

CVD 金刚石涂层硬质合金工具 表面预处理新技术

苗晋琦 宋建华 赵中琴 佟玉梅 唐伟忠 吕反修

北京科技大学材料科学与工程学院,北京 100083

摘要 研究了利用(KOH+K₃[Fe(CN)₆]+H₂O和H₂SO₄+H₂O₂)两种溶液浸蚀硬质合金基体,分别选择性刻蚀WC和Co的表面预处理过程.在浸蚀过的硬质合金基体上,用强电流直流伸展电弧等离子体CVD法沉积金刚石薄膜涂层.结果表明,两步混合处理法不仅可以有效地去除硬质合金基体表面的钴,而且还显著粗化硬质合金基体表面,提高了金刚石薄膜的质量和涂层的附着力.

关键词 两步法表面预处理;金刚石薄膜;附着力;硬质合金

分类号 TG 174.442

金刚石涂层工具大多用硬质合金作衬底^[1],涂层厚度一般在30 μm以下,其性能与PCD接近,成本却比PCD低许多,可在复杂形状工具上获得均匀涂层,具有较好的市场应用前景.

欧美日等国相继研究、开发金刚石薄膜涂层工具,我国也在这方面做了大量的工作,但成效不大^[2].制约金刚石薄膜涂层工具发展的关键问题是金刚石薄膜与合金衬底的附着力低^[3].困难来自于硬质合金的粘结相钴.钴在金刚石沉积过程中易引起碳的扩散与溶解,抑制金刚石形核及促进石墨生长^[4-6],使金刚石涂层附着力大大弱化.为去除表层钴,人们尝试了许多硬质合金基体表面预处理方法,如准分子激光辐照、酸洗等.其中,酸洗法是一种操作简单、价格低廉且适合于批量生产的方法.但是简单酸洗法,即用单一强酸或混合酸浸蚀硬质合金表面不能深入、有效的去钴^[7].

基体表面预处理新技术是先用碱液刻蚀WC,再用酸液去钴的两步混合处理技术.它不仅可以去掉表层钴,而且显著粗化硬质合金表面,消除了钴在金刚石薄膜沉积过程中的不利作用,增强了涂层与基体的机械锁合效应,提高了薄膜质量和涂层的附着力.

1 实验方法

为了分析研究该预处理方法的有效性,把YG6硬质合金试样分为两组,一组为原始试样;另一组实施混合处理.

混合处理需两种溶液:一种溶液为KOH+K₃[Fe(CN)₆]+H₂O,其配比为KOH:K₃[Fe(CN)₆]:H₂O=1:1:10(质量比);另一种溶液为H₂SO₄+H₂O₂,其配比为H₂SO₄:H₂O₂=1:10(体积比).

首先用溶液1在室温下浸蚀YG6铣刀片20 min,以刻蚀WC;然后再用溶液2浸蚀这种刀片2 min,除Co;最后用酒精将硬质合金刀片清洗干净.把未处理试样和经过混合处理的试样置于盛乙醇+W₁金刚石粉的容器中超声处理20 min,然后用酒精把刀片洗净晾干.

采用北京科技大学研制的强电流直流伸展电弧等离子体CVD沉积设备进行沉积.所有试样均放于该设备产生的等离子体扩散区的同心圆上,并使它们处于同一高度,以消除位置因素对沉积效果的不利影响.沉积工艺参数:沉积压力为1.06 kPa;沉积温度为840~860℃;沉积气氛为CH₄-H₂;当金刚石形核时甲烷/氢气流量比为4%,金刚石生长时为2%.

用S-530型扫描电镜(SEM)研究金刚石膜的表面形貌,用扫描电镜所配的X射线能谱仪(EDX)分析表面化学成分.表面相组成用X射线衍射方法

收稿日期 2003-01-23 苗晋琦 男,37岁,高级工程师

*国家高技术研究与发展计划新材料领域“九五”重大项目
(No.863-715238-03)

(XRD)确定,采用CuK_α辐射,波长为0.154 nm.表面轮廓和表面粗糙度用表面轮廓仪测量.金刚石膜与硬质合金衬底的附着力用压痕试验法测试,在HR-1500洛氏硬度计上进行,误差为0.1 HRC,最大载荷1.5 kN.

2 结果及讨论

2.1 表面组成相及去钴深度

为了确定混合处理基体表面组织组成相,对混合处理的试样基体表面进行了X射线衍射分析,结果如图1所示.

通过对衍射谱的标定,经混合处理的试样,试样的表面X射线能谱分析结果如图2所示.可以看出,试样表面没有发现Co的存在,只有W(该能谱仪采用铍窗,探测不到Na¹¹以下的轻元素).所以通过两步混合处理能有效地去除硬质合金表面的Co.

图3为经混合处理试样断口的CoK_αX射线能谱线扫描分析.可以看出,经混合处理后,距表面约16 μm深度范围内Co相被刻蚀掉,并出现了一些比较大的孔洞.

2.2 试样处理前后的表面形貌及粗糙度

图4为原始试样和混合处理试样的扫描电镜照片.原始样经过磨床加工,表面比较平整,只有一些比较均匀磨痕;而混和处理试样的基体表面

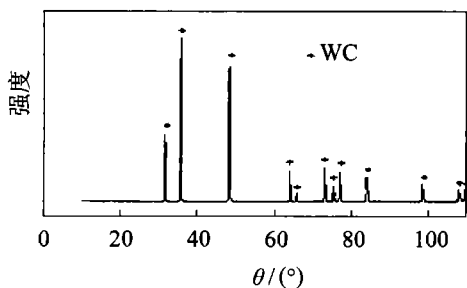


图1 混合处理试样基体表面X射线衍射谱
Fig.1 XRD pattern of pretreated substrates

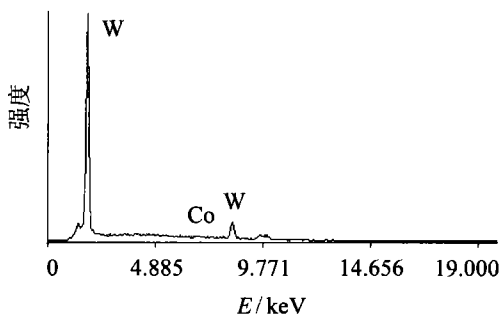


图2 混合处理YG6铣刀片表面能谱成分图
Fig.2 EDS pattern of pretreated substrates

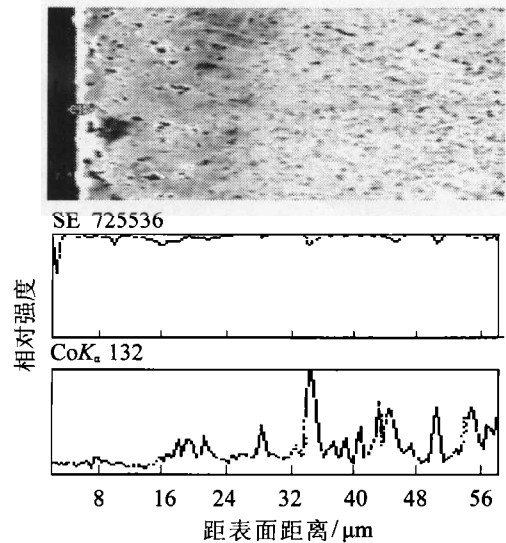
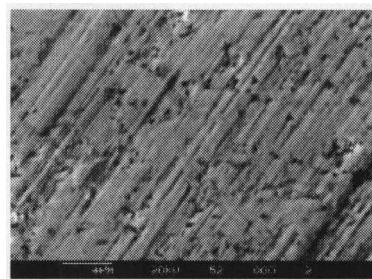
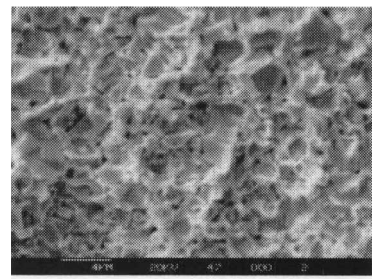


图3 混合处理试样断口的X射线能谱线扫描(CoK_α)
Fig.3 Cross section EDS line-scan of pretreated samples



(a) 原始试样表面形貌



(b) 混合处理试样表面形貌

图4 试样处理前后的表面形貌

Fig.4 Surface morphologies and roughness of sample which before and after pretreatment

形貌起伏较大,能够看到Co和WC被不同程度刻蚀形成的凹坑,这也就是说,基体表面发生了明显的粗化.

图5是试样处理前后的表面轮廓图.从轮廓图可以更清晰地看出,经混和处理后,试样表面明显被粗化.试样处理前后其表面平均粗糙度Ra分别为0.031 μm和0.507 μm.

2.3 硬质合金刀片CVD金刚石涂层

为了说明混合处理技术对涂层沉积的影响,笔者分别对未处理和已处理试样沉积的金刚石涂层进行了SEM, Raman和压痕实验研究.如图6~8所示.可以看出,硬质合金刀片不进行表面去

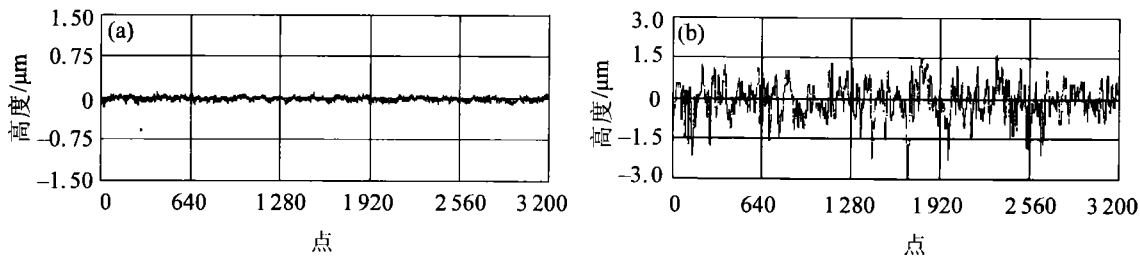


图5 试样处理前后表面轮廓。(a)原始试样的表面粗糙度;(b)混合处理后试样的表面粗糙度

Fig.5 Surface profiles of samples which before and after pretreatment

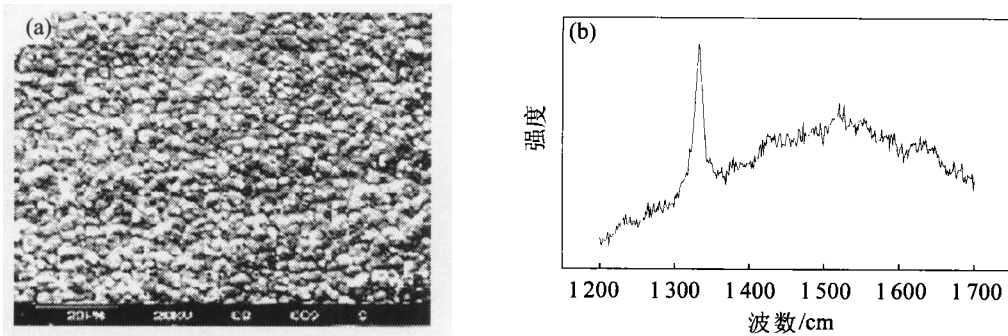


图6 硬质合金刀片表面未经去钴处理沉积的CVD金刚石涂层形貌(a)及其拉曼谱(b)

Fig.6 SEM micrograph and Raman spectrum of diamond coating on nonpretreated substrates

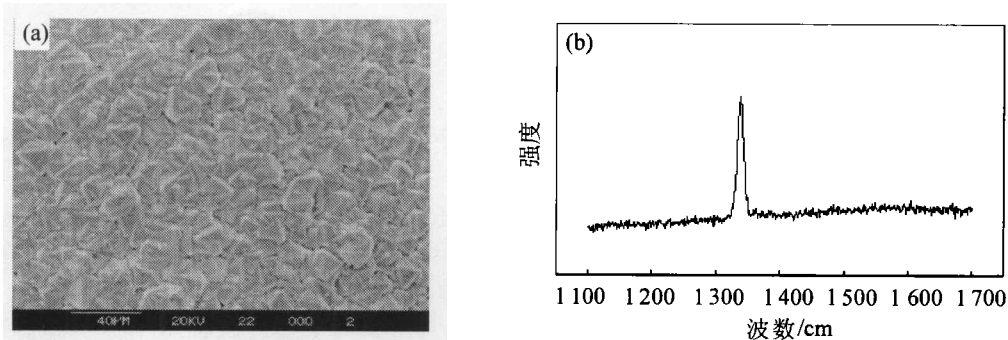


图7 硬质合金刀片经混合处理后沉积的CVD金刚石涂层形貌(a)及其拉曼谱(b)

Fig.7 SEM micrograph and Raman spectrum of diamond coating on pretreated substrates

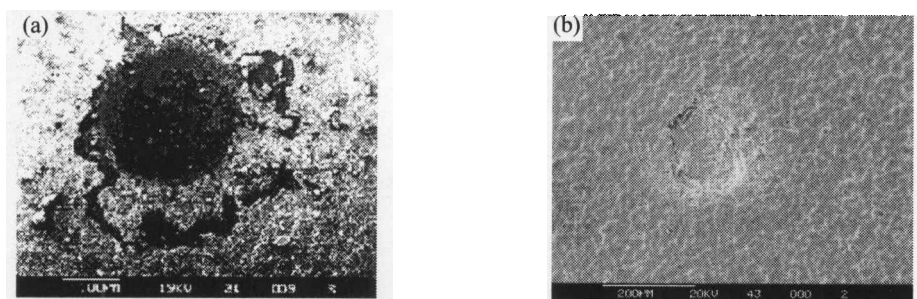


图8 未处理试样和已处理试样金刚石涂层压痕形貌对比。(a)未经处理试样金刚石涂层300 N 载荷下压痕形貌;(b)混合处理试样金刚石涂层1500 N 载荷下压痕形貌

Fig.8 SEM micrography of indentation imprints in diamond coatings on non-pretreated and pretreated samples

钴预处理而直接进行涂层沉积,得到的涂层组织几乎全部都是非金刚石组织^[9],其对应的拉曼谱有明显的非金刚石碳峰,说明钴迁移出来导致了非金刚石碳的生成,涂层质量很差^[9](见图6);而且涂层附着力不好,强度非常低,在300 N 载荷作用下严重碎裂脱落.说明钴对硬质合金金刚石涂层附着力及质量的影响非常大^[10](图8).

硬质合金基体经过混合处理后沉积的金刚石涂层组织形貌较好^[11],晶形也较为理想^[12].而且,涂层的金刚石特征峰尖锐,非金刚石碳峰平缓,涂层质量较高(见图7).另外,从压痕实验看,即使在所用洛氏硬度计最大载荷下,压痕周围也没有产生裂纹,压痕直径在150 μm 左右,这表明涂层具有很好的附着力.这也就是说,两步混合

处理法有效地去除了硬质合金基体表面的钴,消除了钴在金刚石涂层沉积过程中的负面影响,提高了涂层质量;再者,由于这种处理方法显著粗化了硬质合金表面,从而增强了涂层与衬底的“机械锁合”效应.正是这种“机械锁合”效应(如图9),才显著增大金刚石涂层与基体之间的摩擦阻力,提高硬质合金金刚石涂层的附着力.

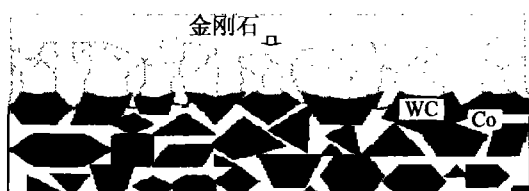


图9 硬质合金金刚石涂层“机械锁合效应”示意图

Fig.9 Mechanical interlocking effect pattern between diamond coatings and pretreated substrates

3 结论

(1) 两步混合处理法可有效的去除硬质合金表面的钴,并使硬质合金表面显著粗糙化.

(2) 硬质合金基体表面经两步混合处理沉积的金刚石涂层质量好,附着力高.硬质合金处理后表面显著粗化是金刚石膜附着力得以提高的主要原因.

参考文献

- 1 俞世吉, 郭钦崇, 张志明. WC-Co 硬质合金表面 MW-PCVD 制备金刚石薄膜去钴预处理的研究[J]. 上海交通大学学报, 1998, 10(2): 35
- 2 王四根. 硬质合金工具化学气相沉积金刚石薄膜涂层研究[D]. 北京: 北京科技大学, 1998

- 3 刘沙, 余志明. 金刚石涂层用高钴硬质合金基体表面二步侵蚀法的研究[J]. 工艺与设备, 2001, 19(6): 365
- 4 Buck V, Deuerler F. Enhanced nucleation of diamond films on pretreated substrates [J]. Diamond Related Mater, 1998, 7: 1544
- 5 Mallika K, Komanduri R. Diamond coatings on cemented tungsten carbide tools by low-pressure microwave CVD [J]. Wear, 1999, 224: 245
- 6 Riccardo Polini, Fabio Bravi, Giorgio Mattei. Effect of WC grain growth inhibitors on the adhesion of chemical vapor deposition diamond films on WC-Co cemented carbide [J]. Diamond Related Mater, 2002, 11: 242
- 7 王强. 硬质合金工具 CVD 金刚石涂层的制备技术、涂层组织及结合力研究 [D]. 北京: 北京科技大学, 2001
- 8 Riyadarshini Karve, Sainkar S R, Kshirsagar S T. Role of surface features in CVD diamond nucleation on surface pretreated substrates [J]. Mater Lett, 1998, 34: 387
- 9 Riccardo Polini, Fabio Bravi, Giorgio Mattei, et al. Effect of WC grain growth inhibitors on the adhesion of chemical vapor deposition diamond films on WC-Co cemented carbide [J]. Diamond Related Mater, 2002, 11(3): 242
- 10 Eyendecker M. A new coating process integrated in an innovative coating system for production of well-adherent diamond coatings [J]. Int J Refract Metal Hard Mater, 1998, 16: 187
- 11 Sulva. WC-Co cutting tool inserts with diamond coatings [J]. Diamond Related Mater, 1999, 8: 1913
- 12 Marinković, S. Stanković, Z. Rakočević. Effects of cemented carbide surface pretreatment in combustion flame chemical vapour deposition of diamond [J]. Thin Solid Films, 1999, 354: 118

A Pretreatment Method for Adhesion Enhancement of CVD Diamond Coatings on Cemented Carbide Substrates

MIAO Jinqi, SONG Jianhua, ZHAO Zhongqin, TONG Yumei, TANG Weizhong, LV Fanxiu

Materials Science and Engineering School, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

ABSTRACT A method of two-step surface pretreatment utilizing two kinds of solutions to etch respectively the surface WC and Co in cemented carbide substrates was investigated. Diamond films were deposited by means of the High Current Extended DC Arc Plasma CVD Equipment. The results showed that the two-step method can effectively remove the Co in cemented carbide substrates and obviously roughened the surface of the cemented carbide. Enhancements both on the quality and adhesion of the diamond coatings were observed.

KEY WORDS two-step surface pretreatment; diamond films; adhesion; cemented carbide