

试验研究

用热丝法在硬质合金基体上沉积 金刚石膜的研究

刘 沙, 易丹青, 余志明

(中南大学材料科学与工程系, 长沙 410083)

摘要: 用 XRD, SEM 和 Raman 光谱仪、洛氏硬度计等分析检测手段, 研究了经表面两步法侵蚀后, YG15 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、显微组织、化学纯度及粘结性能等。结果表明, 硬质合金基体表面一定深度范围内钴含量的变化, 对金刚石薄膜的晶体结构取向、组织形态、化学纯度及粘结性能等有很大影响。在基体表面深度约为 $5\mu\text{m}$ 范围内, 当钴含量为 0.81% 时, 金刚石薄膜具有明显的 $\{111\}$ 面取向, 其金刚石纯度较高; 而当钴含量为 1.05% 时, 具有 $\{110\}$ 和 $\{111\}$ 面的混合取向, 其金刚石纯度较低, 且其薄膜具有较高的内应力。当 CVD 沉积温度为 800°C 时, 金刚石薄膜的晶粒度约为 $1\sim 3\mu\text{m}$ 。与多边形金刚石薄膜相比, 菱形金刚石薄膜与硬质合金基体具有较高的粘结性能。

关键词: 金刚石薄膜; 硬质合金; 物理性能

中图分类号: TG135.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4012(2002)05-0187-04

STUDY ON DEPOSITION OF DIAMOND COATINGS ON WC-15% Co BY HF CVD

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

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

Abstract: Morphology, texture, adhesion and chemical quality, of HF CVD diamond coatings on WC-15%Co substrates which were pretreated by a two-step etching method were investigated by means of XRD, SEM, hardness tester and Raman spectrum. The results indicated that increasing the Co content from 0.81 to 1.05% within the etching depth of $5\mu\text{m}$ caused a morphology transformation from prism diamond to polygon diamond, and a texture transformation from a $\{111\}$ orientation to $\{110\}$ and $\{111\}$ mixture orientation. The Raman spectrum showed that the higher the Co content within the etching depth, the lower the chemical quality of diamond films on WC-15%Co substrate. The fine diamond coatings grains of $1\sim 3\mu\text{m}$ could be gained at the deposition temperature of 800°C on the substrate surface. Compared with polygon diamond films, the prism diamond films exhibited better adhesion on the WC-15%Co substrate.

Key words: Diamond films; Cemented carbides; Physical properties

1 引言

CVD 金刚石薄膜有着广泛的应用领域, 其中金刚石涂层硬质合金是其广泛应用的主要部分之一。

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 $3\sim 10$ 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屬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。

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钴的负面影响, 使得其金刚石涂层的质量

收稿日期: 2001-12-03

基金项目: 湖南省科技厅攻关项目(00GKY1007)

湖南省有色金属材料重点实验室基金项目

作者简介: 刘沙(1961-), 男, 中南大学副教授, 博士。

波动很大^[1-3]。开发高质量的金剛石涂层硬质合金产品,目前面临着两个必须解决的主要问题,一是改善金剛石薄膜与基体较差的粘附性能;二是提高金剛石薄膜本身的质量。硬质合金基体上生长金剛石薄膜的物理性能,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,对于切削和铣削加工,要求金剛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,又要求金剛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剛石薄膜,可以防止金剛石涂层在基体上的剥落。由于金剛石薄膜的物理性能与上述两个问题密切相关,故研究硬质合金基体上生长金剛石薄膜的物理性能特点十分重要。

2 实验过程与方法

实验采用的基体原料为 YG15 硬质合金,尺寸规格(mm)为 9.0 × 5.5 × 3.0。样品经表面两步侵蚀法预处理之后,用热丝法沉积金剛石薄膜^[6]。

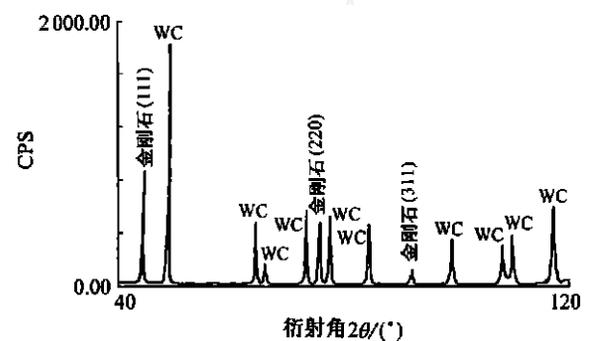
用 Simens D-5000 型 X 射线衍射仪、Renishaw System Rmr-1000 型 Raman 光谱仪、KYKY-2800 型扫描电镜和洛氏硬度计,检测了 YG15 硬质合金基体上金剛石薄膜的物理性能。其中 X 射线采用 Cu-K 靶辐射和石墨单色器,电压电流分别为 40kV 和 150mA。Raman 光谱采用氦离子激光器,激光功率为 200mW,波长为 514.5nm,狭缝宽度为 600μm。

3 实验结果及讨论

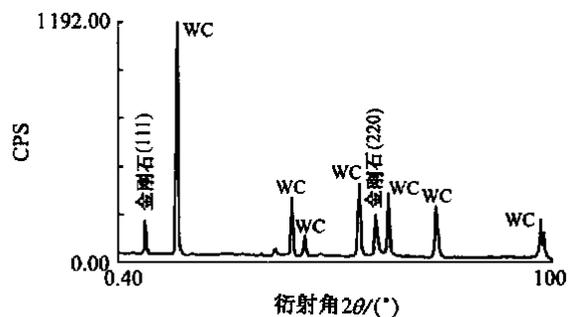
图 1 是样品金剛石薄膜的 X 射线衍射图谱。从图中可以看出,一个样品的金剛石薄膜衍射峰有 {111}, {110} 和 {311} 面的三个取向(图 1a),其中 {111} 面的 X 射线衍射峰值最强,故该样品的金剛石薄膜组织结构具有 {111} 面的取向;而另一个样品具有 {110} 面和 {111} 面的混合取向(图 1b)。因为前者 {111} 面的 X 射线衍射峰值比较突出,而后者 {110} 面和 {111} 面的 X 射线衍射峰值几乎相等。用 SEM 和 EDS 分析检测样品断面得出,第一个样品在距表面 5μm 的深度范围内的钴含量为 0.81%,而另一个样品的钴含量为 1.05%。金剛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。由于碳在钴中有一定的溶解度,钴含量愈高,溶解的碳含量也愈多。

沉积冷却过程中,溶解在钴中的碳会析出,从而导致基体与薄膜界面上形成非金剛石的含碳物质(如石墨或非晶碳)^[7]。正是这种非金剛石物的产生,导致了金剛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,见图 2a 和 b 所示。从图 2a 可以看出,沉积出的金剛石薄膜形态接近于菱形,表面光滑,棱角分明。而图 2b 的薄膜组织形态呈多边形,其棱角不如前者的分明。

用 Raman 光谱可以检测薄膜组织的化学纯度,对金剛石薄膜而言,薄膜的金剛石化学纯度越高,其对应的拉曼峰值强度也越高,而其它非金剛石物的

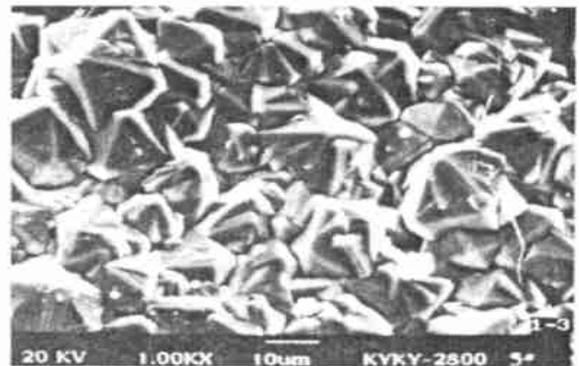


(a)

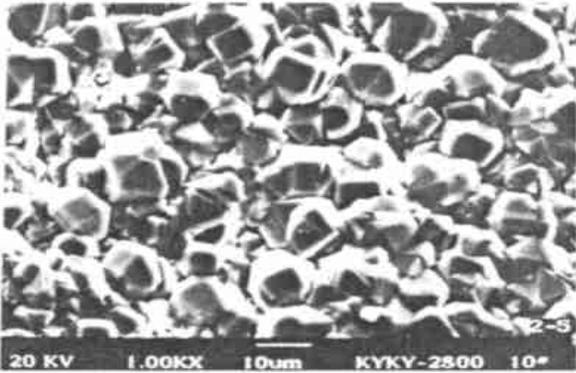


(b)

图 1 金剛石薄膜的 X 射线衍射图谱

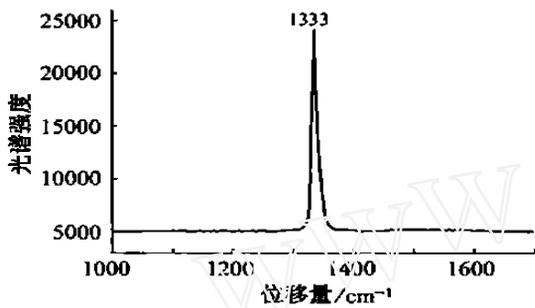


(a) 菱形

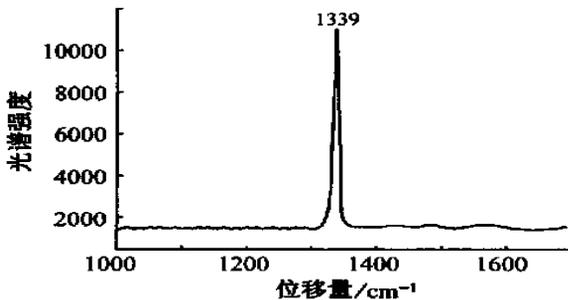


(b) 多边形

图2 金刚石薄膜 SEM 形貌



(a) 菱形



(b) 多边形

图3 金刚石薄膜的 Raman 光谱图

峰值越低越好。图3所示为上述样品金刚石薄膜的 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 1333cm^{-1} 处,而多边形金刚石薄膜出现的拉曼峰值强度位于 1339cm^{-1} 处。由于金刚石的标准拉曼峰值强度位于 $1332(\pm 2)\text{cm}^{-1}$ 处,故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)下获得的样品的金刚石薄膜组织的 SEM 形貌(用热电偶测量基体表面温度)。与图2b(样品的沉积温度为900)的组织相比,尽管两者基体表面的钴含量相同,由于其沉积温度更低,故其晶粒组织也更细,从图中可以发现,在该温度下其晶粒细化了近5倍,约为 $1\sim 3\mu\text{m}$ 。说明沉积温度是影响金刚石薄膜晶粒组织大小最主要的因素之一,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。但沉积温度降低至约700 时,用 Raman 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。

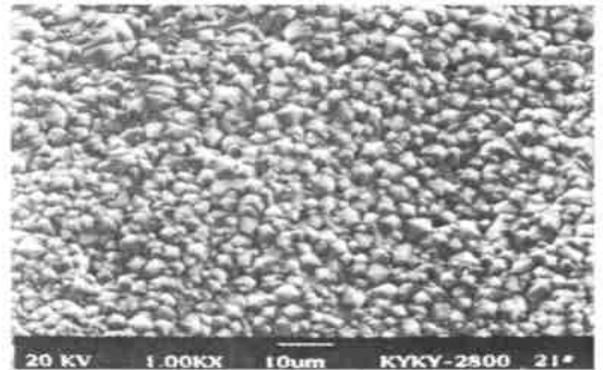


图4 在沉积温度为800 时的
金刚石薄膜的 SEM 形貌

压痕法是目前有关金刚石涂层与硬质合金基体粘结强度研究评价采用最多的方法。压痕法的测量结果,可以根据不连续加载致使涂层破裂的涂层破裂半径和载荷的关系来比较。因为,裂纹半径 $R(P)$ 与载荷 P 及临界载荷 P_c 具有如下关系,且与涂层压痕断裂韧性系数 K 密切相关^[1]

$$R(P) = [1 - P/P_c]^{1/2} P^{1/4}$$

式中 t —— 涂层厚度

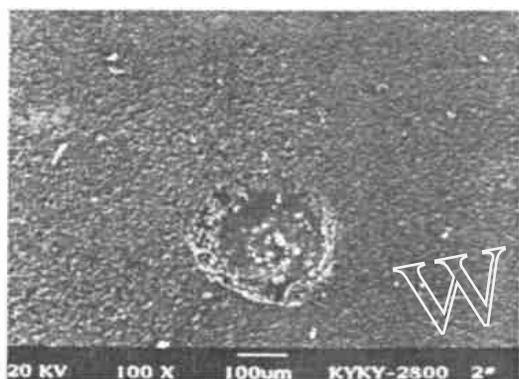
1 —— 常数

t —— 涂层厚度

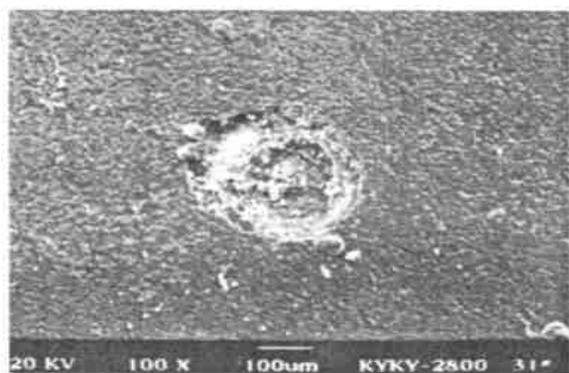
H —— 平均硬度

也可以根据不连续加载致使涂层破裂的临界载荷来

决定^[10]。前者较为复杂,结果具有相对性;而后者简单直观。本研究采用后一种方法评价压痕法的测量结果。图 5a 和 b 分别为菱形和多边形组织金刚石涂层在硬质合金基体上的压痕扫描电镜形貌。压痕试验采用洛氏硬度计,加载载荷分别为 100 kg 和 60 kg。从图中可以看出,菱形薄膜由于加载载荷较高(100kg),裂纹半径较小,且没有出现涂层裂纹扩展;而多边形薄膜在较小的载荷(60kg)下裂纹半径较大,说明与多边形组织相比,菱形组织金刚石涂层与硬质合金基体具有更高的粘结性能。



(a) 菱形



(b) 多边形

图 5 金刚石涂层在硬质合金基体上的压痕扫描电镜形貌

4 结论

研究了经表面两步法侵蚀后, YG15 硬质合金基体上用热丝法沉积出的金刚石薄膜的物理性能。结果表明,硬质合金基体表面一定深度范围内钴含量的变化,对金刚石薄膜的晶体结构取向、组织形态、粘结性能及化学纯度等有很大影响。在基体表面深度约为 $5\mu\text{m}$ 范围内,当钴含量为 0.81% 时,金刚石薄膜具有明显的 $\{111\}$ 面取向,其金刚石纯度较高;而当钴含量为 1.05% 时,具有 $\{110\}$ 和 $\{111\}$

面的混合取向,其金刚石纯度较低,且其薄膜具有较高的内应力。当 CVD 沉积温度为 800 时,金刚石薄膜的晶粒度约为 $1\sim 3\mu\text{m}$ 。与多边形金刚石薄膜相比,菱形金刚石薄膜与硬质合金基体具有较高的粘结性能。

参考文献:

- [1] Nesladek M, Vandierendonck K, Quaeysraegens C, et al. Adhesion of diamond coatings on cemented carbides [J]. *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 [J]. *Surface and Coatings Technology*, 1991, 47: 600 - 607.
- [3] Kolber T, Koepf Arno, Haubner R, et al. WC-Co substrate surface pretreatments with aluminum compounds prior to polycrystalline CVD diamond deposition [J]. *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 [J]. *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 [J]. *Diamond and Related Materials*, 1999, 8: 834 - 39.
- [6] LIU Sha, YU Zhiming, YI Danqing, et al. Chemical pretreatments at the surface of WC - 15 w % Co for diamond coatings [J]. *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 [J]. *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 [J]. *Diamond and Related Materials*, 1999, 8: 845 - 849.
- [9] 王季陶,等. 金刚石低压气相生长的热力学计算[A]. 乔芝郁,等编著. 冶金和材料计算物理化学 [C]. 北京: 冶金工业出版社, 1999, 129 - 146.
- [10] Polini R, Antonio P D, Casto S Lo, et al. Cutting Performance and Indentation Behaviour of Diamond Films on Co-Cemented Tungsten Carbide [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2000, 123: 78 - 83.