

文章编号:1006-852X(2005)02-0021-04

甲烷浓度对金刚石薄膜织构的影响*

陈志红¹,余志明¹,许向阳²,刘王平²

(1. 中南大学材料科学与工程学院,长沙 410083;2. 长沙矿冶研究院,长沙 410012)

摘要 采用热丝化学气相沉积法,以甲烷和氢气为反应气体,在硬质合金 YG6 基体上沉积了金刚石薄膜。研究了不同的甲烷浓度对金刚石织构变化趋势的影响。分别采用扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射仪(XRD)对金刚石膜的表面形貌、织构形成进行了分析。结果表明:当基体温度为760℃,沉积气压为 4×10^3 Pa,甲烷浓度从1%到5%,都形成了(110)织构。但是,当甲烷浓度为3.3%时,有(100)织构。

关键词 热丝化学气相沉积;硬质合金;金刚石薄膜;织构
中图分类号 TB43 **文献标识码** A

Effect of Methane Concentration on Diamond Film Texture

Chen Zhihong¹, Yu Zhiming¹, Xu Xiangyang², Liu Wangping²

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

2. Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy, Changsha 410012, China)

Abstract Diamond films was synthesized on a cemented carbide(YG6) substrate using the gaseous mixtures of methane and hydrogen by hot filament chemical vapor deposition(HFCVD). The tendency of diamond texture change was studied on the condition of various methane concentration. The surface morphology and texture of samples were characterized by scanning electron microscopy(SEM) and X-ray diffractometer(XRD) method respectively. The experimental results show that when the substrate temperature is 760℃, deposition pressure is 4×10^3 Pa and the methane concentration is from 1% to 5%, diamond (110) texture is formed. But, when the methane concentration is 3.3%, (100) texture diamond film is deposited.

Keywords hot filament CVD; cemented carbide; diamond film; texture

近年来,由于金刚石的一系列优异的物理、化学性能,利用化学气相沉积法在硬质合金基体制备金刚石薄膜得到了广泛的重视^[1-4]。硬质合金作为一种广泛使用的刀具材料,在加工非铁金属材料其使用寿命和加工精度并不理想。金刚石薄膜具有极高的硬度、高的弹性模量、高的热导率、低的热膨胀系数和低的摩擦系数,为了改善切削性能和刀具寿命,在硬质合金表面沉积金刚石薄膜是最为有效的办法。但是不同的沉积条件,往往通过改变沉积温度、甲烷浓度、气压,金刚石薄膜组织形貌、晶粒度有很大的变化,而薄膜的织构、晶粒大小影响刀具的磨损性能。Y. Avigal 等人指出,在钢基体沉积(100)织构金刚石薄膜比非织构薄膜有更低的摩擦系数,在摩擦领域得到广泛的应用^[5]。金刚石涂层硬质合金刀具比硬质合金刀具的使用寿命提高3-10倍,从而大幅度提高产品附加值。因此,研究

和开发高质量的金金刚石涂层硬质合金产品,对提高我国的硬质合金工业生产和技术水平,有重大的现实意义。

在沉积过程中,硬质合金中粘结相钴对金刚石的形核有不利的影 响,主要有(1)与碳反应导致金刚石溶解^[3,6]; (2)抑制金刚石相形核^[7]; (3)增加非晶碳的含量。这些因素严重降低薄膜的附着力^[8]。为了提高膜基结合力,则要减小钴的不利影响。一般通过沉积 Cr、Cu 等过渡层阻止钴的扩散;通过化学方法腐蚀钴;通过形成稳定的金属间钴化合物。

在本实验中,采用 HFCVD 在硬质合金基体上沉积金刚石薄膜。目的是研究沉积参数对(110)和(100)织构的影响,初步探讨织构形成机理,最终确定织构金刚石薄膜的工艺参数。

* 株硬集团合作项目

1 实验方法

1.1 试样制备

试验在热丝 CVD 系统中进行,衬底材料采用国内某生产的 YG6 (WC - 6% Co) 硬质合金,尺寸规格为 6mm × 6mm × 6mm。沉积之前基体进行两步法腐蚀处理,其工艺如下:(1)用 Murakami 试剂($K_3[Fe(CN)_6]$ 6:KOH:H₂O = 10g:10g:100mL)腐蚀基体 30 min,用蒸馏水清洗。(2)H₂SO₄(96%):H₂O₂ = 3:8(体积比),腐蚀 30 秒,再用蒸馏水清洗。腐蚀后的样品用丙酮和 0.3μm 金刚石粉的悬浊液在超声波清洗器里振荡 15 分钟。

1.2 金刚石薄膜沉积参数

所用设备是国产 CSU550 I 型超高真空磁控溅射多功能镀膜机,图 1 为热丝化学气相沉积简易图。装置包括真空反应室、气体流量质量控制系统(MFC)、热丝加热电源、冷却系统及测温设备等。直径 0.4mm 的钨丝螺旋绕成直径 2mm 共 20 匝作为发热电阻,四根电阻平行排列,间距为 6mm。反应气体流量由 D08 - 3B/ZM 质量流量计控制。热丝温度由光学温度计测量,基体温度由置于基体下端的热电偶测定。薄膜沉积参数见表 1。

表 1 金刚石薄膜的沉积参数

灯丝温度/℃	2100 ~ 2400
灯丝、衬底间距/mm	6 ~ 10
衬底温度/℃	660 ± 20
H ₂ 流量/sccm	30 ± 0.1
CH ₄ 流量/sccm	0.3、1、1.2、1.5
真空室气压/Pa	4 × 10 ³ ± 26.7
沉积时间/h	4.5

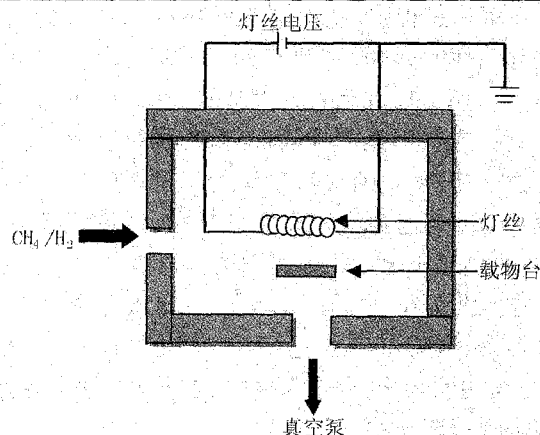


图 1 热丝法化学气相沉积金刚石装置示意图

1.3 薄膜分析检测方法

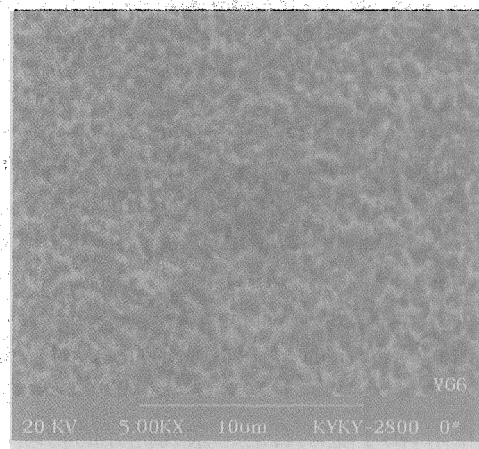
用 KYKY - 2800 型扫描电镜观察样品沉积前后

的表面形貌, FINDER1000 型能谱仪分析腐蚀后样品表面和侧面的成分。用 DMAX2000 型 X 衍射仪对金刚石薄膜的织构进行检测,步长为 0.02 度,采用 CuKα 为入射辐射, U = 40kV, I = 250mA, 时间间隔为 12s。

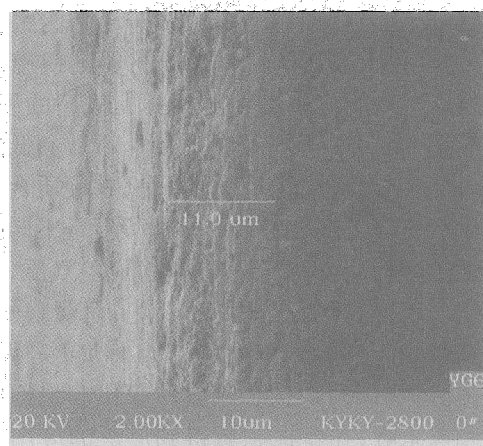
2 实验结果与讨论

2.1 预处理后样品表面形貌及分析

基体表面预处理是沉积金刚石薄膜的先决条件,它影响到薄膜的形核密度、晶粒取向和薄膜与基体结合力。图 2 为 YG6 经两步法处理后的表面形貌。图 (a) 表面有大量的孔洞,这是由于粘结相 Co 被酸腐蚀后形成的,白色的凸状物是 WC 颗粒。去钴效果比较明显,表面有较多的缺陷和孔洞,有利于金刚石的形核,提高膜基结合力。图 (b) 表明腐蚀过渡层厚度大约为 11μm 左右。图 3 显示了侧面不同腐蚀深度处的钴含量,从表面到 6μm 处钴含量比较低,曲线变化平缓,从 6μm 到 11μm 的厚度,钴含量急剧升高。



(a)



(b)

图 2 预处理后 YG6 基体表面形貌 (a) 和侧面形貌 (b)

2.2 金刚石膜的表面形貌

甲烷浓度对金刚石涂层刀具的性能具有决定性的

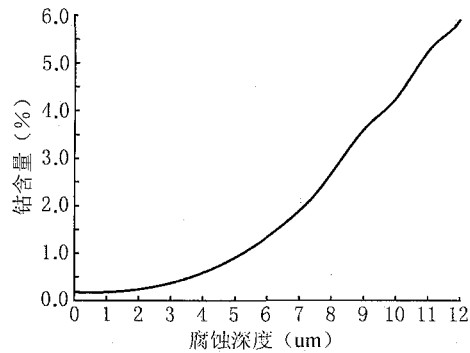
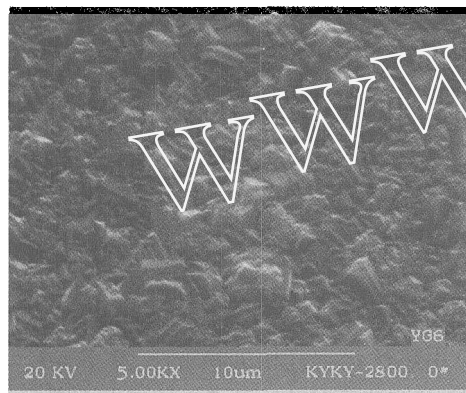
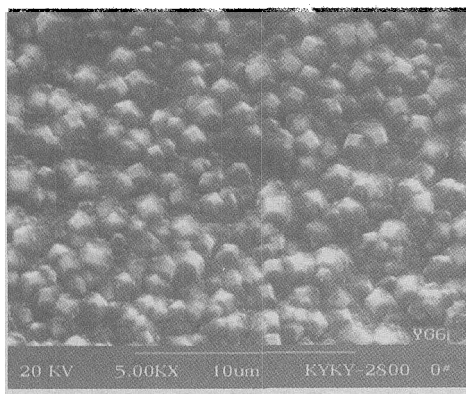


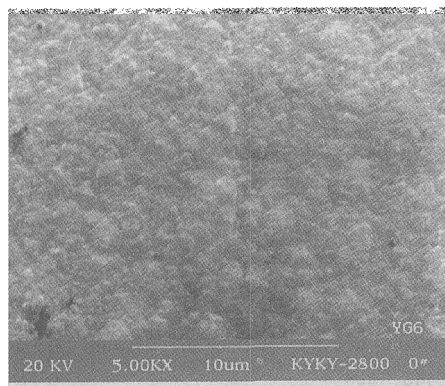
图3 YG6 基体侧面钴含量随腐蚀深度的变化曲线影响。随着甲烷浓度的变化,薄膜形貌发生了明显的变化,表面越来越光滑致密。图4显示了甲烷浓度由



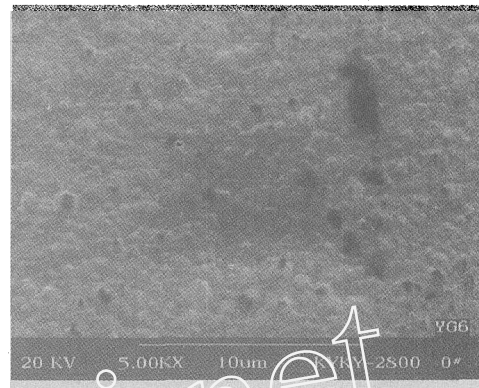
(a)



(b)



(c)



(d)

(a-1%, b-3.3%, c-4%, d-5%)

$T = 660^{\circ}\text{C}$, $P = 4 \times 10^3 \text{ Pa}$

图4 在不同甲烷浓度下金刚石薄膜表面形貌

1% 增到 5% 时薄膜形貌的变化。金刚石颗粒基本均匀,粒度较小,结晶较完整且颗粒已连成膜。由图 4 (b) 可看出薄膜表面有大量的与基体表面大致平行的 (100) 面,薄膜表面为 [100] 择优取向。

CH_4 是金刚石薄膜中 C 的来源,它不仅影响金刚石薄膜的成核、生长和结构,而且对织构 (100) 晶面取向生长有很大影响。由图 4 示出不同甲烷浓度下金刚石薄膜织构取向的变化。当碳源浓度为 1% 时 [图 4 (a)], 有少量的 (100) 面,表面由晶粒或孪晶的尖角和棱组成^[11]。当碳源浓度为 3.3% 时 [图 4 (b)], 晶粒呈立方体结构,晶粒表面为 (100) 晶面,晶形完整。当碳源浓度为 4% 时 [图 4 (c)], 薄膜呈现球形大颗粒,晶粒晶形变差,表面较粗糙。当碳源浓度为 5% 时 [图 4 (d)], 晶粒比较细小均匀,形貌呈现多晶,以球状出现,小球放大以后,可看到它是由许多晶粒聚集而成,表面较光滑。由此可以看出,当甲烷浓度较低时 (约 3.3%), 活性 H 原子浓度较高,对 sp^2 石墨碳有良好的刻蚀作用,易使 CH_3 甲基团脱氢并以 sp^3 键合成金刚石结构,因而得到的晶粒刻面清晰、棱角分明,没有二次形核。虽然晶形较好,但膜致密度较低,孔洞较多。随着甲烷浓度的提高,二次形核增多,金刚石膜晶形变差。主要是由于活性 H 浓度的降低,不能完全刻蚀石墨,使其夹杂于金刚石晶体中。

2.3 金刚石膜的织构

根据 Bragg 方程, $2d \cdot \sin\theta = \lambda$, $d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$,

$\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0.1545 \mu\text{m}$ 可计算出各晶面对应的衍射角,金刚石对应的衍射角 $2\theta = 43.9^{\circ}, 75.4^{\circ}, 91.5^{\circ}$ 和 119.8° 分别对应金刚石 (111)、(220)、(311) 和 (400) 面。

表 2 金刚石各衍射面的衍射强度值

衍射面 衍射强度	(111)	(220)	(311)	(400)
标准值(PDF卡)(I/I ₀)	100	25	16	8
实测值(I/I ₀)				
a	100	270	17	14
b	100	227	17	43
c	100	400	19	12
d	100	476	21	10

表 2 列出了各样品的衍射强度,从中可以发现所有样品的各晶面相对衍射强度均偏离标准样品的值,随着甲烷浓度的提高,金刚石(110)晶面的衍射强度也相应增大。标准样品的 $I_{(110)}/I_{(111)} = 1/4$,然而图 5(a,b,c,d)的 $I_{(110)}/I_{(111)}$ 大约为 2~5。根据 XRD 仪器的衍射几何条件可知,当 $I_{(110)}/I_{(111)}$ 的比值大于标准样品的比值时,表明被测试样品内有大量平行于样品测试面即薄膜生长面的(110)晶面,所以必然存在(110)的织构;当 $I_{(100)}/I_{(111)}$ 的比值大于标准样品的比值时,必然存在(100)的织构^[9]。所以,当甲烷浓度为 3.3% 时(样品 b),存在(100)织构;当甲烷浓度为 1%,3.3%,4%,5%(样品 a,b,c,d),存在(110)织构。以上现象与图 4 所示的金刚石形貌基本吻合。金刚石薄膜(110)、(100)织构与 CH_3 、 CH_2 等活性甲基团的浓度有密切关系,(111)织构受基体的温度影响更大^[10]。所以,本实验中的特定沉积参数下(100)织构的出现是因为活性氢原子对非(100)面具有选择性刻蚀作用。(100)晶面具有最低的原子面密度,大部分的活性氢原子或离子直接穿过(100)面,晶面受刻蚀程度较小,而晶面密度较高容易受到刻蚀。

图 5 所示了不同的甲烷浓度下 X-衍射的图谱,各晶面的衍射角度与计算的值相吻合,表明薄膜是由金刚石组成,由于薄膜厚度大约 6μ 左右,X 射线容易透过薄膜,导致有强的 WC 衍射峰形成。从图 5 可知,当甲烷浓度从 1% 增加到 3.3% 时,(100)面的衍射强度提高且 b 线的(100)峰最高,表明了有更多的(100)面平行样品测试面,参与了衍射。所以,当甲烷浓度为 3.3% 时(曲线 b),有(100)织构形成,这与图 4-b 形貌相吻合。

晶体的形态决定于其生长机制,同时又受外部环境的影响。根据吉布斯-乌耳夫晶体生长定律,比表面能小的晶面相应的生长速率也小,而比表面能高的晶面通常有较快的生长速率。相对于(100)、(110)晶面而言,金刚石的(111)面有较低的比表面能。根据

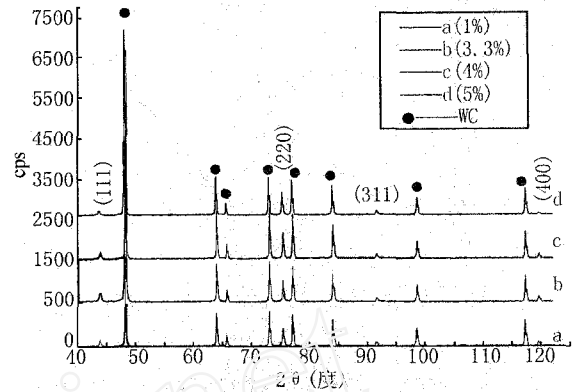


图 5 不同甲烷浓度下金刚石薄膜 X 射线衍射谱

晶面的淘汰规律,(111)面最易显露,但外部生长环境变化时,不同晶面的相对生长速率是可以改变的,也可导致(100)、(110)面的出现。本人认为图 4(b)的(100)织构的形成,与沉积外部环境尤其是甲烷浓度、基体温度有密切关系。甲烷浓度变化可能改变不同晶面的相对生长速率,导致(100)、(110)晶面择优取向。

3 结论

本实验得到以下主要结论:

(1)用热丝化学气相沉积方法,在 $P = 4 \times 10^3 \text{ Pa}$, $T = 670^\circ\text{C}$,甲烷浓度从 1% 到 5% 的工艺参数下,都可以获得(110)织构的金刚石薄膜。当甲烷浓度为 5%,金刚石(110)织构取向更强。

(2)其他参数不变的情况下,碳源浓度为 3.3%,金刚石薄膜有(100)织构。金刚石颗粒晶形完整,呈立方体结构,薄膜孔洞较多,致密度较低。当碳源浓度大于 3.3%,金刚石薄膜呈多晶结构,晶粒没有一定的晶形,薄膜较致密,有明显的二次形核。

参考文献

- Leyendecker T, Lemmer O, Jurgens A, Esser S and Eberink J. Industrial application of crystalline diamond-coated tools [J]. Surface and Coating Technology, 1991, 48(3): 253~260
- Park B S, Baik Y J, Lee K Y, Eun K Y and Kim D H. Behavior of cobalt binder phase during diamond deposition on WC-Co substrate [J]. Diamond and Related Materials, 1993, 2(5): 910~917
- Brunsteiner R, Lux B and Haubner R. Influence of carbon monoxide addition to the reaction gas on the hot-filament diamond deposition. 13th International Plansee Seminar 93, Vol. 3: Coating Technology, 1993: 304~316
- Kupp E R, Drawl W R and Spear K E. Interlayers for diamond-coated cutting tools [J]. Surface and Coating Technology, 1994, 68/69: 378~383

(下转第 35 页)

还可以对淬硬钢加工,使热处理后的工件车、磨工序合并,更进一步提高了加工效率和零件位置精度。由于加工工序的简化,减少了人力、物力及能源和资源的消耗,减少了加工成本。如磨主轴,装夹一次,完成4个部位的磨削工序:外圆、轴肩、沟槽、紧固螺纹。磨凸轮轴时,装夹一次,完成3个部位的全部磨削工序:轴颈、止推面肩部、端部外径,周期时间150s,与传统工艺比较(见表2)^[3],节约了成本,大幅度提高了制造工艺的绿色度。

表2 磨削凸轮轴的工艺对比
Table 2 Compare of cam shaft grinding

	传统工艺 (刚玉砂轮)	快速点磨工艺 (CBN 砂轮)
磨床台数	11	7
投资	100%	80%
运行成本	100%	23%

可以看出快速点磨削技术符合绿色制造的发展趋势。因此通过建立快速点磨削热和磨削力模型、磨削效率及砂轮磨损模型,深入进行快速点磨削机理的理论及实验研究,探索快速点磨削温度、磨削效率、比磨削能、磨削比及工件表面完整性的表现与变化规律,面向绿色制造优化磨削工艺参数与砂轮特性参数,开展少、无磨削液的干式(准干式)绿色点磨削工艺的基础研究,从而建立绿色点磨削的技术理论体系。

3 结论

数控快速点磨削是一种先进的超高速磨削技术,是先进制造的前沿技术,其磨削机理和加工性能不同于一般的高速磨削。特别是所具有的卓越的绿色特性,是其它磨削加工方法所不能比拟的。德国该项技

术已进入实用阶段并处于领先地位,美国和日本也开展了相应研究。但对快速点磨削机理、工艺理论、关键技术与实验研究等报道很少。因此应跟踪世界上最先进的加工技术,通过对快速点磨削机理的理论及实验研究,深入开展面向绿色制造的干式或准干式快速点磨削技术的系统性研究,建立实现绿色快速点磨削工艺及磨削过程控制的技术理论体系,以促进该项工艺技术及其机床设备的应用化和产品化进程,提高我国的装备制造水平。

参考文献

- 1 蔡光起,冯宝富,赵恒华. 磨削技术的最新进展[J]. 世界制造技术与装备市场,2003(1):15~19
- 2 赵长明,刘万菊. 数控快速点磨工艺及在一汽大众的应用[J]. 制造技术与机床,2004(7):67~68
- 3 中国机床工具工业协会磨料磨具分会. CIMT2001 磨料磨具评述[J]. 世界制造技术与装备市场,2001(4):24~27
- 4 刘飞,曹华军. 绿色制造的理论体系框架[J]. 中国机械工程,2000,11(9):961~964
- 4 叶伟昌. CBN 砂轮的进展[J]. 新技术新工艺,2000(11):13~15
- 5 廖兰,刘飞,尹超. 高速及超高速磨削加工的绿色特性[J]. 机械工艺师,2001(4):11~12
- 6 李伯民,赵波. 现代磨削技术[J]. 北京:机械工业出版社,2003,6:18~173
- 7 Kim J W, Gupta H. High Speed Grinding: Evaluation of Wheel Performance and Surface Integrity[J]. Journal of Materials Processing and Manufacturing Science, 1996,5(2):115~126
- 8 Yui A, Lee H S. Surface Grinding with Ultra High Speed CBN Wheel[J]. Journal of Materials Processing Technology, 1996,62(9):393~396

作者简介

- 修世超 东北大学机械工程与自动化学院副教授,在职博士学位研究生。研究方向为高效精密磨削。
蔡光起 东北大学机械工程与自动化学院教授,博士研究生导师。
巩亚东 东北大学机械工程与自动化学院教授。

(收稿日期:2004-10-29)

(编辑:王琴)

(上接第24页)

- 5 Avigal Y, et al. [100]-Textured diamond films for tribological applications[J]. Diamond and Related Materials, 1997,6:381~385
- 6 Mehlmann A K, et al. Investigation of low-pressure diamond deposition on cemented carbids[J]. Diamond and Related Materials, 1992,1(5/6):600~604
- 7 Kubelka S, et al. Influences of WC-Co hard metal substrate pre-treatments with boron and silicon on low pressure diamond deposition[J]. Diamond and Related Materials, 1994,3(11/12):1360~1369
- 8 Matsubara H, et al. Science and Technology of New Diamond. KTK Scientific Publishers/Terra Scientific Publishing Company, 1990
- 9 Marinelli M, Milani E, Pace E, et al. Methane-induced texturing

of chemical vapor deposition diamond films and correlation with UV photoresponse[J]. Diamond and Related Materials, 1998,7:1039~1042

- 10 Titus E, Sikder A K, Paltnikar U, et al. Enhancement of (100) texture in diamond films grown using a temperature gradient[J]. Diamond and Related Materials, 2002,11:1403~1408
- 11 Knuyt G, Nesla'dek M, Quaeqhaegens C, Stals L M. On the behaviour of the penetration twin abundance on {100} diamond facets[J]. Diamond and Related Materials, 1998,7:1095~1099

作者简介

- 陈志红 男,1978年生,中南大学材料学院2002硕士研究生,主要从事金刚石薄膜等,超硬涂层的研究。

(收稿日期:2004-12-27)

(编辑:王孝琪)