

金刚石涂层用硬质合金基体表面预处理研究新进展

刘 沙¹, 易丹青¹, 余志明¹, 卢 斌¹, 王建华¹,
李泳侠², 邹 丹²

(1 中南大学, 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: 从孔隙的形成、界面非金刚石物的形成以及较高残余应力等 3 个不利方面, 分析和综述了影响金刚石涂层与硬质合金基体粘结性的主要因素。着重对浸蚀基体表面除去 Co 相或浸蚀 WC 相, 在基体与涂层之间形成中间过渡层或中间化合物, 基体表面机械或热处理等硬质合金基体表面预处理, 改善涂层与基体粘结性的 3 种方法和途径进行了阐述。

关键词: 金刚石涂层; 硬质合金; 表面预处理

中图分类号: TG135.5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X (2001) 05-0392-04

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性^[1, 2]。如何使金刚石与硬质合金性能上的差异得到匹配, 减少 Co 相对涂层与基体界面上金刚石薄膜生长的负面影响, 是改善涂层与基体粘结效果的关键所在。

大多数研究认为, 改善金刚石涂层与硬质合金基体粘结效果的途径, 不外乎有下列 3 条: 1) 采用低 Co 或无 Co 硬质合金基体; 2) 涂层之前, 对硬质合金基体表面进行适当预处理; 3) 严格控制金刚石涂层工艺和方法。其中硬质合金基体表面预处理, 可以从根本上消除或减弱 Co 的负面影响, 已受到世界各国研究人员的广泛重视。目前, 有关硬质合金基体表面预处理的研究着重在以下 3 个方面: 1) 浸蚀基体表面除去 Co 相或 WC 相; 2) 在基体与涂层之间形成中间过渡层或中间化合物; 3) 基体表面机械或热处理^[2]。相对于未作表面预处理的硬质合金基体来说, 上述 3 种方法都对涂层与基体的粘结效果有了较大改善, 有些方法已在实际生产中得到了应用。为了寻找改善涂层与基体粘结效果更好的方法和途径, 必须首先了解影响金刚石涂层与硬质合金基体粘结性的各

种因素。

1 影响涂层与基体粘结性的 3 个不利因素

金刚石与硬质合金在物理和化学等性能上的较大差异, 以及硬质合金基体中粘结相 Co 对涂层与基体界面上金刚石薄膜生长的负面影响, 是造成金刚石涂层与硬质合金基体粘结性较差的根本原因。深入分析 CVD 金刚石涂层硬质合金的过程和效果^[3~7]认为, 造成金刚石涂层与硬质合金基体粘结性较差的直接因素有: 在涂层与基体界面上有孔隙形成; 在涂层与基体界面上存在非金刚石物质; 较高的残余应力。首先, 孔隙的形成, 是由于较低的金 刚石形核密度所致。金刚石晶核在硬质合金表面生长之前, 在涂层与基体界面上有一个形核过程, 形核密度低, 将导致界面上的孔隙增加。由于金刚石次形核的数量有限, 在随后的晶核生长过程中, 也无法填充这些孔隙。因此, 涂层之后, 界面上有孔隙形成。而硬质合金基体中的粘结相 Co 对金刚石的形核极为不利。对含 Co 量为 3%~10% 的硬质合金上金刚石的形核率进行了研究, 发现含 Co 量 > 6% 时, 金刚石在硬质合金上的形核率极低。这导致了现在大多数的研究都集中在含 Co 量 < 6% 的硬质合金上进行。

收到初稿日期: 2000-07-03; 收到修改稿日期: 2001-04-29

基金项目: 湖南银洲有色高技术有限公司资助项目

作者简介: 刘 沙, 男, 1961 年生, 副教授, 博士生, 中南大学材料科学与工程系, 湖南 长沙 410083, 电话: 0731-8830263

其次,界面上形成的非金刚石物,对金刚石涂层的质量和粘结性有极大的害处。Mehlmann 等^[5]观察到,在金刚石沉积生长过程中,基体中的Co 会向涂层方向扩散,致使涂层中形成许多含饱和C 的球形Co 粒子,这会严重影响金刚石涂层的质量。另外,Co 的存在还促进了涂层与基体的界面上形成非金刚石物,如石墨,非晶C 等。从C-Co 二元相图可知,C 在Co 中有较大的溶解度,随着温度的降低,C 在Co 中的溶解度下降,析出的C 会扩散到基体表面,形成粘结性差的类石墨薄膜。从热力学上来讲,在沉积条件下石墨是C 的稳定形态。因此,在沉积冷却过程中,从Co 中析出的C 会扩散到基体表面,形成粘结性差的类石墨薄膜^[6]。

最后,较高残余应力的产生,是由于金刚石涂层和硬质合金基体的热膨胀系数相差较大造成的。金刚石的线热膨胀系数为 $3.1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$,而硬质合金的线热膨胀系数为 $(4.5 \sim 7.1) \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (随Co 含量不同而变化)。结果,金刚石涂层受残余压应力,而硬质合金基体受残余拉应力,残余应力越大,金刚石涂层与硬质合金基体的粘结性越差。

上述研究表明,在金刚石沉积过程中,硬质合金基体中的Co,不仅影响金刚石涂层的质量,同时,对金刚石的形核与生长,以及粘结性都极为不利。因此,要改善金刚石涂层与硬质合金基体的粘结性,必须克服上述3 个不利因素。其中,消除或减弱Co 的负面影响,是解决问题的关键所在。

2 改善粘结性的各种表面预处理方法和途径

2.1 浸蚀基体表面除去Co 相或WC 相

2.1.1 一步法除Co

Co 易溶于各种酸或混合酸,如:硫酸、盐酸、硝酸等,生成Co 酸盐。所谓的一步法除Co,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,是一种简单、低廉且较有效的表面除Co 方法。上世纪90 年代初期以前的研究报道较多。表1 列出了有关这方面研究的详细情况。

2.1.2 二步法除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。众所周知,WC 在基体中的比例高达85% 以上,在表面也占有同样的比例。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,必须考虑首先除去WC 相。上世纪90 年代中期发展起来的,先用Murakami 剂浸蚀除WC

表1 一步法除Co 的浸蚀液成分与时间

Table 1 Etchant compositions and time of the one step method

Etchant composition	Etch time, t/min	References
HNO ₃ H ₂ O = 1 1	10	[8]
HNO ₃ HCl = 1 3	10	[9]
HNO ₃ HCl = 1 1	30	[8]
HNO ₃ H ₂ O = 2 1	5	[10]
10% HNO ₃	10	[11, 12]
H ₂ SO ₄ H ₂ PO ₄ = 1 1	5	[13]

相。再用酸浸蚀除Co 相的二步法,目前已受到世界各国的高度重视,并在研究和应用当中取得了很好的效果。近几年来有关二步法的研究详细情况见表2。

二步法除Co 有比较好的效果,但是,Haubner 等^[14]认为浸蚀法除Co,会使基体表面产生孔隙,这些孔隙在涂层之后仍残留在基体与涂层的界面上,影响基体与涂层的粘结效果。为了解决界面上残留孔隙的问题,在基体与涂层之间形成中间过渡层或中间化合物的研究引起了人们广泛的兴趣。

表2 二步法除Co 的浸蚀液成分与时间

Table 2 Etchant composition and time of the two steps method

The first step	The second step	References
Etchant composition and time Etchant composition and time		
Murakami		
K ₃ [Fe(CN) ₆] 10 min~ 15 min	H ₂ O ₂ H ₂ SO ₄ 10 s~ 20 s	[10]
KOH H ₂ O	= 70 30	
= 1 1 10 10 min~ 15 min	HCl HNO ₃ = 3 1 1 min	[9]
2 min	HNO ₃ 1 h	[15]

2.2 在基体与涂层之间形成中间过渡层或中间化合物

用CVD, PVD 或PCVD 等工艺方法,可以在硬质合金基体表面上制得各种中间过渡层或中间化合物,有效地消除或减弱Co 的负面影响^[2, 14],改善金刚石涂层与硬质合金基体的粘结性。有关研究详见表3。制备的各种中间过渡层,可以完全覆盖在基体表面上,防止Co 的负面影响,但金刚石的形核率却很低,使沉积变得困难^[14]。

在基体表面原位形成各种稳定的Co 中间化合物(如:硼化物、硅化物、铝化物等),看来是一种更好的改善金刚石涂层与基体粘结效果的方法。文献[13]介绍了表面原位Co_xB_y 的形成,在沉积初始过程中,加

入B化物[B(C₂H₅)₃],可以促进金刚石的生长,虽然表面形成的Co_xB_y中间化合物很薄,却能有效地阻止Co相的迁移,并使Co的蒸气压下降几个数量级。但是,在这种Co_xB_y中间化合物上生长的金刚石呈明显的片状,并没有改善金刚石涂层与硬质合金基体的粘结性。看来有关这方面的研究仍需深入。

表3 过渡层的成分、厚度、制备方法

Table 3 Composition, thickness and preparation of the transition layers

Composition	Thickness/ μm	Methods of preparation	References
(Nb)W /Ag	0.04/2~2.5	PVD	[16]
/(Nb)	/0.04		
TiN/TiCN/TiN	3.5/5/3.5	CVD, PVD	[17]
TiC _x N _y	0.5	PVD	[18]
TiC(TiN)/SiC	1/0.5~1	CVD, PACVD	[19]
WC, 非晶C, Ti,	0.5~25	CVD, PVD	[2]
Ta, Cu, Mo, Pt,			
WC+TiC			
SiN ₄ , SiC, SiC _x N _y ,	5~15	PACVD	[20]
TiN, TiC			

2.3 基体表面机械处理或热处理

2.3.1 基体表面机械处理

基体表面机械预处理除了常用的微粉抛光外,文献[21]介绍了一种新颖的水冲击硬质合金表面的机械预处理方法,其工艺参数:水压力为50 MPa;水冲击时间为40 s;喷嘴至表面距离为45 mm;喷嘴直径为1.5 mm;喷嘴角度为20°。采用这种工艺,可以使K10硬质合金基体表面中的Co含量降低50%,从而改善金刚石涂层与基体的粘结效果。不过该方法只适合于低Co硬质合金的表面预处理。

2.3.2 基体表面热处理

基体表面热处理的研究有不少报道,下面分别简单介绍有关激光热处理、等离子碳氮共渗、用H₂等离子原位脱碳、惰性气体中加热等方面的研究。

美国的Dong Gulee^[15]研究了用激光热处理WC-6%Co基体表面的过程。研究采用的工艺为: $\lambda=248\text{ nm}$; $\tau=25\text{ ns}$; 激光能量 $=1.7\text{ J}/\text{cm}^2\sim 7.6\text{ J}/\text{cm}^2$ 。用激光处理改变基体,在界面上创造三维热和成分梯度,是改善金刚石涂层与基体粘结效果的有效方法之一。研究结果表明,随着激光能量增加,基体表面的表面粗糙度增加,致使金刚石涂层的表面粗糙度也增加,结果改善了金刚石涂层与基体的粘结效果。

日本东京大学的Takayasu Sato等^[10]研究了用

碳氮共渗等离子预处理硬质合金(WC-1%TaC-5%Co)基体的过程,研究采用的工艺如下:等离子枪功率为4 MHz, 5 kW~10 kW;气体压力和流速为45 Pa, 100 sccm;气体成分为N₂-C₂H₂=100:0~90:10;基体温度为450~900;处理时间为60 min。

XRD分析表明,预处理之后,基体表面有Co₂N和WC相存在,未发现WC的分解反应和独立的W相存在。Co₂N的形成,有效地防止了Co的影响。预处理温度为600, C₂H₂的浓度为5%时,效果最佳。SEM分析表明,预处理前后,表面的表面粗糙度变化不大。传统浸蚀Co相的方法,除Co不彻底,会产生非金刚石物,如非晶碳。由于不需用化学法浸蚀除Co,故基体的机械强度不会降低。

Cappelli等研究了浸蚀除去Co相之后,在氢气中用等离子对基体表面进行原位脱碳处理,发现沉积时,基体表面重新碳化,形成细碳化物,从而使生长的金刚石晶体更加稳定^[22]。脱碳对基体表面Co含量有很大影响,从而影响硬质合金的质量^[23]。对于高碳(C>6.21%)硬质合金来说,原位脱碳后,表面C含量低于内部,故内部的液相多于表面,造成液相向表面流动,结果基体表面的Co含量增高。这说明,硬质合金原位脱碳处理对金刚石沉积的影响,还有待于进一步考查。

在惰性气氛中,对基体进行热处理,由于高温蒸发,可以除去基体表面的Co相,并使WC长大,导致基体表面的表面粗糙增加。这样制得的金刚石涂层(30 μm 厚度)试样,涂层与基体的粘结性得到了改善,在加工亚共晶Al合金时,其性能与PCD(20 μm 厚度)的相当^[14]。

H₂等离子原位脱碳与惰性气体中加热这两种方法要求严格控制工艺,以达到对表面层深度和成分控制,而且这两种方法的热处理工艺很接近,加热温度为800~1000,保温时间为30 min~3 h。

3 结束语

硬质合金基体中的Co是影响金刚石涂层与基体粘结性的关键因素,采用适当的表面预处理,可以从根本上有效地消除或减弱Co的负面影响,改善金刚石涂层与硬质合金基体的粘结性。浸蚀表面预处理,是一种简单、低廉、且适合于批量生产的方法。制备各种中间过渡层或中间化合物的表面预处理,可以消除浸蚀法产生的界面孔隙的影响,但如何消除中间过渡层对金刚石形核率的影响,仍值得进一步深

入研究。表面机械或热处理, 对工艺的要求十分严格, 用于批量生产, 需要增加设备投资。3 种表面预处理方法各有千秋, 由于各研究对象基体性能的差别, 以及采用的涂层工艺和方法的不同, 很难评价哪一种方法最佳。可以肯定的是, 目前国外批量生产已采用的是浸蚀法。国内有关这方面的研究报道不多, 深入系统地开展浸蚀法的研究, 对我国金刚石涂层硬质合金产品的开发, 具有深远的意义。

参考文献 References

- [1] Bichler R *et al* *J Phys C*[J], 1989; 5: 169
- [2] Klages C P *et al* *Int J of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 1998; 16: 171
- [3] Mallika K, Komanduri R. *Wear*[J], 1999; 224: 245
- [4] Marinkovic S *et al* *Thin Solid Films*[J], 1999; 354: 118
- [5] Mehmman A K *et al* *Diamond Related Materials*[J], 1992; 1: 600~ 604
- [6] Haubner R *et al* *Diamond Related Materials*[J], 1993; 2: 1 277
- [7] Kopf A, Haubner R, Lux B. *Diamond and Related Materials*[J], 2000; 9: 494
- [8] Oxakes J *et al* *Surf Coatings Technol*[J], 1991; 47: 600
- [9] Endler I *et al* *Diamond and Related Materials* [J], 1999; 8: 834
- [10] Takayasu Sato *et al* *Surface and Coatings Technology* [J], 1999; 112: 189
- [11] Polini R *et al* *Surface and Coatings Technolgy* [J], 2000; 123: 78
- [12] Bichler R *et al* *J Mater Res*[J], 1996; 11(7): 1 765
- [13] Silva S *et al* *Diamond and Related Materials*[J], 1999; 8: 1 913
- [14] Haubner R *et al* *Int J of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 1998; 16: 177
- [15] Dong Gulee *et al* *Surface and Coatings Technology* [J], 1998; 100~ 101: 187
- [16] Nesladek M *et al* *Diamond Related Materials* [J], 1993; 13: 98
- [17] Yi I *et al* *Diamond Related Materials*[J], 1996; 5: 575
- [18] Guseva M B *et al* *Diamond Related Materials* [J], 1997; 6: 89
- [19] Fan W D *et al* *Surf Coatings Technol*[J], 1996; 81: 172
- [20] Endler I *et al* *Diamond Related Materials*[J], 1996; 6: 299
- [21] Tonshoff H K *et al* *Surface and Coatings Technology* [J], 1999; 116~ 119: 440
- [22] Cappelli E *et al* *Diamond Related Materials*[J], 1996; 5: 292
- [23] Qu Xuanhui(曲选辉) *et al* *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2000; 29(5): 382

Advances in the Reserach of Surface Pretreatment of Cemented Carbide Substrate for Diamond Coating

Liu Sha¹, Yi Danqin¹, Yu Zhiming, Lu Bin¹, Wang Jianhua¹, Li Yongxia², Zou Dan²

(1 Central South University, Changsha 410083, China)

(2 Huan Ying Zhou Nonferrous Metals Hi-Tech Limited Company, Changsha 410083, China)

Abstract The poor adhesivity between diamond coating and cemented carbide substrate due to is the big difference in properties of diamond and cemented carbides, especially in the presence of Co in the substrate, which has the deleterious effect and brings about the transformation of diamond to amorphous and graphitic carbon. How to improve the adhesivity is very important for the products development of carbides with diamond film. The adhesivity can be improved by strictly controlling the process of diamond deposition, but the surface pretreatment of cemented carbide substrate is another more important approach to improve the adhesivity. The main factors effecting the adhesivity are briefly introduced, and the recent advances in the research of surface pretreatment of cemented carbide substrate for diamond coating are reviewed.

Key words: cemented carbide; surface pretreatment; diamond coatings

Biography: Liu Sha, Associate Professor, Candidate for Ph. D., Central South University, Changsha 410083, P. R. China, Tel: 0086-731-8830263