrate via hot filament chemical vapor deposition. The surface morphology, composition and adhesion of the diamond film were investigated by means of field emission scanning electron microscope (FESEM), X-ray diffractometer (XRD) and Rockwell hardness tester, respectively. The results showed that a cobalt boride layer was formed on the surface at 950 °C. The layer can effectively reduce the diffusion of Co from substrate to surface during the deposition of diamond films. Comparing with the two-step pretreatment, the boronizing is much better to improve the adhesion.

Key words: diamond films; cemented carbide; substrate temperature; boronizing pretreatment; adhesion

0 引言

金刚石具有许多优异的性能,如硬度、摩擦因数、导热率、抗腐蚀等性能几乎在所有已知物质中是最优的。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金刚石膜后,不仅其使用寿命可提高几倍到十几倍,而且有利于提高精细加工质量^[1]。金刚石薄膜与硬质合金基体间主要是机械耦合,强度低于化学键结合。此外,在金刚石薄膜的生长条件下,硬质合金的粘结相金属Co将作为催化剂使金刚石转化为石墨,阻止金刚石的形核,大大降低膜-基结合力,使金刚石薄膜在使用中脱落^[2,3]。

提高金刚石薄膜与硬质合金基体结合力的主要技术途径是改善膜-基界面状态,增加膜-基接触面积,减少石墨的生成,降低界面处的应力。目前有效的方法提高形核密度^[4,5]、化学脱钴处理^[6~8]、施加中间过渡层^[9~13]、等离子脱碳^[14]和缓慢冷却等。比如形核期间施加负偏压可大大提高形核率,增加膜-基接触面积;化学法脱钴处理既可以降低Co的不利影响,又可以制造缺陷增加形核;施加过渡层可以消除Co的不利影响;等离子脱碳改善膜-基界面结合状态;缓慢冷却可减小因导热系数差异在冷却过程产生的热应力。

CVD金刚石具有明确的生长习性,随着生长条件的变化金刚石薄膜的表面形貌和生长织构将会不同,导致薄膜的性能如硬度、导热率、摩擦因数

收稿日期: 2006-08-21; 修回日期: 2006-09-28

作者简介: 魏秋平(1980-),男(汉),江西南昌人,硕士研究生。

等性能的变化,对刀具的切削性能有着十分重要的影响^[15]。试验通过对YG6硬质合金基体进行硼化预处理,然后在不同基体温度下沉积金刚石薄膜,研究了硼化硬质合金表面对CVD金刚石膜生长以及其附着性能的影响。以期寻找一组良好的预处理方案和沉积工艺参数,来改善薄膜与基体间的附着性能。

1 试验

图1是试验所用设备为超高真空热丝化学气相

沉积(HFCVD)系统,其中包括真空系统及真空监测控制系统、气体流量控制系统、气体取样分析系统、混气室、反应室、混合气体裂解热丝及其电源系统、基体控温监测设备、偏压系统等,背底真空可达 $1.333 \mu\text{Pa}$ (10^{-8} Torr)。反应气体的流量由质量流量计进行控制,反应室压强由 CMLA-21S08 型薄膜电容式真空计监测控制,灯丝温度用光学高温计测定,基体温度由 K 型热电偶监控。

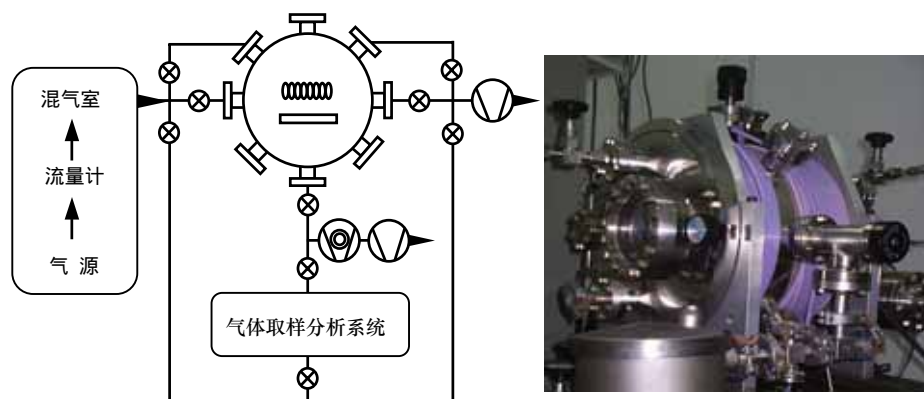


图1 超高真空热丝化学沉积系统

Fig.1 Schematic diagram of the HFCVD reactor

样品采用 Dmax-2500VBX 型 X 射线衍射仪对金刚石薄膜的成分、晶体结构和生长取向进行检测分析,试验所用的 X 射线为 $\text{CuK}\alpha$ 辐射 ($\lambda_{\text{Cu-K}} = 0.154 \text{ nm}$, 步长为 0.02°); 采用 Sirion200 场发射扫描电镜 (FESEM) 观察金刚石薄膜表面形貌和缺陷; 采用压痕法评估 HFCVD 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 $(0.2 \pm 0.01) \text{ mm}$ 的金刚石圆锥体,选取载荷为 600 N、1 000 N 和 1 500 N, 加载时间为 20 s。

反应气体为纯度均为 5 N 的 H_2 和 CH_4 , YG6 (WC-Co6 %)硬质合金基体在沉积之前依次进行表面固体硼化、二步法腐蚀处理和超声波金刚石粉处理,其工艺如下: ① 采用 45 %SiC + 27 %活性炭 + 15 %水硼砂 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ + 8 % KBF_4 + 5 % B_4C 的混合物作为硼化剂,将基体埋覆于装有硼化剂的普通钢制圆筒容器中,捣实封口后放入箱式加热炉中加热至 950°C ,保温 6 h 后随炉冷却; ② 样品基体经 Murakami 试剂($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]:\text{KOH}:\text{H}_2\text{O} = 10 \text{ g}:10 \text{ g}:100 \text{ ml}$)中超声波振荡腐蚀 5 min 后,静置 15 min,再在 $\text{H}_2\text{SO}_4(96\%):\text{H}_2\text{O}_2 = 3:10$ (体积比)混合溶液中超声波振荡腐蚀 60 s; ③ 样品浸泡于微

细金刚石粉(微米和纳米级金刚石混合粉)丙酮溶液中超声波振荡 20 min,然后分别浸泡于蒸馏水、无水酒精中超声波振荡清洗 1~2 min,最后烘干备用。表 1 是 HFCVD 沉积金刚石薄膜工艺参数。

表 1 金刚石薄膜的沉积参数

工艺参数	设定值
热丝温度/	2100~2400
热丝与基体间距/mm	8~10
衬底温度/	630~850
$\text{CH}_4:\text{H}_2$ /%	3.3
总流量/(cm^3/min)	30~70
真空室气压/kPa	2.67
沉积时间/min	180

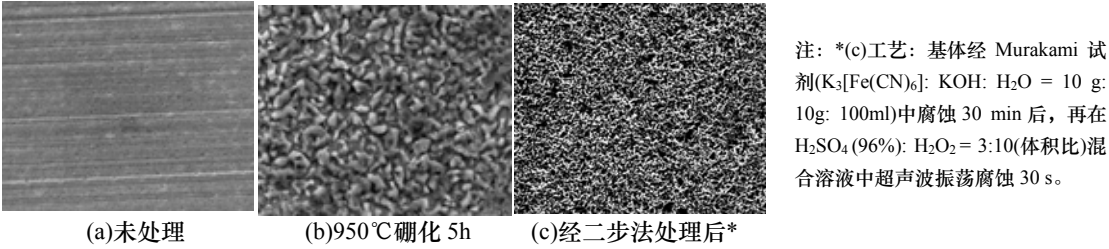
2 试验结果及讨论

2.1 基体表面预处理

图 2 是 YG6 基体经不同预处理后的表面形貌的对比。可以看出 YG6 基体在没有经过任何处理之前基体表面光滑,有同向划痕,无均匀细小孔洞,

见图 2(a); YG6 基体经过 950 ℃ 硼化 6 h 后, 表面形成一层尺寸为 1~2 μm 的均匀颗粒, 见图 2(b); YG6 基体直接经过二步法处理后, 基体表面有许多

细小孔洞, 空隙弥散分布, 但是孔隙的大小深度不均匀, 见图 2(c)。



(a)未处理 (b)950℃硼化 5h (c)经二步法处理后*

图 2 基体表面形貌

Fig.2 The surface morphology of substrate

硬质合金基体经表面硼化预处理后进行 X 射线衍射分析, 如图 3 所示。硼化层物相组织包括 WC、CoB、 CoW_2B_2 、 CoW_3B_3 相, 没有发现单质 Co 的存在。

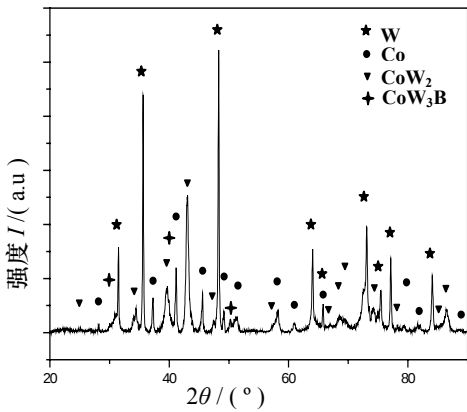


图 3 硬质基体硼化后表面的 XRD 分析

Fig.3 XRD spectra of substrate after boronizing pretreatment

为了使硬质合金基体表面粘结相 Co 被硼化同时又存在弥散分布微孔洞, 达到提高金刚石形核率, 改善膜-基结合状态的目的, 试验采取硼化处理后再进行二步法腐蚀的处理方法, 简称硼化综合处理。

2.2 不同温度沉积金刚石薄膜

2.2.1 薄膜表面形貌分析

图 4 是不同基体温度(T_s)所得金刚石薄膜的表面形貌。 $T_s=630\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 薄膜导电, 主要为石墨相。 $T_s=700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 二次形核现象严重, 金刚石颗粒出现团聚, 团簇由许多小尺寸晶粒围成, 团簇之间存在大量空洞。当 $T_s=770\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 晶体形貌清晰可辨, 多数为 4 个(111)侧面围绕 1 个(100)顶面的金刚石颗粒, 为截顶八面体结构, 薄膜表面晶粒尺寸较均匀, 且弥散分布。当 $T_s=850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 晶形清晰, 主要显露 {111}、{100}, 晶粒之间更加紧凑, 薄膜致密。

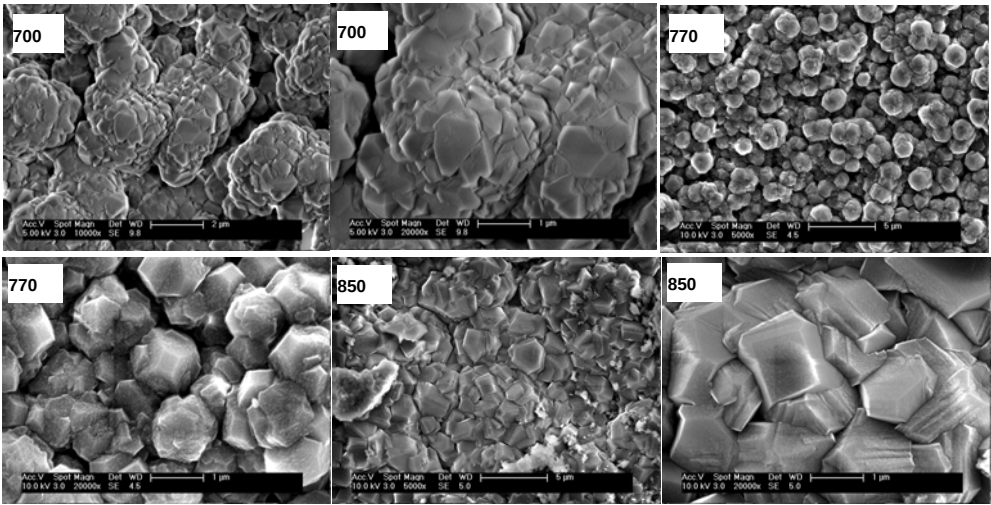


图 4 不同基体温度下所得金刚石薄膜的形貌

Fig.4 Surface morphologies of diamond film at different temperatures of substrate

试验表明,基体温度在 630 ~ 850 范围内, T_s 低于 630 时沉积所得物质以石墨相为主,难以得到高质量的金刚石薄膜。基体温度为 700 °C 时二次形核率高,团聚严重,表面粗糙度大;此后随着基体温度升高,二次形核现象减少,晶粒尺寸不断增加,金刚石薄膜由严重的团聚现象转变为具有完整晶形的颗粒,表面粗糙度降低。

2.2.2 薄膜的 XRD 分析

图 5 是不同基体温度金刚石薄膜样品的 X 衍射分析(XRD)。表 2 列出了各个试样与 PDF 卡片中金刚石的(111)、(110)、(311)、(400)和(331)峰强度值。从中可知,在 2θ 约为 43.8°、75.3°、91.5°、119.5° 和 140.6° 处出现衍射峰,符合金刚石的衍射规律。值得指出的是:在标准 PDF 卡片中,金刚石(220)峰的 2θ 角为 75.302°, WC(200)峰所对应的 2θ 角为 75.477°,二者只相差 $\Delta = 0.175^\circ$ 。图 5 中 A 峰所对应的 2θ 值均位于 75.302°~75.477°之间。因此,图 5 中的 A 峰是金刚石(220)峰与 WC (200)峰共同作用的体现。

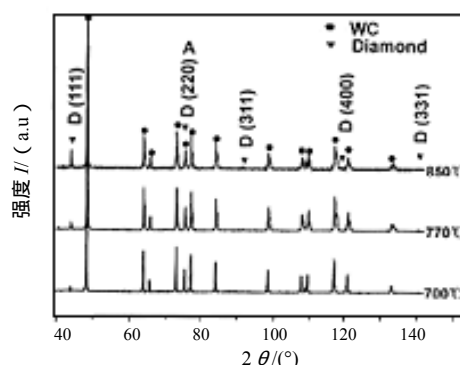


图 5 在不同基体温度下薄膜样品的 XRD 图

Fig.5 XRD spectra of deposited diamond films under different substrate temperature

表 2 列出了各个试样与 PDF 卡片中金刚石的(111)、(110)、(311)、(400)和(331)峰强度值。金刚石的织构可以参照 ASTM 给出的数据用 XRD 的衍射强度之间的比值来表征。比值越大,则织构特征越明显。由表 2 可知, $I_{(111)}/I_{(311)}$ 和 $I_{(111)}/I_{(331)}$ 均远高于其标准值,说明金刚石薄膜均存在明显的(111)织构。

2.2.3 薄膜的附着性能分析

图 6 是 YG6 基体经硼化综合处理后不同基体温度(T_s)下所得样品在 1 500 N 载荷下加载 20 s 后

压痕的 SEM 照片。压坑直径约为 340 μm ,压痕均未出现扩散性裂纹。 $T_s=700$ °C 所得样品压痕周围有剥落现象; $T_s=770$ °C 所得样品没有出现任何破坏现象,表现出良好的附着性能; $T_s=850$ °C 所得样品即使基体与薄膜一起崩落,薄膜仍未出现剥落和开裂现象。

表 2 XRD 衍射峰数值表

Table2 Peak search report of XRD spectra

试样	$I_{(111)}$	$I_{(110)}$	$I_{(311)}$	$I_{(400)}$	$I_{(331)}$
ASTM	100	25	16	8	16
700°C	225	969			
770°C	242	868			
850°C	731	759	62		44

图 7(a)、(b)是 YG6 基体经二步法处理后 $T_s=770$ 时同一样品不同区域 600 N 载荷压痕的扫描电镜照片。 $T_s=770$ 时,经二步法表面预处理所得样品在 320 N 载荷下没有发生严重破坏,压痕未出现鼓泡、脱落和放射性裂纹,当载荷提高到 600 N 时,压坑直径约为 200 μm ,压痕出现了严重的放射性裂纹,有的还存在大面积鼓泡、脱落现象,而且同一样品不同区域附着性能存在较大差异。而经硼化综合处理后的样品在 1 500 N 载荷下的压痕周围仍未出现任何破坏现象(见图 6)。此外,经表面硼化综合处理后,即使团聚严重的 $T_s=700$ °C 样品在 600 N 和 1 000 N 载荷下的压痕也没有出现任何破坏现象,如图 7(c)、(d)所示。

压痕测试结果显示, YG6 基体经固态硼化综合处理后沉积所得样品的膜-基附着性能明显优于二步法预处理的。尽管经二步法预处理后硬质合金基体表面基本上探测不到 Co,但由于沉积过程是一个高温过程,基体内部的 Co 必然会在沉积过程中向表面扩散。另外,二步法处理的程度不好掌握,腐蚀太浅达不到预期的效果,腐蚀太深不仅会降低基体强度,而且会产生大量深孔,由于 CVD 薄膜的表面状态复制效应,这些深孔在沉积过程无法填充,最终遗留下来成为薄膜表面的缺陷。硼化处理能够在基体表面形成稳定的硼钴化合物,有效地阻止了沉积过程中 Co 的扩散,消除了 Co 的不利影响。通过控制硼化层厚度,能够有效地消除 Co 对金刚石形核的影响,提高其形核率,从而大大改善金刚石膜的附着性。

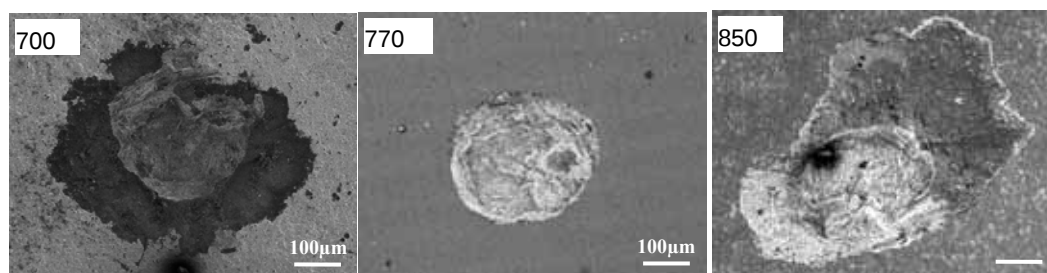


图6 硼化综合处理样品的1500 N压痕SEM照片

Fig.6 SEM images of the indentation crack morphology for diamond film with cobalt boride interlayers under different ambient pressure

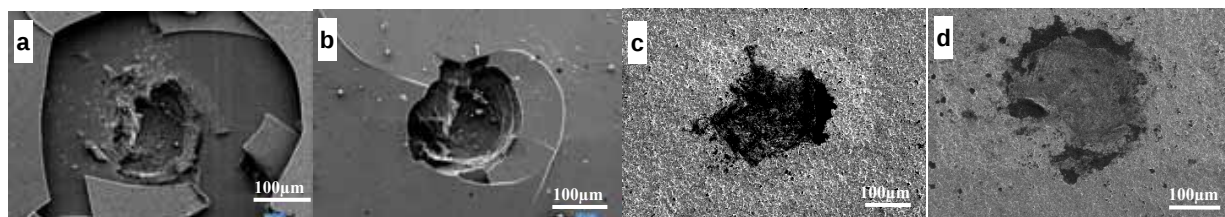


图7 二步法处理同一样品不同区域(a)、(b) $T_s=770$ 时600 N载荷下与硼化综合处理 (c)、(d) $T_s=700$ °C 600 N和1000 N载荷下分别比较压痕的SEM照片

Fig.7 SEM images of the indentation crack morphology for diamond film with cobalt boride interlayer under different ambient pressure

3 结 论

文中研究了硬质合金表面硼化综合处理对HFCVD 金刚石生长以及附着性能的影响,得到以下结论:

(1) 硬质合金(YG6)经 $950\text{ }^{\circ}\text{C} \times 6\text{ h}$ 固体粉末硼化表面预处理能在基体表面形成稳定的 CoB 、 B_2CoW_2 、 CoWB 相,有效地阻止沉积过程中 Co 的扩散,消除 Co 对金刚石形核的不利影响。

(2) 压痕测试结果显示,经固态硼化综合处理后沉积所得样品的膜-基附着性能明显优于二步法预处理的。

(3) 基体温度对金刚石薄膜的晶粒大小、晶形、二次形核和生长织构有较明显的影响。基体温度低于 630 时主要沉积物为石墨。基体温度为 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时二次形核率高,导致颗粒团聚;随着基体温度升高,二次形核率减小,晶粒尺寸逐渐增大,薄膜由球状金刚石团簇向具有完整晶形的金刚石颗粒转变,表面粗糙度降低,同时(111)面衍射强度不断增大,有利于金刚石的 $\langle 111 \rangle$ 方向形核和生长。

参考文献:

- [1] 杨莉, 余志明, 殷磊, 等. 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.
- [2] Nesládek M, Vandierendonck K, et al. Adhesion of diamond coatings on cemented carbides [J]. Thin Solid Film, 1995, 270: 184-188.
- [3] Inspektor A, Oles 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.
- [4] Huang J T, Yeh W Y, et al. Bias enhanced nucleation and bias textured growth of diamond on Si(100) in hot filament chemical vapor deposition [J]. Thin Solid Film, 1995, 315: 35-39.
- [5] Sein H, Ahmed W, Jackson M, et al. Enhancing nucleation density and adhesion of polycrystalline diamond films deposited by HFCVD using surface treatments on Co cemented tungsten carbide [J]. Diamond and related Materials, 2004, 13: 610-615.
- [6] 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.

- [7] Liu S, Yi D Q, Yu Z M, et al. Chemical pretreatments at surface of WC-6 %Co for diamond coatings [J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2002,12 (3): 396.
- [8] 杨莉, 余志明, 殷磊, 等. 脱钴预处理对金刚石/硬质合金附着性能的影响 [J]. 中国表面工程, 2003,16 (6): 16-20.
- [9] Silva S, Mammana V P, Salvadori M C, et al. WC-Co cutting tool inserts with diamond coatings [J]. Diamond and related Materials, 1999, 8:1913-1918.
- [10] Köpf A, Sommer M, Haubner R, et al. Diamond deposition on hardmetal substrates after pre-treatment with aluminum or aluminium compounds [J]. Diamond and related Materials, 2001,10: 790-796.
- [11] 黄扬风, 马志斌, 汪建华, 等. Cu和Cu/Ti 过渡层对金刚石薄膜附着力的影响 [J]. 材料保护, 2003, 36 (11):16-17.
- [12] 苗晋琦, 宋建华, 赵中琴, 等. 两种预处理对硬质合金金刚石涂层附着力的影响对比研究 [J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2003,4:5-8.
- [13] 张玉英, 来清民, 苗晋琦, 等. YG6 金刚石涂层刀片衬底真空渗硼预处理新技术研究 [J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2005,4:54-58.
- [14] 王传新, 汪建华, 满卫东, 等. W 过渡层结合界面对金刚石薄膜在 WC-6%Co 上的附着力的影响 [J]. 高压物理学报, 2004,18(1):83-89.
- [15] 刘沙, 易丹青, 余志明, 等. 金刚石涂层硬质合金的研究动态(I) [J]. 稀有金属与硬质合金, 2000, 2:53-57.
- 作者地址: 湖南长沙市中南大学材料学院 410083
材料楼 103 号
Tel: (0731) 8830335
E-mail: chrispean mary@hotmail.com
Wqp0791@163.com

(上接第 28 页)

- [6] 张国祥, 李怀学, 陈光南, 等. 初始镀铬层微裂纹形貌的基体化学腐蚀法研究 [J]. 中国表面工程, 2006, 19(4):8-12.
- [7] Vinci Richard P, Vlassak Joost J. Mechanical Behavior of Thin Films [J]. Annu. Rev. Mater. 1996,26:431-462.
- [8] Chen B F, Hwang J, Chenb I F, et al. A tensile-film-cracking model for evaluating interfacial shear strength of elastic film on ductile substrate [J]. Surface and Coatings Technology, 2000,126:91-95.
- [9] Hsueh C H, Yanaka M. Multiple film cracking in film/substrate systems with residual stresses and unidirectional loading [J]. JOURNAL OF Materials Science, 2003, 38:1809-1817.
- [10] Uwe Holzwarth, Hermann Stamm. Mechanical and thermomechanical properties of commercially pure chromium and chromium alloys [J]. Journal of Nuclear Materials, 2002,300: 161-177.
- [11] Nieh T G, Wang J G. Hall-Petch relationship in nanocrystalline Ni and Be-B alloys [J]. Intermetallics, 2005,13:377-385.
- [12] Tabor D. Hardness of metals [M]. London: Oxford at the clarendon press, 1951,166.
- [13] Obergfell K, Schulze V, Voehringer O. Classification of microstructural changes in laser hardened steel surfaces [J]. Materials Science and Engineering, 2003, A355:348-356.
- [14] Evans A G, Hutchinson J W, Wei Y. Interface Adhesion: Effects of Plasticity and Segregation [J]. Acta mater, 1999, 47(15): 4093-4113.
- 作者地址: 北京中关村北四环西路15号 100080
Tel: (010)62547527
E-mail: zgx20021@sina.com
- *****
- 行业信息 •
- ### 中国机械工程学会换届产生 第九届理事会
- 2006 年 11 月 18~19 日在杭州召开的中国机械工程学会第九次全国会员代表大会上, 全国人大常委会副委员长、中国科学院院长路甬祥同志当选中国机械工程学会第九届理事会理事长。
- 陆燕荪、何光远当选荣誉理事长; 宋天虎当选常务副理事长; 王玉明、包起帆、卢秉恒、任洪斌、张林俭、李忠海、李培根、李新亚、潘云鹤当选副理事长; 张彦敏当选秘书长, 王瑞刚当选副秘书长; 同时选出理事 177 名, 选出常务理事 43 名; 聘请由两院院士组成的特邀理事 24 名。
- 中国机械工程学会表面工程分会徐可为、乔培新、马世宁、刘世参、林安等也在理事名单之列。(本刊讯)