

脱钴预处理对金刚石/硬质合金附着性能的影响

杨莉¹, 余志明¹, 殷磊¹, 李泳侠², 邹丹²

(1. 中南大学 材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410083; 2. 湖南银洲有色高技术有限公司, 湖南 长沙 410083)

摘要: 采用不同的两步处理方式浸蚀 YG3 和 YG6 低钴硬质合金基体表面, 随后在热丝化学气相沉积装置上沉积了金刚石薄膜, 分别用扫描电子显微镜、能谱仪以及洛氏硬度计对样品进行了分析检测。结果表明先采用 Murakami 剂 30 min 腐蚀碳化钨相, 再用 $3\text{H}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}_2$ 30 s 混合酸去除钴相, 样品金刚石薄膜形核密度高, 结晶质量较好, 金刚石涂层与硬质合金基体结合良好。同一处理工艺, YG6 系列样品处理效果更好。基体钴含量的降低对改善硬质合金与金刚石涂层间的附着性能有利。

关键词: 金刚石薄膜; 硬质合金; 两步处理; 附着力

中图分类号: TG135.5; O484.1

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2003)06-0016-05

Effect of Cobalt-Etched Treatment on the Adhesion between Diamond Films and WC-Co Cemented Carbide

YANG Li¹, YU Zhi-ming¹, YIN Lei¹, LI Yong-xia², ZOU Dan²

(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, P.R.China; 2. Hunan Ying Zhou Nonferrous Metals Hi-Tech. Limited Company, Changsha 410083, China)

Abstract: Diamond films were deposited on Tungsten Carbide-3%Cobalt and Tungsten Carbide-6%Cobalt with different two-step surface pretreatments by Hot Filament Chemical Vapor Deposition (CVD). The surface morphology, composition and adhesion of the diamond films were investigated by means of Scanning Electron Microscope (SEM), Energy Dispersion Spectroscopy(EDS) and Rockwell hardness tester. The results showed that using Murakami reagent for etching 30 min, then H_2SO_4 : H_2O_2 =3:7 solution for removing cobalt 30s, the diamond nucleation density of these two kinds of samples is greatly increased, resulting in a good adhesion between diamond film and the substrate. Under the same pretreatment conditions, the quality of the diamond coating on the serious of WC-6 %Co samples is much better. The adhesive strength of diamond film and the cemented carbide can be greatly enhanced by reducing the content of cobalt on the surface of WC substrate.

Key words: diamond films; cemented carbides; two-step pretreatment; adhesion

0 引言

化学气相沉积 (CVD) 金刚石为提高硬质合金工具的性能和使用寿命带来了新的发展契机^[1,2]。金刚石无与伦比的硬度 (8 000~12 000 HV) 使得有金刚石薄膜涂层的硬质合金工具可提高使用寿命几倍到几十倍。此外, 金刚石具有诸如耐磨性好、摩擦因数小、导热性高、热膨胀系数低和化学惰性等优点, 使 CVD 金刚石成为制造工具的理想材料。为了保证金刚石刀具的持久性能, 最终成功应用于各种场合, 要求金刚石薄膜与基体材料之间

有良好的结合。研究证实硬质合金基体中的 Co 对金刚石的形核和生长有害, 最后影响涂层与基体间的附着力^[3-5]。为了抑制钴的负面作用, 提高膜-基附着力, 人们尝试了各种基体表面预处理方法, 其中最重要的一种是用化学腐蚀法来降低基体表面的 Co 含量, 提高基体的表面粗糙度, 同时保证金刚石膜与基体间存在良好的附着点。目前采用的两步浸蚀法处理: 先用 Murakami 试剂浸蚀碳化钨相, 后用酸处理钴相的两步法, 能得到粗糙度高而 Co 含量低的硬质合金表面, 这种由于粗糙表面而产生的机械锁和效应, 能改善金刚石膜的组织结构, 显著提高附着力^[6]。

R.Bichle 等发现^[7,8]Co 含量在 3%~10% 之间,

收稿日期: 2003-09-10

作者简介: 杨莉(1978-), 女(汉), 广西柳州人, 硕士研究生。

金刚石薄膜的形核率随着 Co 含量的增加而下降，当 Co 含量超过 6 %时，形核率最低。这导致大多数有关金刚石涂层硬质合金的研究都集中在小于 6%钴的硬质合金范围内。作者在查阅大量文献的基础上，选取钴含量不同的硬质合金 YG3 和 YG6 进行比较，对两步腐蚀工艺降低基体表面 Co 含量进行了系统的探索，用热丝 CVD 装置沉积了金刚石薄膜，同时研究脱钴处理对增大基体表面粗糙度、薄膜形貌和膜基表面附着力的影响。

1 试验方法

1.1 基材选择与表面处理

试验采用湖南银洲有色高技术有限公司生产的 YG3(WC-Co3 %)和 YG6(WC-Co6 %)硬质合金，尺寸规格均为 7.5 mm×7.5 mm×3.0 mm。基体用两

步法腐蚀处理，选用不同的浸蚀时间，具体条件如表 1。

1.2 金刚石薄膜沉积工艺

表 1 列出了典型的沉积条件。所用设备为国产 CSU550 型超高真空磁控溅射多功能镀膜机 ,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，见图 1。反应器中钨丝平行排布于矩形架上，采用直径为 0.4 mm 的钨丝 5 根，将其绕 18 匝，灯丝间距为 6 mm ,形成 24 mm×30 mm 的加热区。各段钨丝的两端用弹簧绷紧并互相绝缘，以防钨丝在高温下变形。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。

表 1 不同基体预处理和金刚石沉积工艺参数

Table 1 Various pretreatments of the WC substrates and the parameters of thin film deposition

样品 序号	基体 材料	基体处理条件	处理 代码	沉积工艺参数
1#	YG3	先用 Murakami 试剂 $K_3[Fe(CN)_6]:KOH:H_2O=1:1:10$ 腐蚀 10 min；再用 $3H_2SO_4+7 H_2O_2$ 浸泡 30 s，最后在丙酮和 0.5	Treat1	灯丝与基体距离：8mm 灯丝温度：2100-2200 基体温度：650-700 气流： H ₂ (99.99%) 30sccm CH ₄ (99.99%) 1sccm 腔体压强：3.77 × 10 ³ Pa 沉积时间：7 h
2#	YG6	μm 金刚石微粉混合液中超声波处理 15min		
3#	YG3	先用 Murakami 试剂 $K_3[Fe(CN)_6]:KOH:H_2O=1:1:10$ 腐蚀 20 min；再用 $3H_2SO_4+7 H_2O_2$ 浸泡 30 s，最后在丙酮和 0.5	Treat2	
4#	YG6	μm 金刚石微粉混合液中超声波处理 15 min		
5#	YG3	先用 Murakami 试剂 $K_3[Fe(CN)_6]:KOH:H_2O=1:1:10$ 腐蚀 30 min；再用 $3H_2SO_4+7 H_2O_2$ 浸泡 30 s，最后在丙酮和 0.5	Treat3	
6#	YG6	μm 金刚石微粉混合液中超声波处理 15 min		

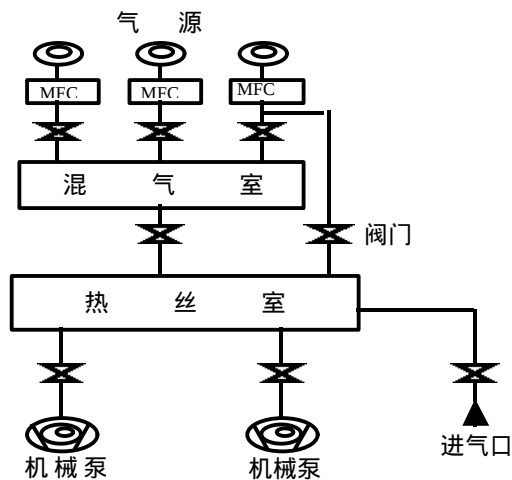


图 1 热丝 CVD 系统示意图

Fig.1 Schematic diagram of the HFCVD reactor

1.3 分析检测方法

用 KYKY-2800 型扫描电镜观察沉积后样品的表面形貌，用 Finder1000 型能谱仪测定浸蚀后样品表面钴含量的变化。利用压痕法检测金刚石薄膜与硬质合金基体的结合情况，采用 69-1 型布洛维光学硬度计上，选取载荷 600 N，加载 20 s。

2 试验结果及讨论

2.1 腐蚀工艺对金刚石表面形貌的影响

图 2 表示基体经不同预处理工艺后，沉积金刚石薄膜的表面形貌。第 1 步经 Murakami 试剂浸蚀 10 min 的 YG3 和 YG6 硬质合金基体，沉积出的金刚石颗粒基本均匀，粒度较大，约为 6 μm，晶形较

完整,但颗粒间孔洞很大,成膜质量较差,如图 2(a)、(b)。腐蚀时间延长后,样品 3#和 4#形核密度变大,金刚石颗粒变小,但排列杂乱,从图上看表面不平整,晶粒出现两个层次,为二次形核现象如图 2(c)、(d)。为了进一步比较两步法的效果,改用 Murakami

试剂腐蚀 30 min,5#和 6#样品表面被金刚石颗粒覆盖,并连接成膜,晶粒均匀化程度大大提高,如图 2(e)、(f)。5#试样薄膜连续致密,晶粒刻面清晰,为(110)和(111)混合结构。6#试样成核密度较大,显露的晶面主要是(111)面的立方八面体。

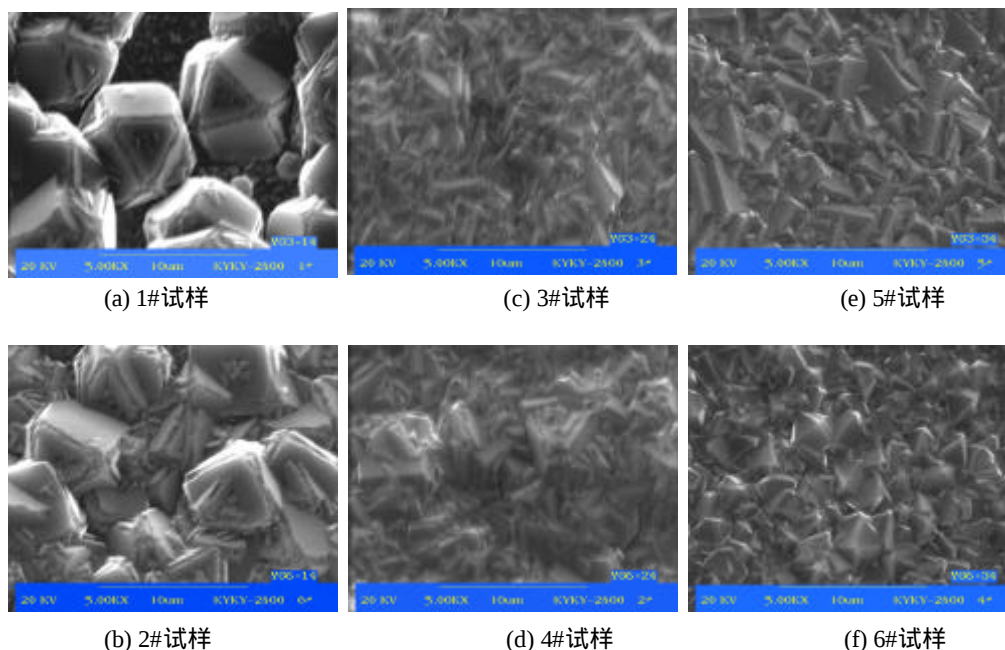


图 2 不同预处理基体表面金刚石薄膜的形貌 × 5000

Fig.2 Surface morphology of diamond coatings after various pretreatments × 5000

两步法中第 1 步的作用是去除硬质合金表面的 WC,随着第 1 步腐蚀时间延长,腐蚀液能充分地与 WC 反应,使表面的 Co 充分显露,这样在第 2 步酸腐蚀液中能深入一定深度去除 Co,产生更多的显微孔洞,成核密度有一定的提高。从图 2 中比较发现,Treat3 样品薄膜质量最好,晶粒的生长更均匀,晶粒度约为 $2\sim 3\ \mu\text{m}$,薄膜致密。可见膜生长的初始状态与金刚石的形核有很大关系。采用两步法处理工艺,即经 Murakami 试剂腐蚀 WC 基体 30 min 后用 $3\text{H}_2\text{SO}_4+7\text{H}_2\text{O}_2$ 浸蚀 Co 约 30 s,能使基体表面获得较低的 Co 含量,有效地防止了 CVD 金刚石沉积过程中钴的迁移和挥发,便于提高薄膜质量。

2.2 腐蚀脱钴对金刚石附着性的影响

在薄膜制备过程中,薄膜附着性能的好坏,是研究人员普遍关心的问题^[9]。目前评价金刚石薄膜附着力的方法有很多,如剥离测量法、压痕测量法、

垂直拉伸测量法、刻痕测试法、刮剥式测量法以及梁弯曲测试法。采用压痕法操作简单,效果比较直观,故本试验选用压痕法定性的分析硬质合金和金刚石薄膜的结合情况。由于压痕产生的弹塑性应力影响,裂纹沿涂层-基体界面横向扩展和传播,涂层-基体的界面失效表现为脆性断裂。裂纹半径由载荷、压头几何条件、残余应力和膜-基界面抵抗裂纹的能力决定。对于具有良好附着力的涂层,剥落仅在压槽区。反之,若附着力较差,剥落发生的区域较大。

试样在 600 N 载荷下,加载 20 s 后压痕区的电镜照片如图 3 所示,图 4 为样品两步法浸蚀后,不同处理工艺对基体表面钴含量的影响。从图中可以发现,1# YG3 试样一步 Murakami 试剂腐蚀 10 min,表面 Co 含量降至 2.58%,压槽区周围,产生了塌陷,压坑很深,有部分薄膜由于卸载后压应力释放发生剥离,如图 3(a)。采用相同的处理方式,2# YG6 试样表面 Co 含量为 3.92%,下降幅度较大,

薄膜并没有像前者一样剥落,只是产生了塌陷,见图 3(b)。3#和 4#试样也呈现了相同的规律,这从图 3(c)、(d)可以得到证实。3#薄膜产生放射状裂纹,以压痕为中心向外延伸,在紧靠压痕区域,可以看

到薄膜部分开裂。而 4#样品没有辐射状裂纹,只有少许剥离。采用 Treat3 处理方法,浸蚀时间延长到 30 min,5#和 6#试样压痕呈规则的圆形,几乎没有裂纹,压痕直径较小,涂层表现出较好的附着性

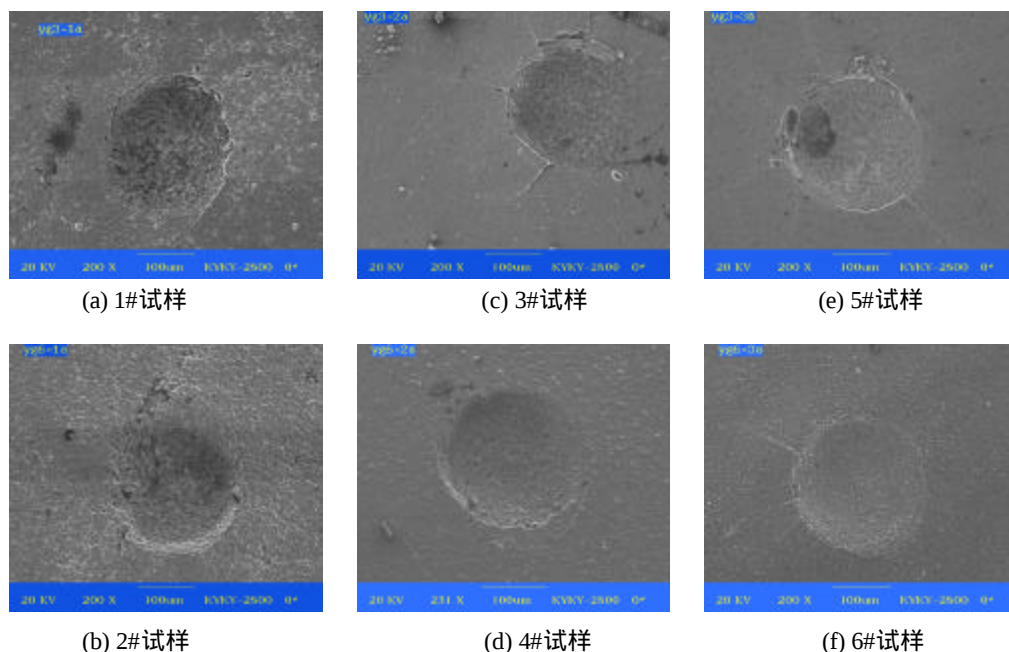


图 3 基体不同处理金刚石涂层压痕的扫描电镜形貌 $\times 200$

Fig.3 SEM images of the indentation crack morphology for diamond coating on different pre-treated substrates $\times 200$

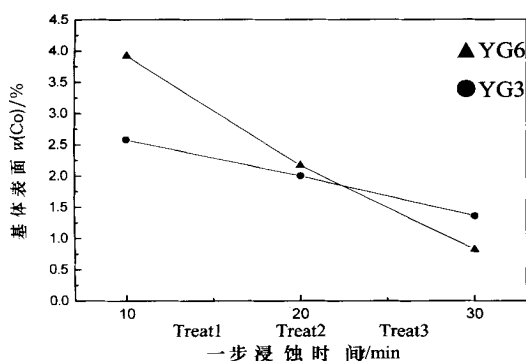


图 4 钴含量与基体表面处理的关系

Fig.4 The relationship of Co-content and various pretreatments of substrates

性能。但两者相比,6#试样相对来说压痕半径更小、裂纹较少,薄膜无剥离,所以膜-基结合得较好,见图 3(e)、(f)。

对 YG 系硬质合金基体来说,沉积金刚石前的基体表面状态与性质,尤其是表面 Co 含量、表面粗糙度、表面活性等因素,能显著影响金刚石的形

核、生长行为,进而影响金刚石涂层-基体界面的状态和 CVD 金刚石涂层的粘附性能。压痕试验结果证实了通过基体表面预处理降低表面 Co 含量,能显著改善和提高金刚石膜与 WC 硬质合金基体的附着力。钴作为粘结剂,使硬质合金具有较好的韧性,但由于碳在钴中有较高的溶解度和扩散性,钴含量越高,溶解的碳也越多。沉积冷却过程中,溶解在钴中的碳会析出基体表面,导致基体与薄膜界面形成非金刚石物质如石墨或非晶碳,从而降低附着力^[10]。从图 4 可以看到,YG3 和 YG6 基体表面 Co 含量随一步浸蚀时间的加长而降低,相同的处理条件,YG6 比 YG3 降低的幅度要大,如 6#试样表面钴量从 6%降低到 0.82%,而 5#试样仅从 3%降低到 1.36%。反映在附着性能上,YG6 试样基底与薄膜间的结合更好些。这主要原因是:相对于 YG3 试样,YG6 试样的原始钴含量较高,钴分布在基体表面的比例也较高,采用两步浸蚀法,去钴效果更好,提高了基体的表面粗糙度,保证了金刚石膜与硬质合金基体间存在良好的附着点,所以能显著改

善硬质合金基体与金刚石涂层间的结合。

3 结 论

(1) 硬质合金基体经两步浸蚀法能有效地抑制金刚石沉积过程中表面 Co 的不利影响。

(2) 两步浸蚀法采用 Murakami 剂浸蚀 30 min, 再用 H_2SO_4 : H_2O_2 = 3 : 7 浸蚀 Co 30 s 最佳, 基体上成核密度大, 形成连续的金刚石薄膜, 薄膜附着性较好。

(3) 表面 Co 含量是影响硬质合金基体与金刚石薄膜间附着性能的重要因素。基体钴含量的降低对改善膜-基附着性能有利。相同的处理工艺, YG6 系列比 YG3 系列膜-基结合效果更理想。

参考文献:

- [1] 姚英学, 张宏志, 等. 金刚石薄膜涂层刀具及其应用 [J]. 高技术通讯, 1996(1):54-58.
- [2] 王伊卿, 吕反修. 金刚石气相沉积硬膜在工具表面的应用与发展 [J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2002, 1(127): 29-34.
- [3] Nesladek M, Vandierendonck K, Quaeysaegens C, et al. Adhesion of diamond coatings on cemented carbides [J]. Thin Solid Films, 1995, 270 :184-188.
- [4] 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.
- [5] Matsumoto S, Sato Y, Kamo M. Vapor deposition of diamond particles from methane [J]. J Apply Physics, 1982, 24 (4): 183.
- [6] Riccardo Polini, Fabio Bravi, Fabrizio Casadei, et al. Effect of substrate grain size and surface treatments on the cutting properties of diamond coated Co-cemented tungsten Carbide tools [J]. Diamond and Related Materials, 2002, 11:726-730.
- [7] 刘沙, 余志明, 易丹青, 等. 金刚石涂层用高钴硬质合金基体表面两步浸蚀法的研究 [J]. 粉末冶金技术, 2001, 9(6):365-368.
- [8] 黄元盛, 刘正义, 邱万奇. CVD 金刚石薄膜衬底表面预处理技术进展 [J]. 中国表面工程, 2001, 14(3) : 18-20.
- [9] Saijo K, Yagi M, Shibuki K, et al. Improvements in adhesive strength and cutting performance of diamond

coated tools [J]. Surface and Coating Technology, 1991, 47: 646-653.

- [10] Tang W, Wang Q, Wang S, et al. Adherent diamond coating on cemented carbide substrates with different cobalt contents [J]. Diamond and Related Materials, 2001,10:1700-1704.

作者地址: 中南大学材料科学与工程学院 功能薄膜材料实验室 410083

Tel: (0731)8830335 Email:li_yangli@sina.com

(上接第 15 页)

由表 6 可知, 复合覆层孔隙率等级和耐盐雾时间均高于单一镀层, 采用复合覆层的设计有效地降低了镀层孔隙率, 提高了镀层自身的耐腐蚀性能。

4 结 论

(1) 30 μm 厚的镀层采用铬酸盐封闭处理工艺后, 孔隙率等级达 10 级。

(2) 30 μm 厚的镍镀层采用有机封孔剂 LD2 和 LD3 封孔处理后, 可使镀层孔隙率达到 9 级。

(3) 高磷和中磷双镍层的层间电位差为 120 mV, 具有阳极保护作用, 耐盐雾腐蚀试验可达 1 000h。

(4) 在工业化生产条件下, 经 3 种复合覆层工艺处理的 30 μm 厚镀层, 孔隙率等级均可达 9 级以上, 耐腐蚀性能比单一镀镍层显著提高。

参考文献:

- [1] 姜晓霞, 沈伟. 化学镀理论及实践 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2000.
- [2] 李宁, 王竹梅, 陈玲, 等. 双层化学镀镍层孔隙率及耐蚀性能的研究 [C]. 第二届全国化学镀会议论文集.1994.
- [3] Gruss L, et al. Some studies of double-layer electroless nickel deposits [J]. Plating and Surface Finishing, 1983 (2): 47-50.
- [4] White J L. Studies on Corrosion of Electroless Nickel, [J]. Metal Finishing, 1987,86 (8):35-37.

作者地址: 北京市丰台区杜家坎 21 号 100072

Tel: (010)66719248 Email: hyb102@sina.com