

# 金刚石涂层用高钴硬质合金基体 表面两步浸蚀法的研究\*

刘 沙\*\* 余志明 易丹青 卢 斌 王建华

(中南大学,长沙 410083)

**摘 要:** 研究了先用 Murakami 剂浸蚀 WC 相、再用  $(\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4)$  酸混合液除去 Co 相的二步法浸蚀 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,两步浸蚀法可在基体表面深度为  $6 \sim 12 \mu\text{m}$  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 85.5 HRA 降低至 83.3 HRA;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:** 两步浸蚀法;表面预处理;硬质合金;金刚石涂层

## Two - step Method Etching Pretreatment at Cemented Carbide of YG15 Grade Substrate for Diamond Coatings

Liu Sha, Yu Zhiming, Yi Danqing, Lu Bin, Wang Jianhua

(Central South University, Changsha 410083)

**Abstract:** Two - step method etching pretreatment at cemented carbide of YG15 grade substrate was investigated prior to HF CVD deposition, using first Murakami reagent for 5 ~ 10 min., then an  $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{SO}_4 = 7 : 3$  solution for 20 ~ 35 min. The results show that the Co content of the substrate surfaces could be reduced from 15% to 0.85% ~ 5.42% within the etching depth of  $6 \sim 12 \mu\text{m}$ , the surface roughness of the substrates was increased up to  $R_a = 1.0 \mu\text{m}$ , as well as the substrates hardness was decreased from 85.5 HRA to 83.3 HRA after the two - step method etching. A slight preference towards {110} and {111} orientation was observed from the XRD patterns and SEM micrograph of diamond film on YG15 grade substrate. The indentation testing shows that the good adhesion between diamond film and the substrate could be obtained by HF CVD process.

**Key words:** two - step etching method; surface pretreatment; cemented carbides; diamond coatings

### 1 前言

金刚石涂层独特的超高耐磨性和低摩擦系数,使其成为涂层硬质合金的最佳候选材料之一。金刚石涂层硬质合金,可将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。有关

金刚石涂层硬质合金的研究,已受到世界各国研究人员的广泛重视<sup>[1]</sup>。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

\*本研究由湖南省科委和湖南省有色金属材料重点实验室基金提供资助

\*\*刘沙,男,39岁,副教授,博士生,中南大学材料科学与工程系。

收稿日期:2000 - 11 - 09

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,要获得高质量的金​​刚石涂层硬质合金产品却并不容易。R. Bichle 等发现<sup>[2]</sup>,Co 含量在 3%~10% 的范围内,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,金刚石薄膜的形核率最低。这导致了现在大多数有关金刚石涂层硬质合金的研究都集中限制在低 Co 含量(小于 6%)的硬质合金基体范围内。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,与金刚石涂层低 Co 含量硬质合金一样,金刚石涂层高 Co 含量硬质合金的研究,同样具有非常重要的意义。硬质合金基体表面预处理可以有效地消除或减弱 Co 的负面影响<sup>[3]</sup>,这对于高 Co 含量的硬质合金也不例外,无非是在工艺上要有创新。在各种各样的表面预处理方法当中,浸蚀法表面预处理是一种工艺简单、费用低廉,且适合于批量生产的方法。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 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。九十年代中期发展起来的先用 Murakami 剂浸蚀 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。

## 2 试验过程与方法

试验用的基体原料为 YG15 硬质合金,尺寸规格为 9.0mm × 5.5mm × 3.0mm。将该样品表面抛光之后,先用 Murakami 剂浸蚀 WC 相,再用酸浸蚀除去 Co 相。有关浸蚀液成分与时间如下:

Murakami 剂为:  $K_3[Fe(CN)_6]$  KOH  $H_2O$  = 1 2 30, 浸蚀时间: 5~10 min。

酸浸蚀剂为:  $H_2O_2$   $H_2SO_4$  = 7 3, 浸蚀时间: 20~35 min。

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: 2666~6666Pa,  $1.67 \times 10^{-6} m^3/s$

气体成分:  $H_2$   $C_2H_2$  = 100 1

基体底面温度: 500~600

沉积时间: 5~8h

用电子天平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钴含量变化;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。

## 3 试验结果及讨论

图 1 所示为样品经二步法浸蚀后的失重变化和硬度变化。从图上可以看出,无论是在第一步还是在第二步浸蚀过程中,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,与第二步相比,第一步的浸蚀效果较弱。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。与第二步所用的酸相比,第一步浸蚀所用的是 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,经二步法浸蚀

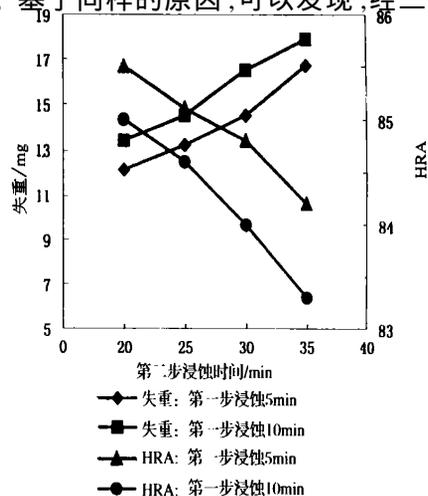


图 1 样品经二步法浸蚀的失重和硬度变化

后,样品的表面粗糙度从  $R_a = 0.2\mu\text{m}$  提高到了  $R_a = 1.0\mu\text{m}$ 。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<sup>[4]</sup>。故基体表面粗糙度的提高,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。样品经二步法浸蚀后,基体表面的 Co 含量近乎为零,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。从图中可以发现,距离表面  $6 \sim 12\mu\text{m}$  深度范围内,样品 Co 含量减少到了  $0.85\% \sim 5.42\%$ 。众所周知,WC 在高 Co 硬质合金基体中的比例高达  $85\%$ (质量分数)以上,在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。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,同样可以更有效、深入地除去高 Co 硬质合金基体表面的 Co<sup>[5]</sup>。

样品沉积金刚石薄膜的 X 射线衍射图谱见图 5。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}面取向,因为其{110}和{111}面的 X 射线衍射峰值比较突出,这也可从图 4 所示的扫描电镜照片看出。文献<sup>[6]</sup>推出的表面自由能( ) 方程式如下:

$$\sigma_{hkl} = 3 E / (8 d_0^2 \sqrt{h^2 + k^2 + l^2})$$

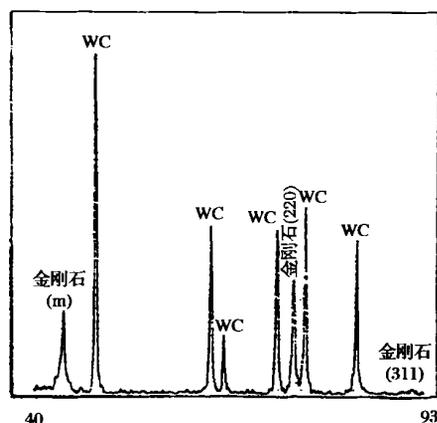


图 4 样品金刚石薄膜的 X 射线衍射图谱

式中  $E$  和  $d_0$  分别表示金刚石的能量和 C - C 键长度,而  $h, k$  和  $l$  代表 Miller 指数 ( $h, k$  和  $l$ ) 的最大值,计算结果表明,  $\sigma_{100} / \sigma_{110} / \sigma_{111} = 1 / (\sqrt{2}) / (\sqrt{1/3})$ , 这里  $\sigma_{100}, \sigma_{110}$  和  $\sigma_{111}$  分别代表 {100}, {110} 和 {111} 表面自由能。从上述比值可以知道,金刚石薄膜 {111} 面的表面自由能最小, {110} 面的次之,

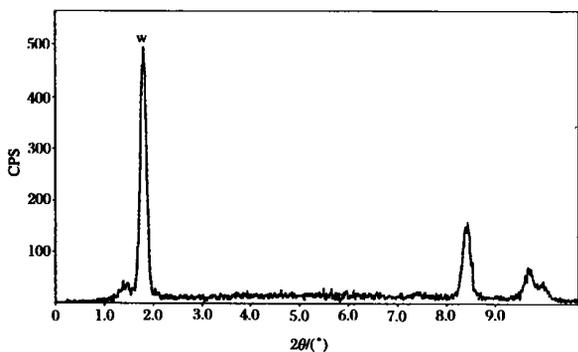


图 2 基体表面的 X 射线衍射图谱

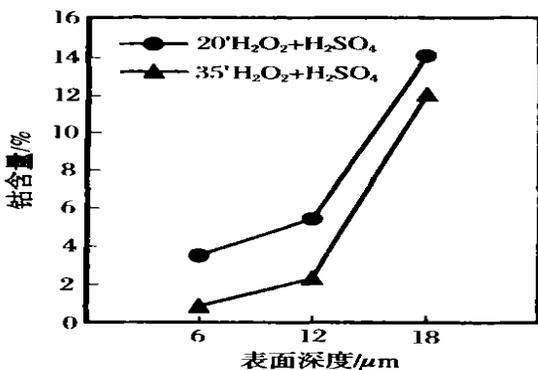


图 3 样品表面钴含量与表面深度的关系

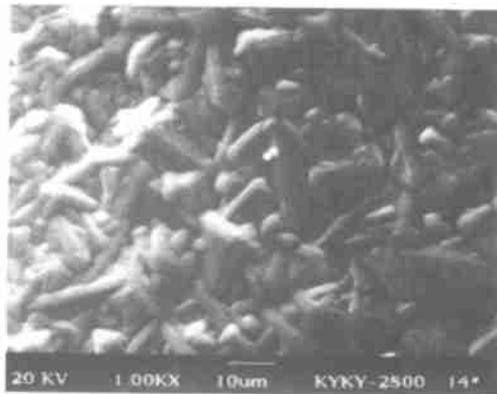


图 5 样品金刚石薄膜扫描电镜照片

而{100}面的表面自由能最大。因此,金刚石薄膜 X 射线衍射峰值从高到低的排列,应该分别是{111}, {110}和{100}面。由于上述公式是在平衡状态下推导出的。这说明样品金刚石薄膜的生长条件,偏离了平衡状态,导致了{110}面的 X 射线衍射峰值最高,而{111}面的次之。这也说明,控制金刚石薄膜的生长条件,可以得到所需要的金刚石薄膜组织结构和形貌,从而改变其性能,以满足不同条件下的应用。

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<sup>[7]</sup>:

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

式中:  $t = t_0^{3/2} H^{1/2} (2K)^{-1}$ , 而  $t_0$  为常数,  $t$  为涂层厚度,  $H$  为平均硬度。

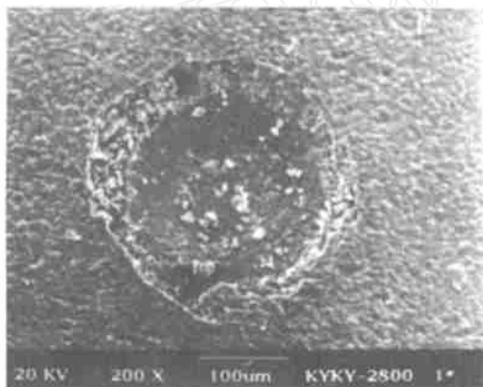


图 6 金刚石涂层在硬质合金基体上的压痕扫描电镜形貌

也可以根据不连续加载致使涂层破裂的临界载荷来决定<sup>[8]</sup>;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 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。

#### 4 结论

1) 两步浸蚀法具有良好的除 Co 效果,在距离表面 6 ~ 12 $\mu$ m 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提高到  $R_a = 1.0 \mu\text{m}$ ,但会引起硬质合金基体表面的硬度从 85.5 HRA 降低至 83.3 HRA。

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} 面取向。

#### 参考文献

- 1 刘沙等,稀有金属与硬质合金,2000,(2):53~57.
- 2 Bichler R, et al. J. Phys. C 5 1989, 169~176.
- 3 Klages C P, et al. Int. J. of Refractory Metals & Hard Materials 1998, 16: 171~176.
- 4 Leyendecker A, et al. Int. J. of Refractory Metals & Hard Materials 1998, 16: 187~190.
- 5 Yu Z, et al. Surface Science 1998, 401: 236~247.
- 6 Nesladek M, et al. Thin Solid Films 1995, 270: 184~188.
- 7 Oakes J, et al. Surface and Coatings Technology, 1991, 47: 600~607.