

高钴硬质合金基体上生长金刚石薄膜 组织结构及成分的研究

刘 沙, 易丹青, 余志明

(中南大学 材料科学与工程系, 湖南 长沙 410083)

摘 要: 采用 XRD, SEM, Raman 光谱仪等分析检测手段, 研究了 YG₆₅ 硬质合金基体经表面二步法浸蚀后, 在其表面用热丝法沉积出的金刚石薄膜的晶体结构、组织及化学纯度等。结果表明: 硬质合金基体表面一定深度范围内 Co 含量的变化, 对金刚石薄膜的晶体结构取向、组织形态及化学纯度等有很大影响。CVD 沉积温度从 900 °C 降至 800 °C, 后一温度下的金刚石薄膜的晶粒尺寸是前一温度下的 $\frac{1}{5}$ 。沉积温度降低至 700 °C 左右时, 薄膜的金刚石纯度大大降低。

关键词: 金刚石薄膜; 硬质合金; 组织; 结构

Study on the Morphology, Texture and Chemical Quality of Diamond Coatings on WC-15 % Co

LIU Sha, YI Dan-qing, YU Zhi-ming

(Department of Materials Science & Engineering, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China)

Abstract: The morphology, texture and chemical quality of HF CVD diamond films on WC-15 % Co substrates which were pre-treated by a two-step etching method were investigated by means of XRD, SEM and Raman spectrum. The results indicated that the Co contents within the etching depth of 5 μm had great affections on the texture transformation, morphology transformation and changes in chemical quality of the diamond films. The diamond film grain sizes became 5 times smaller when the deposition temperature was decreased from 900 °C to 800 °C. The chemical quality of diamond coatings was very poor when the deposition temperature below 700 °C.

Key words: diamond coatings; cemented carbides; morphology; texture

我国是硬质合金生产大国, 1999 年的产量近 8 000 t, 但年产值较低, 仅为 30 亿元人民币。与国际产品平均售价相比, 我国的硬质合金产品平均售价仅为国际产品平均售价的 $\frac{1}{2} \sim \frac{1}{4}$ 。这充分说明我国的硬质合金, 主要是低技术含量和低附加值的初级产品, 其生产技术水平仍然十分落后。与未涂层硬质合金相比, 金刚石涂层硬质合金的使用寿命高 3 ~ 10 倍, 从而大幅度增加其产品附加值。因此, 研究和开发高质量的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具有重大的现实意义。

对于不同的基体, 金刚石薄膜的形核和生长过程, 以及组织结构和成分都极不相同。由于硬质合金基体中 Co 的负面影响, 使得其金刚石涂层的质量波动很大^[1-3]。开发高质量的金刚石涂层硬质合金产品, 目

前面临着 2 个必须解决的主要问题: 改善金刚石薄膜与基体较差的粘结性能; 提高金刚石薄膜本身的质量。在硬质合金基体上生长的金刚石薄膜的组织结构及成分, 不仅取决于 CVD 沉积工艺和方法, 而且还受沉积基体的材质特性以及表面预处理工艺和方法等的影响^[4-5]。例如: 对于高钴或低钴硬质合金, 应采用不同的表面预处理方法和工艺; 不同的表面预处理方法, 如: 表面浸蚀, 表面热处理, 表面形成过渡层等, 获得的基体表面特性大不相同, 而基体表面特性的不同, 又将形成不同特性的金刚石薄膜, 从而导致其应用上的差别: 如果合金刀片应用于切削和铣削加工, 要求金刚石薄膜的晶体组织具有不同的结构取向; 而对于粗加工和精加工, 又要求金刚石薄膜的晶粒大小不同, 以便控制加工的表面精度; 另外, 对于不同形状的切削刀片, 采用一定结构取向和组织形态的金刚石薄膜, 可以

防止金刚石涂层在基体上的剥落。由于金刚石薄膜的组织结构成分与上述2个问题密切相关,故研究在硬质合金基体上生长金刚石薄膜时其组织结构及成分的变化规律十分重要。

1 实验过程与方法

实验采用的基体原料为YG₅硬质合金,尺寸规格为9.0 mm × 5.5 mm × 3.0 mm。样品经表面二步浸蚀法预处理之后,用热丝法沉积金刚石薄膜^[6]。

用Seimens D-5000型X射线衍射仪、Renishaw System Rnr-1000型Raman光谱仪和KYKY-2800型扫描电镜,检测了YG₅硬质合金基体上金刚石薄膜的组织结构及成分。其中X射线衍射采用Cu-K靶辐射和石墨单色器,电压、电流分别为40 kV、150 mA。Raman光谱采用Ar离子激光器,激光功率为200 mW,波长为514.5 nm,狭缝宽度为600 μm。

2 实验结果及讨论

图1是样品金刚石薄膜的X射线衍射图谱。从图中可以看出,一个样品的金刚石薄膜组织结构具有{111}面取向,而另一个样品具有{110}面和{111}面的混合取向。第一个样品在距表面5 μm的深度范围内的Co含量为0.28%,而另一个样品的Co含量为1.05%。金刚石薄膜组织结构具有某个面的取向与其生长的表面自由能大小密切相关,而在影响表面自由能的诸多因素中,基体表面成分是其中一个重要因素。由于C在Co中有一定的溶解度,Co含量愈高,溶解的C含量也愈多。沉积冷却过程中,溶解在Co中的C会析出,从而导致基体与薄膜界面上形成非金刚石的含C物质(如:石墨或非晶碳)^[7]。正是这种非金刚石物质的产生,导致了金刚石薄膜组织结构具有{110}和{111}面的混合取向,SEM的形貌观察也证实了这一点,如图2(a)和(b)所示。从图2(a)可以看出,沉积出的金刚石薄膜形态接近于菱形,表面光滑,棱角分明;而图2(b)的薄膜组织形态呈多边形,其棱角不如前者分明。

用Raman光谱可以检测薄膜组织的化学纯度,对金刚石薄膜而言,薄膜的金刚石化学纯度越高,其对应的拉曼峰值强度也越高,而其它非金刚石的峰值越低越好。图3为上述金刚石薄膜样品的Raman光谱。从图中可以看出,菱形金刚石薄膜具有的拉曼峰值强度位于 1333 cm^{-1} 处,而多边形金刚石薄膜出现的拉曼峰强度位于 1339 cm^{-1} 处。这种位移量的差别,代表其薄膜的金刚石化学纯度的差别,说明多边形金刚石薄膜含有少量的非金刚石成分,其金刚石的化学纯度

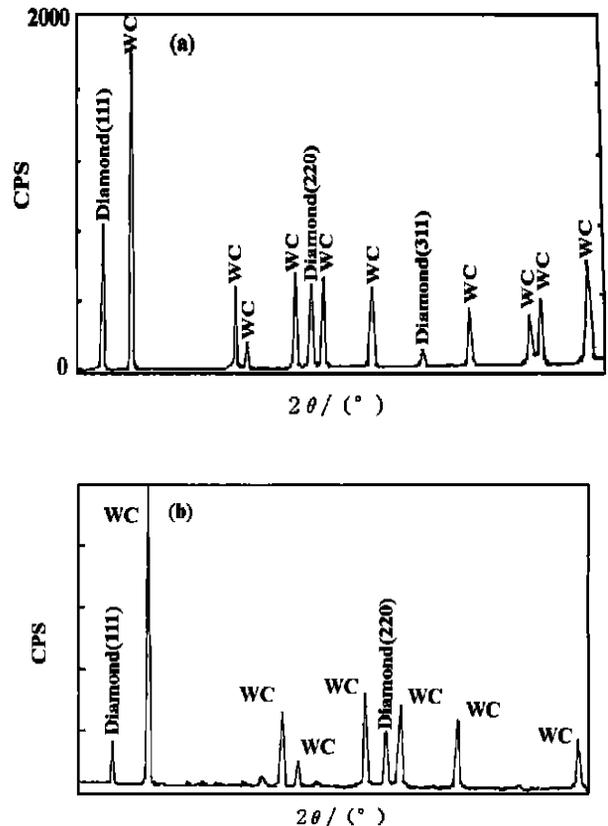


图1 表面不同钴含量样品金刚石薄膜的X射线衍射图谱
(a) Co = 0.28%; (b) Co = 1.05%

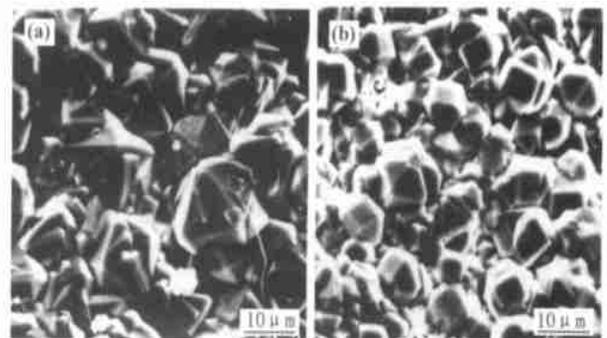


图2 样品金刚石薄膜SEM形貌
(a) 菱形; (b) 多边形

较低,同时也表明,多边形金刚石薄膜具有较高的内应力^[8]。

金刚石薄膜组织晶粒大小的控制是目前研究的热点之一。严格控制沉积参数,可以得到晶粒度较小的薄膜组织。根据金刚石薄膜生长的热力学条件,沉积温度越低,薄膜组织越细。但是过低的沉积温度将导致金刚石化学纯度的大大降低。因此,要获得纯度高且组织细小的金刚石薄膜,必须选择合适的沉积工艺参数。图4是在较低沉积温度(800)下获得的金刚石薄膜组织的SEM形貌。与图2(b)(沉积温度为900的样品)相比,尽管两者基体表面的Co含量相同,由于其沉积温度更低,故其晶粒组织也更细,该温度下其

晶粒大小只有 $900 \text{ } \frac{1}{5}$ 沉积样品的 $\frac{1}{5}$, 这说明沉积温度是影响金刚石薄膜晶粒尺寸的最主要因素, 这与一般的晶体生长规律相同。进一步降低沉积温度, 以便获得更细的薄膜组织。但沉积温度降至约为 $700 \text{ } ^\circ\text{C}$ 时, 用 Ramna 光谱仪分析检测发现, 样品的金刚石峰值已不明显, 而非金刚石物的峰值却较突出, 这说明薄膜的金刚石纯度大大降低。根据文献[9]的介绍, 由于热力学条件的限制, 故在较低的沉积温度(低于某一临界温度)下, 难以得到金刚石。

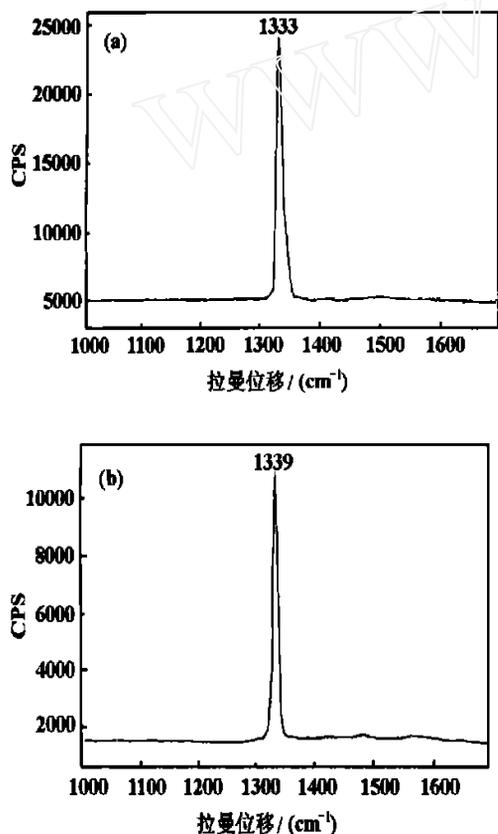


图3 样品金刚石薄膜的 Raman 光谱图
(a) 菱形; (b) 多边形

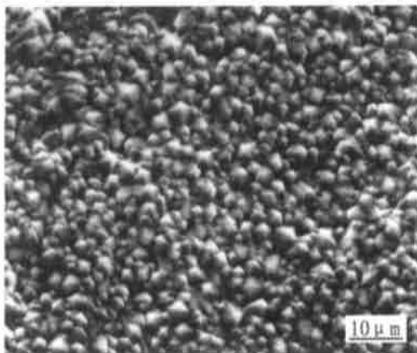


图4 样品在沉积温度为 $800 \text{ } ^\circ\text{C}$ 时的金刚石薄膜的 SEM 形貌

3 结 论

研究了经表面二步法浸蚀后, YG₅ 硬质合金基体上用热丝法沉积出的金刚石薄膜的晶体结构、组织及化学纯度等。结果表明:

1) 硬质合金基体表面一定深度范围内 Co 含量的变化, 对金刚石薄膜的晶体结构取向、组织形态及化学纯度等很大影响。当基体表面 Co 含量为 0.28% 时, 金刚石薄膜具有明显的 {111} 面取向, 其金刚石的纯度较高; 而当 Co 含量为 1.05% 时, 金刚石薄膜具有 {110} 和 {111} 面混合取向, 其金刚石的纯度较低, 其薄膜内应力也较高。

2) 将 CVD 沉积温度从 $900 \text{ } ^\circ\text{C}$ 降至 $800 \text{ } ^\circ\text{C}$, 后一温度下沉积的金刚石薄膜的晶粒尺寸是前一温度下的 $\frac{1}{5}$ 。

3) 沉积温度降低约为 $700 \text{ } ^\circ\text{C}$ 时, 薄膜的金刚石纯度大大降低。

参 考 文 献

- [1] Nesladek M, Vandierendonck K, Quaeysaegens C. *et al.* Adhesion of diamond coatings on cemented carbides. *Thin Solid Films*, 1995, 270: 184 ~ 188
- [2] Oakes J, Pan X X, Haubner R, *et al.* Chemical vapour deposition diamond coatings on cemented carbide tools. *Surface and Coatings Technology*, 1991, 47: 600 ~ 607
- [3] Kölber T, Arno Koepf, Haubner R, *et al.* WC-Co substrate surface pretreatments with aluminum compounds prior to polycrystalline CVD diamond deposition. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 1999, 17: 445 ~ 452
- [4] Klages C P, Fryda M, Matthee T, *et al.* Diamond coatings and cBN coatings for tools. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 1998, 16: 171 ~ 176
- [5] Endler I, Bartsch K, Leonhardt A, *et al.* Preparation and wear behaviour of woodworking tools coated with superhard layers. *Diamond and Related Materials*, 1999, 8: 834 ~ 839
- [6] Liu Sha, Yu Zhiming, Yi Danqing, *et al.* Chemical pretreats at the surface of WC - 15 wt % Co for Diamond Coatings. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2001, 14(2): 143 ~ 147
- [7] LIU Sha, YI Danqing, YU Zhiming, *et al.* Advances in the Research of Surface Pretreatment of Cemented Carbide Substrate for Diamond Coatings. *Rare Metals Materials and Engineering (in Chinese)*, 2001, 30(5): 392 ~ 395
- [8] Amirhaghi S, Reehal H S, Plappert E, *et al.* Growth and erosive wear performance of diamond coatings on WC substrates. *Diamond and Related Materials* 8, 1999, 845 ~ 849
- [9] 王季陶, 等. 金刚石低压气相生长的热力学计算. 乔芝郁, 等编著. 冶金和材料计算物理化学. 北京: 冶金工业出版社, 1999