



HFCVD 在硬质合金基体上沉积 (110) & (100) 金刚石薄膜

刘王平 余志明

(中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要 以 CH_4 和 H_2 为反应气体, 用热丝化学气相沉积 (HFCVD) 法在 YG6 (WC-6%Co) 硬质合金基体上沉积了具有 (110) 和 (100) 织构的金刚石薄膜。用扫描电子显微镜、X 射线衍射仪、压痕仪对样品进行了分析。结果表明: 金刚石薄膜由约 $1\mu\text{m}$ 大小立方金刚石晶粒组成, 其形核密度大于 $2 \times 10^9/\text{cm}^2$; (110) 和 (100) 织构系数分别为 0.59 和 0.033, 压痕荷载为 588N 时附着性能良好。

关键词 HFCVD 金刚石薄膜 形貌 织构 附着力

1 前言

金刚石薄膜具有优异的物理化学性能, 如高硬度、高弹性模量、高热导率、低摩擦系数等, 广泛适用于各种领域, 被誉为 21 世纪的新型材料。自 20 世纪 80 年代中期以来金刚石薄膜的研究备受世界各国重视。

金刚石薄膜涂层工具是金刚石薄膜主要应用领域之一。研究表明金刚石薄膜涂层硬质合金工具在切削加工各种高强度、高耐磨的合金、陶瓷、复合材料显示出极大的优越性, 其使用寿命比硬质合金刀具提高 3~10 倍^[1-5]。影响金刚石涂层工具实际应用的主要因素有: 金刚石薄膜的附着力, 金刚石薄膜的表面形貌。有关研究表明金刚石薄膜的表面晶粒呈 (100) 取向, 增加金刚石的形核密度 (制备超细颗粒-纳米级金刚石薄膜) 可以有效改善薄膜的质量, 延长刀具的使用寿命和改善加工质量, 适应现代工业中高精度加工、微机械加工的要求, 因而金刚石薄膜形核与织构的研究引起了广泛关注^[5-9]。(100) 织构金刚石薄膜的制备对研究开发高质量的金刚石薄膜涂层硬质合金刀具, 提高产品的附加值有重大意义。

本文基于金刚石薄膜涂层硬质合金工具在工具

领域的应用前景, 选取硬质合金作为基体, 甲烷、氢气为源气体, 用热丝化学气相沉积 (HFCVD) 设备制备金刚石薄膜。并对薄膜的表面形貌、织构取向, 以及附着性能进行了分析。

2 试 验

2.1 基体预处理

基体为 $6\text{mm} \times 6\text{mm} \times 6\text{mm}$ 的 YG6 (WC-6%Co) 硬质合金, 经二步浸蚀法^[9]处理: (1) 用 Murakami 试剂 ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O} = 10\text{g} + 10\text{g} + 100\text{ml}$) 浸蚀 30min, 后用蒸馏水清洗; (2) 用混合液 ($\text{H}_2\text{SO}_4(96\%) + \text{H}_2\text{O}_2 = 3\text{ml} + 8\text{ml}$) 侵蚀 30s。

将经二步浸蚀法浸蚀过的试样用丙酮和 $0.3\mu\text{m}$ 金刚石粉的悬浊液在超声波清洗器中处理 15min。

2.2 HFCVD 沉积金刚石薄膜

热丝化学气相沉积法 (HFCVD) 沉积金刚石薄膜设备为 CSU550-I 型超高真空磁控溅射多功能涂层设备, 该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。真空反应室是一个超高真空 (UHV) 的不锈钢圆柱形腔体, 甲烷和氢气分别经过进气控制系统导入反应室, 经灯丝热裂解成

碳氢化合物活性基和原子态氢, 然后在基体上被吸附分解成金刚石。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。HFCVD 沉积金刚石装置如图 1 所示。

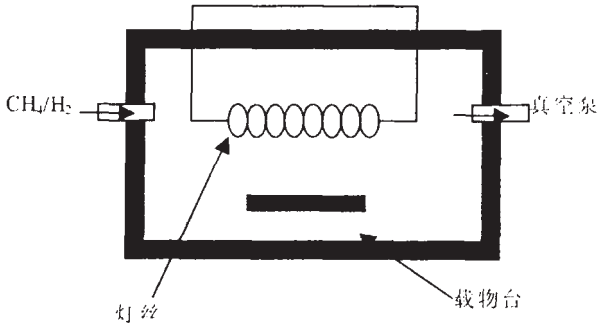


图 1 HFCVD 沉积金刚石装置示意图

灯丝为直径 0.6 mm 的钨丝, 4 根, 绕成 20 匝, 灯丝间距为 6 mm, 水平固定在反应室内, 形成 24 mm×30 mm 的加热区。硬质合金基体放置在钨灯丝正下方 10mm。气源为甲烷(99.99%)和氢气(99.999%)的混合气体。在沉积之前, 钨灯丝在含甲烷为 3% 的氢气混合气体中退火 1h^[10]。沉积时间为 5h, 基体温度控制为 700±10, 灯丝温度为 1800 ~2100。沉积室压强为 30Torr、氢气和甲烷的流速分别为 30cm³/min, 1.0 cm³/min。

2.3 形貌分析与织构检测

实验采用 KYKY-2800 型扫描电镜分析沉积金刚石薄膜的表面形貌和结合界面; 用 D/MAX 2000 型 X 衍射仪检测金刚石薄膜的成分和织构取向; 用 69-1 型布洛维光学硬度计压痕法分析金刚石薄膜的强度。

3 结果与讨论

3.1 薄膜的表现形貌

用扫描电镜对制备的金刚石涂层进行分析, 图 2 分别是制备的金刚石薄膜放大 2000 和 100000 倍的 SEM 图像。由图可以看出金刚石薄膜结构致密, 形核密度大于 2×10⁹/cm², 由大约为 1μm³ 大小的立方金刚石晶粒组成。金刚石晶粒均匀完整, 晶界清晰, 显露面为 (100) 面, 与基体表面成小角度。

3.2 薄膜的织构

X 射线衍射分析(XRD) 广泛应用于测量物质结构、织构。用 X 射线衍射分析(XRD) 对 CVD 金刚石涂层扫描分析, 图 3 为样品的 X 衍射图谱。从图上

看到在 2θ 分别为 43.9°、72.3°、91.5°、119.5° 的位置出现了金刚石的 (111)、(220)、(311)、(400) 衍射峰。表明用 CVD 制备的涂层为金刚石涂层。

为了进一步的表征 CVD 金刚石膜中晶粒的择优取向, 这里引用 Lotgering 提出的织构系数 TC (texture coefficient) 来表征金刚石薄膜的织构^[11]:

$$TC_{(hkl)} = \frac{\left\{ \frac{I_{hkl}}{\sum I_{hkl}} \right\}_L - \left\{ \frac{I_{hkl}}{\sum I_{hkl}} \right\}_P}{1 - \left\{ \frac{I_{hkl}}{\sum I_{hkl}} \right\}_P}$$

注: L 代表薄膜试样 (Layer)

P 代表粉末体 (Powder)

对于标准粉末多晶样品, 由于各个晶面的取向是完全无序的, 公式中分子的两项相等, 则为 0, 即无织构; 而当为单晶或准单晶的时候, 晶粒的取向都为某一取向, 公式中分子第一项为 1, 这样, 分子分母相同, 则其值为 1; 当多晶试样具有某种 (hkl) 面的择优取向的时候, 其取值范围为: 0 < TC_(hkl) < 1。

用 X 衍射仪对金刚石薄膜进行检测, 图 3 为样品的 X 衍射图谱。表 1 为金刚石各衍射面的衍射强度值和织构系数。

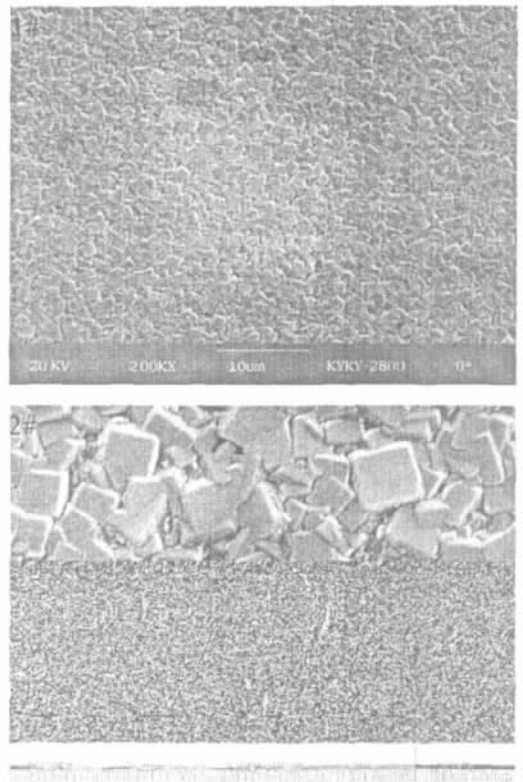


图 2 金刚石薄膜的 SEM 图像

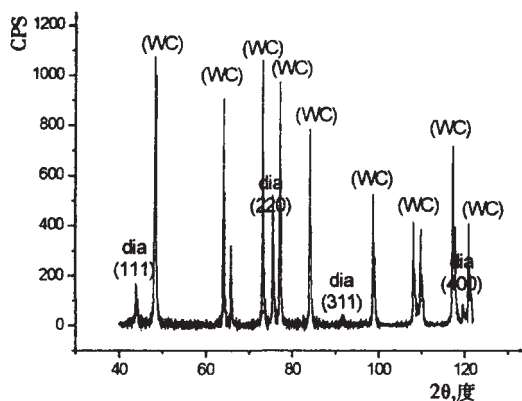


图 3 金刚石薄膜的 X 射线衍射谱

表 1 金刚石各衍射面的衍射强度值

衍射面	(111)	(220)	(311)	(400)
标准值 (PDF 卡)	100	25	16	8
样品实测值	100	312	23	41
薄膜织构系数 (TC)	-1.4	0.59	-0.067	0.033

表 1 的结果表明沉积的金刚石薄膜具有较强的 (110) 织构。CVD 金刚石薄膜显露面为 (100) 面, 而具有 (110) 织构。主要是由于大部分 (100) 显露面并不与基体表面平行, 而存在一定的角度, 如图 2 所示, 仅有少数的 (100) 显露面与基体表面平行。当金刚石晶粒的 (100) 面与基体表面存在一定角度时, 不再对 (100) 的衍射强度产生贡献。而金刚石 {110} 晶面族的多重因子为 12, 比 {111} 和 {100} 晶面族的多重因子 8 和 6 大^[2], 所以金刚石 (110) 晶面平行基体表面的几率比 (111) 晶面平行基体表面的几率大, (110) 晶面有更多的机会满足 XRD 的衍射条件, 参与衍射, 导致 (110) 衍射强度增强。因而 X 衍射测得 CVD 金刚石薄膜有很强的 (110) 织构。

3.3 结合强度

在硬质合金基体上沉积金刚石薄膜时, 由于基体表面光滑, 以及合金中钴相在沉积金刚石薄膜过

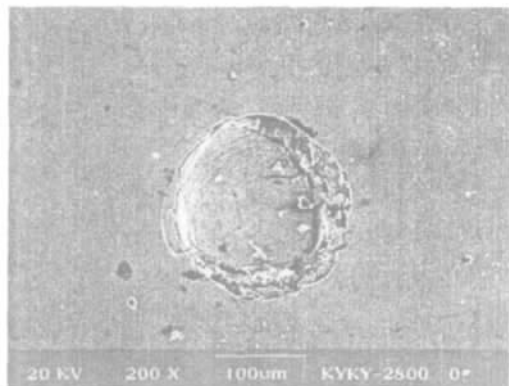


图 4 金刚石薄膜压痕的 SEM 图像

程中的石墨催化作用, 金刚石薄膜的质量不高, 膜基附着力差, 薄膜容易脱落。在压痕检测加载过程中薄膜会产生放射状裂纹、起皮、脱落等现象。图 4 为金刚石薄膜涂层硬质合金在 588N 荷载下的压痕形貌。压痕呈圆状, 没有裂纹、起皮和脱落等现象, 只在压痕边缘有少部分碎裂现象。可见压痕荷载为 588N 时, 薄膜表现出良好的膜基结合力。

金刚石薄膜良好的膜基结合性取决于膜基界面的结构。图 5 为金刚石涂层硬质合金横截面的 SEM 图像, 在膜基界面没有发现明显的石墨相等中间过渡相和孔隙, 金刚石晶粒与基体表面的 WC 颗粒紧密靠在一起, 这促使产生最大的分子间作用力 (如范德华力等) 并有效地转化为薄膜的附着力。另外可以看到硬质合金基体表面的 Co 相腐蚀后, 基体表面布满沟槽孔隙, WC 颗粒凸现, 金刚石晶粒嵌入沟槽孔隙, 在薄膜与基体之间产生了机械锁合作用。这两种作用保证了薄膜的附着性能。

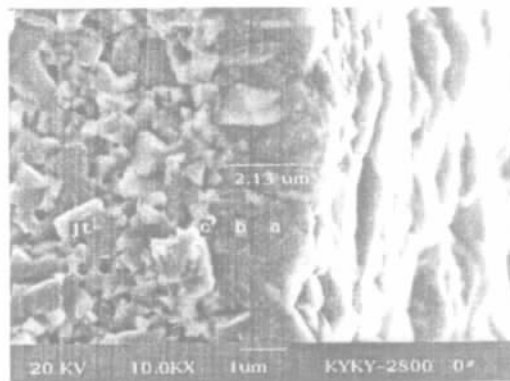


图 5 金刚石涂层硬质合金横截面的 SEM 图像

4 结论

(1) 基体温度控制为 700 ± 10 , 灯丝温度为 $1800 \sim 2100$, 沉积室压强为 30Torr、氢气、甲烷的流速分别为 $30 \text{ cm}^3/\text{min}$, $1.0 \text{ cm}^3/\text{min}$, 在硬质合金基体上沉积了金刚石薄膜。金刚石薄膜表面晶粒为大约 $1 \mu\text{m}^3$ 大小的立方金刚石晶粒, 结构致密, 形核密度大于 $2 \times 10^8/\text{cm}^2$ 。

(2) 金刚石薄膜具有 (110) 和 (100) 织构, 其织构系数分别为: 0.59 和 0.033。

(3) 压痕荷载为 588N 时, 薄膜表现出良好的膜基结合力。

参考文献

- [1] Hideaki Itoh, SungSoo Lee, Kazuyoshi Sugiyama, Hiroyasu Iwahara, Takahiro Tsutsumoto [J], Surface and Coatings Technology 112 (1999) 199- 203
- [2] C Faure, W Hanni, C Julia Schmutz, M Gervanoni. Diamond-coated tools[J], Diamond and Related Materials (1999) 8:830-833
- [3] 杨仕娥, 马丙现, 樊志琴, 鲁占灵, 姚宁, 张兵临. WC-Co 硬质合金基体上金刚石薄膜的附着机理研究[J]. 真空与低温 (2004) 01:0039-4
- [4] Ma Zhibin, Wang Jianhua, Wu Qingchong, Wang Chuanxin. Adhesion improvement of diamond films on cemented carbides with copper implant layer[J]. Thin Solid Films 390 2001 104- 106
- [5] 陈志红, 余志明, 许向阳, 刘王平. 甲烷浓度对金刚石薄膜织构的影响[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2005, 146(2): 21-24
- [6] 王兵, 冉均国, 苟立. 提高 [100] 织构金刚石薄膜相组成纯度的工艺方法[J]. 四川大学学报 (工程科学版), 2004, 36(4): 57-61.
- [7] 安希忠, 张禹, 刘国权, 秦湘阁, 王辅忠, 刘胜新. CVD 金刚石膜 [100] 取向在改进化学反应模型下生长的原子尺度模拟[J]. 稀有金属材料与工程 2002, 31(5): 349-4
- [8] J T Huang, W Y Yeh, J Hwang, H Chang. Bias enhanced nucleation and bias textured growth of diamond on silicon (100) in hot filament chemical vapor deposition[J]. Thin solid Films 315(1998)35- 39
- [9] Jinqi Miao, Jianhua Song, Yundon Xue, Yumei Tong, Weizhong Tang, Fanxiu Lu. Effect of a two-step pretreatment method on adhesion of CVD diamond coatings on cemented carbide substrates [J]. Surface & Coatings Technology 187(2004)33-36
- [10] Su Liu, Erqing Xie, Jianwei Sun, Changchun Ning, Yanfeng Jiang. A study on nano-nucleation and interface of diamond film prepared by hot filament assisted with radio frequency plasma [J]. Materials letters 57 (2003)1662- 1669
- [11] 柯立勤. HFCVD 金刚石多晶膜的形貌、织构和孪晶的研究[D]. 中南大学硕士学位论文, 2003
- [12] 李树棠. 晶体 X 射线衍射学基础 [M]. 长沙: 冶金工业出版社, 1999. 77-1

收稿日期 (2005-08-12)

Deposit (110) & (100) Texture Diamond Films on Cemented Carbide Substrate by HFCVD

Liu Wangping Yu Zhiming

(Institute of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

ABSTRACT

(110) & (100) Texture diamond films were deposited on cemented carbide (WC-6%Co) substrate by Hot filament chemical vapor deposition (HFCVD), using the gas mixture of methane and hydrogen. The Surface morphology, texture and adhesion of the diamond films were characterized by scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD) and Rockwell hardness tester respectively. The result shows that the diamond films are composed of cube crystals about $1\mu\text{m}$ and the density of nucleation is about $2 \times 10^9/\text{cm}^2$. The texture coefficient of (110) & (100) are 0.59 and 0.033 respectively. It shows good adhesion between diamond film and the substrate as the of indentation crack load is 588N.

KEY WORDS HFCVD diamond films, Surface morphology, texture, adhesion

~~~~~

**注意了!****编辑部启用新邮箱**

本编辑部由于工作需要, 原邮箱停用, 开始启用新邮箱。新邮箱为:

lrq601@sina.com

新邮箱容量大, 欢迎新老作者、读者及相关部门向编辑部投稿、联系广告业务及讨论、咨询等等。

《硬质合金》编辑部