

金刚石涂层用硬质合金基体表面预处理新技术

New Technology of Pretreatment at Cemented Carbide of
YG15 Grade Substrate for Diamond Coatings

中南大学 (410083) 刘沙 余志明 易丹青

【摘要】研究了二步法浸蚀 YG15 硬质合金基体表面预处理的过程,并在浸蚀过的硬质合金基体上,用热丝法沉积了金刚石薄膜。结果表明,二步浸蚀法可在基体表面深度为 6~12 μm 的范围内,使 Co 含量从 15% 降低到 0.85%~5.42%,并使硬质合金基体的表面粗糙度增加到 $R_a = 1.0\mu\text{m}$,但会导致硬质合金基体表面的硬度从 HRA 85.5 降低至 HRA 83.3;在该硬质合金基体沉积金刚石薄膜之后,发现样品的金刚石薄膜组织结构具有 {110} 和 {111} 面混合取向,金刚石涂层与硬质合金基体具有较高的粘结强度。

关键词 二步浸蚀法 表面预处理 硬质合金 金刚石涂层

Keywords two-step method etching, surface pretreatment, cemented carbides, diamond coatings

采用金刚石涂层硬质合金,可比未涂层硬质合金使用寿命提高 3~10 倍,从而大幅度增加其产品附加值。由于金刚石与硬质合金在热膨胀系数、弹性模量、化学及原子结构等性能上有很大差异,尤其是硬质合金基体中粘结相 Co 的存在,不仅降低了金刚石的晶核形核率,而且促进了在涂层与基体界面上形成非金刚石的碳物质,严重影响了金刚石涂层的质量和粘结强度。因此,要获得高质量金刚石涂层的硬质合金产品却并不容易。现在大多数有关金刚石涂层硬质合金的研究,都集中在低 Co 含量(小于 6%)的硬质合金基体范围内^[1]。但是,低 Co 含量硬质合金,由于韧性较差,不适合用作难加工金属和冲击性的加工工具,也不适合用作金属模具。而高 Co 含量的硬质合金却是这类加工工具和模具的最佳选择。因此,金刚石涂层高 Co 含量硬质合金的研究,具有重要的意义。在化学浸蚀、形成中间过渡层、热处理等表面预处理方法当中,浸蚀法表面处理,是一种简单、低廉、且适合于批量生产的方

法^[2,3]。

浸蚀法中又分为一步法和二步法两种,所谓的一步法,即只用一种酸或混合酸介质,对基体表面进行一次浸蚀除 Co。尽管各种酸或混合酸可以溶解去 Co,但是,硬质合金基体表面的 WC 却不易被酸浸蚀,并阻碍各种酸对 Co 的深入浸蚀。故简单的一步法浸蚀除 Co,不能有效、深入地除去基体表面的 Co。90 年代中期发展起来的、先用 Murakami 剂浸蚀除 WC 相,再用酸浸蚀除 Co 相的二步法,在研究和应用当中取得了很好的效果。因此,本研究的目的就是寻找合适的二步法浸蚀工艺,并与热丝 CVD 法工艺相匹配,消除或减弱 Co 的负面影响,在高 Co 含量硬质合金基体上获得高质量的金刚石涂层。

实验过程与方法

实验用的基体原料为 YG15 硬质合金,尺寸规格为 9.0mm x 5.5mm x 3.0mm。将该样品表面抛光之后,先用 Murakami 剂浸蚀 WC 相,再用酸浸蚀除

(接上页) 件,以确保镀层的各项性能均达到要求。

参考文献

- 1 方景礼,叶向荣,辛建树 BLE-1 光亮低温化学镀镍工艺研究[J] 材料保护,1990,23(5):4~8
- 2 郭慧林,胡信国,苏贵品 低温化学镀镍磷合金工艺的研究[J] 西北大学学报(自然科学版),1996,26(4):307~310
- 3 陈克明,陈玉秋,乔学亮等 低温化学镀镍工艺[J] 电镀与环保,1996,16(3):15~18

- 4 章兆言,张博,张淑等 低温化学镀镍的研究及其应用[J] 陕西师范大学学报(自然科学版),1998,26(4):71~73
- 5 许强龄 镀(涂)层质量检验技术[M] 上海:上海科学技术文献出版社,1992
- 6 李建三 低温化学镀镍工艺研究及机理探讨[D] 华南理工大学学报,1997
- 7 张翼,范洪富,张利均 化学镀 Ni-P 的自发性及影响因素[J] 电镀与环保,1996,16(6):16~18

责任编辑 黄进平 王亚昆

去 Co 相, 有关浸蚀液成分与时间如下:

Murakami 剂为: $K_3[Fe(CN)_6]$ KOH H₂O
= 1 2 30

浸蚀时间: 5~ 10min

酸浸蚀剂为: H₂O₂ H₂SO₄= 7 3

浸蚀时间: 20~ 35min

浸蚀样品经过超声波表面清洗之后, 用热丝法沉积金刚石薄膜, 研究采用的工艺如下:

气体压力和流速: 5.33~ 6.67MPa, 100mL/s;

气体成分: H₂ C₂H₂= 100 1;

基体的底面温度: 500~ 600 ;

沉积时间: 5~ 8h。

用电子称测定了样品浸蚀后的失重; 样品浸蚀前后的表面粗糙度和硬度的变化分别用 SE-30C 表面粗糙度检查仪和洛氏计测量; 用 KYKY-2800 型扫描电镜及 FINDER1000 型能谱仪分析了沉积后金刚石薄膜的组织形态以及浸蚀后样品断面的 Co 含量变化; 金刚石薄膜的成分和晶体结构用 D/max-ra 型 X 射线衍射仪进行了检测; 用洛氏计压痕法检测了金刚石薄膜与硬质合金基体的粘结效果。

实验结果及讨论

图 1 所示为样品经第二步法浸蚀后的失重变化和硬度变化。

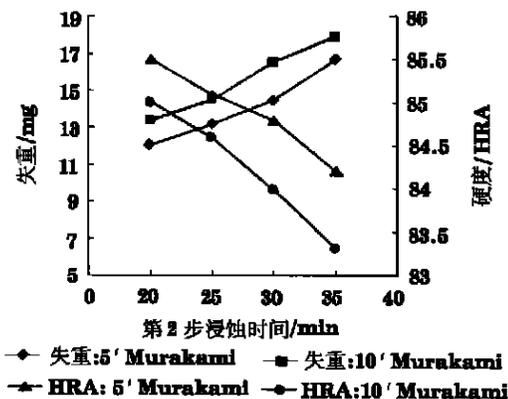


图 1 样品经第二步法浸蚀的失重和硬度变化

从图上可以看出, 无论是在第 1 步还是在第 2 步浸蚀过程中, 样品的失重随着浸蚀时间的延长而增加, 而样品的硬度随着浸蚀时间的延长而下降; 但是, 与第 2 步相比, 第 1 步的浸蚀效果较弱。浸蚀过程, 实质上是一个化学反应的过程; 其浸蚀结果主要取决于浸蚀剂的成分、浓度和浸蚀时间。由于浸蚀剂与样品发生强烈的化学反应, 产生了大量的溶解反应物, 并致使基体的组织结构松散。与第 2 步所用的

酸相比, 第 1 步浸蚀所用的是 Murakami 剂, 其浸蚀性较弱故反应作用较小, 从而导致了上述结果。基于同样的原因, 可以发现, 经第二步法浸蚀后, 样品的表面粗糙度从 $R_a = 0.2\mu m$ 增加到了 $R_a = 1.0\mu m$ 。由于金刚石与硬质合金在性能上的巨大差异 (如: 热膨胀系数, 弹性模量, 原子结构及化学性能等), 两者之间无化学键结合, 主要靠机械啮合的方式进行粘结^[4]。故基体表面粗糙度的增加, 有利于金刚石薄膜与硬质合金基体的机械啮合, 改善其粘结性。

高 Co 含量硬质合金的表面处理效果, 体现在处理后基体表面的 Co 含量是否有所降低。样品经第二步法浸蚀后, 基体表面的 Co 含量近乎为 0, 如图 2 所示, 而表面 Co 含量与表面深度的关系则如图 3 所示。

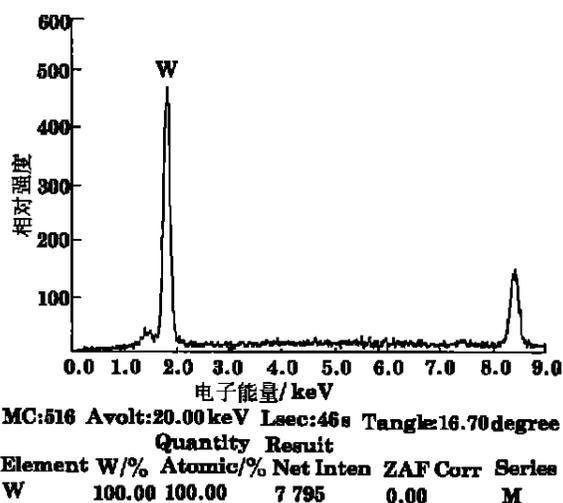


图 2 基体表面的 Co 含量近乎为 0

从图中可以发现, 距离表面 6~ 12 μm 深度范围内, 样品 Co 含量减少到了 0.85%~ 5.42%。众所周知, WC 在高 Co 硬质合金基体中的比例高达 85% 以上, 在其表面也占有同样的比例。尽管各种酸或混合酸可以溶解去 Co, 但是, 硬质合金基体表面的 WC 却不易被酸浸蚀。

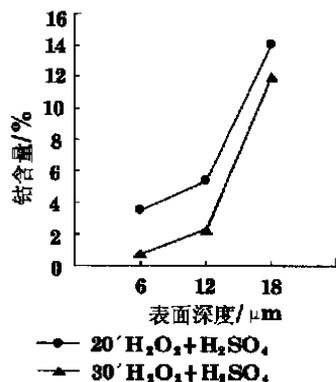


图 3 样品 Co 含量与表面深度的关系

表面大量 WC 的存在, 将阻碍各种酸对 Co 的深入浸蚀。故简单的一步法浸蚀除 Co, 不能有效、深入地

除去基体表面的Co。为了消除WC对酸浸蚀的阻碍影响,必须考虑首先浸蚀WC。基于上述原理,先用Murakami剂浸蚀WC相,再用酸浸蚀除Co相的二步法,可以更深入、有效地除去高Co硬质合金基体表面的Co^[5]。

基体表面的Co含量近乎为零样品沉积金刚石薄膜的X射线衍射图谱如图4所示。X射线衍射图谱表明,样品的金刚石薄膜组织结构具有{110}和{111}面的混合取向,因为其{110}和{111}面的X射线衍射峰值几乎相等。

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^[6],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。由于沉积过程中基体表面仍有少量的Co存在,且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)^[5]。正是这种非金刚石物的产生,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5所示。

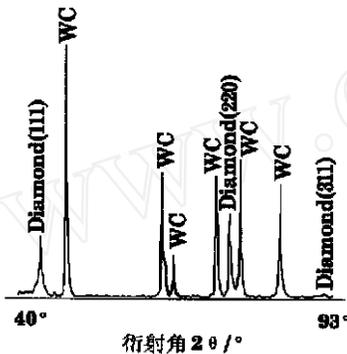


图4 样品金刚石薄膜的X射线衍射图谱



图5 样品金刚石薄膜扫描电镜照片

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^[7,8]。图6所示为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,加载负荷为100kg。从图中可以看出,由于没有出现涂层裂纹扩展,说明该金刚石涂层与硬质合金基体具有良好的粘结效果。

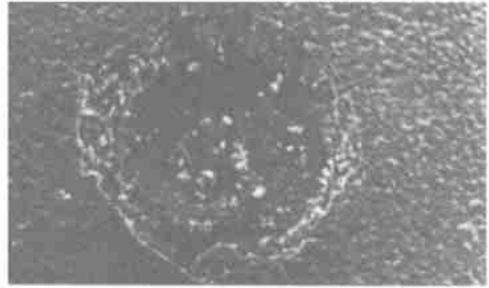


图6 金刚石涂层在硬质合金基体上的压痕扫描电镜形貌

结 论

研究了先用Murakami剂浸蚀WC相,再用(H₂O₂+H₂SO₄)酸混合液除去Co相的二步法浸蚀YG15硬质合金基体表面的过程,并在该硬质合金基体上用热丝法沉积了金刚石薄膜。结果表明:

1. 两步浸蚀法具有良好的除Co效果,在距离表面6~12μm深度范围内,样品的Co含量从15%减少到了0.85%~5.42%,并使硬质合金基体的表面粗糙度增加到R_a=1.0μm,但会引起硬质合金基体表面的硬度从HRA85.5降低至HRA83.3。
2. 在该硬质合金基体沉积金刚石薄膜之后,发现金刚石涂层与硬质合金基体具有较高的粘结强度。
3. 样品的金刚石薄膜组织结构具有{110}和{111}面混合取向。

参考文献

1. 刘沙等 稀有金属与硬质合金, 2000, 2(141): 53~ 57
 2. R. Bichler et al. J. Phys. C5, 1989: 169~ 176
 3. C.-P. Klages et al. Int. J. of Refractory Metals & Hard Materials, 1998(16): 171~ 176
 4. A. Leyendecker et al. Int. J. of Refractory Metals & Hard Materials, 1998(16): 187~ 190
 5. 刘沙等 稀有金属材料与工程, 2001, 5(30): 392~ 395
 6. Z. Yu et al. Surface Science, 1998: 236~ 247
 7. M. Nesladek et al. Thin Solid Films, 1995: 184~ 188
 8. J. Oakes et al. Surface and Coatings Technology, 1991: 600~ 607
- * 湖南省科委工业攻关项目、湖南省有色金属材料重点实验室基金项目

责任编辑 黄进平 王亚昆