

含 Si 金刚石涂层的工艺研究

刘素田 刘伟 黑立富 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 利用微波等离子体辅助化学气相沉积的方法, 以 H_2 、 CH_4 和 D_4 (八甲基环四硅氧烷) 为沉积先驱物, 探索了一种在硬质合金基底上制备出含 Si 元素的金刚石涂层的新工艺. 试图利用这种新的方法, 进一步提高金刚石涂层对硬质合金基底的附着力. 实验结果表明: 当 D_4 的流量相对 CH_4 的流量较大时, 得到球团状的胞状组织; 只有当 D_4 和 CH_4 的流量相当的情况下, 才能沉积出质量较好的金刚石涂层, 同时又含有少量的 Si 使金刚石涂层的附着力较好.

关键词 金刚石涂层; 微波等离子体化学气相沉积; 八甲基环四硅氧烷; 硬质合金; 附着力

分类号 TB 331

在化学气相沉积 (chemical vapour deposition, CVD) 金刚石涂层硬质合金工具的实际应用中, 制约其工业化应用的一个重要因素就是涂层对基底的附着力. 在涂层与基底间施加中间过渡层, 既可以削减涂层应力的影响, 又可以由中间层来改善两种异质材料间的浸润性, 提高它们之间的粘结性, 使涂层与基底间的附着力增强^[1-4].

Endler 等^[5] 曾比较了 TiN、TiC、 Si_3N_4 、SiC、Si(C, N)、(Ti, Si)N 和非晶 C 等过渡层对金刚石涂层附着力的影响; 研究表明, 含有 Si 的过渡层, 如 Si_3N_4 、SiC 有助于提高金刚石涂层的附着力. Lin 等^[6] 在硬质合金基底和金刚石涂层之间制备了 Ti 和 Si 的过渡层; 研究结果也表明, 能够形成 SiC、TiC 的 Ti-Si 过渡层可以提高金刚石涂层与硬质合金基底间的附着力. 上述结果证明, Si 元素是可以被用来提高硬质合金金刚石涂层附着力的元素之一.

利用微波等离子体辅助化学气相沉积的方法, 以 H_2 、 CH_4 和 D_4 (八甲基环四硅氧烷) 为沉积先驱物, 探索了一种在硬质合金基底上制备出含 Si 元素的金刚石涂层的新工艺, 试图利用这种新的方法, 进一步提高金刚石涂层对硬质合金基底的附着力. 本文以本实验室前期的实验结果为基础^[7], 针对这一新工艺条件进行了一系列实验研究, 在探索的过程中优化了以 H_2 、 D_4 和 CH_4 为先驱物来沉积含 Si 元素的金刚石涂层的工艺.

1 实验方法

以株洲硬质合金工具有限公司生产的 YG6 硬质合金铣刀片作为金刚石涂层的基底材料, 利用微波等离子体化学气相沉积的方法, 制备所需的金刚石涂层. 硬质合金铣刀片预处理的具体步骤为^[8]: (1) 用 KOH、 $K_3[Fe(CN)_6]$ 和 H_2O 质量比为 1:1:10 的 Murakami 溶液对基底表面粗化处理 20 min; (2) 用浓 H_2SO_4 与 H_2O_2 体积比为 1:10 的酸液对基底侵蚀 2 min; (3) 用粒度为 5 μm 和 40 μm 的混合金刚石粉酒精悬浊液对基底超声研磨 20 min; (4) 用酒精溶液对样品超声清洗 5 min.

在化学气相沉积过程中, 反应物包括 H_2 、 CH_4 和八甲基环四硅氧烷 (简称 D_4), D_4 的分子式为 $[(CH_3)_2SiO]_4$, 其四对 Si-O 原子依次键合为环状, 而八个甲基两两分别与 Si 原子形成键合. 使用 D_4 作为化学气相沉积过程的反应物的目的是要利用其向化学气相沉积系统中引入 Si, 同时 H_2 和 CH_4 气体一方面是沉积金刚石涂层所必需的, 另一方面可以使 D_4 得到还原.

实验所用的化学气相沉积设备是功率为 800 W 的天线耦合石英钟罩式微波等离子体化学气相沉积装置. 由于反应物 D_4 在室温下为液态化合物, 因此采用了一路氢气将其产生的蒸汽带入沉积室, 而另一路氢气直接通入沉积室.

在涂层沉积后, 使用 S-530 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察涂层表面形貌和成分, 使用 JY-T64000 型激光 Raman 光谱仪 (波长 488 nm, 功率 100 mW, 光斑尺寸 1~2 μm) 来鉴别金刚石涂层质量.

在所有的实验系列中, 所用的沉积时间均为

收稿日期: 2006-02-21 修回日期: 2006-04-18

作者简介: 刘素田 (1974-), 女, 博士研究生; 唐伟忠 (1955-), 男, 教授, 博士生导师

8 h, 沉积温度 $\sim 850^{\circ}\text{C}$ 。

2 实验结果与讨论

在经过相同预处理的硬质合金基底上, 在以下实验系列的工艺条件下沉积了金刚石涂层。这些实验系列分别为: 不使用 D_4 和使用 D_4 。使用 D_4 的情况又分为两种: (a) 改变沉积过程中 D_4 的流量, 目的是研究 Si 元素在涂层中含量的变化, 以及 D_4 的流量对金刚石涂层沉积规律的影响; (b) 改变形核期 D_4 的流量, 目的是研究在大范围内调节形核期 D_4 的流量后 Si 元素在涂层中的含量能否进一步提高, 以及形核期 D_4 的流量对金刚石涂层沉积规律的影响。沉积金刚石涂层的具体工艺条件如下。实验 I 的工艺条件: 沉积压力 $\sim 4\text{kPa}$; 实验 II 的工艺条件: 沉积压力 $\sim 4\text{kPa}$, 整个沉积过程(包括形核期和生长期)中 D_4 的流量分别为 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$; 实验 III 的工艺条件: 沉积压力 $\sim 4\text{kPa}$, 将生长期的 D_4 的流量设定为 1.0 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, 形核期 D_4 的流量分别为 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 。另外在三个系列实验(I、II和III)中, CH_4 的流量均是 H_2 的流量的 1.5%。

图 1 是实验 I 工艺条件下沉积所获得的金刚石涂层的表面形貌。由图 1 可以看到金刚石涂层由片状晶粒组成, 晶粒大小较均匀, 晶形比较清晰, 并且组织比较致密, 这说明在实验 I 的工艺条件下可以沉积出质量较好的金刚石涂层。因此, 制定实验 II 和实验 III 这两个实验系列的依据, 就是在实验 I 的工艺条件的基础上将 D_4 引入 H_2 和 CH_4 反应体系。

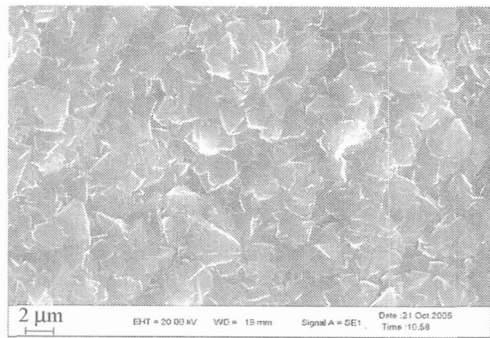


图 1 实验 I 工艺条件下所沉积的涂层的表面形貌

Fig. 1 SEM of the diamond coating under the deposition condition of Experiment I

图 2 是在实验 II 中各工艺条件下获得的涂层的形貌和能谱分析结果。由分析结果可以看出, 图 2(a-d) 的涂层成分主要为 C 元素, 并含有少量的 Si 元素, 并且随着 D_4 的流量的增加, Si 元素的含量也略微有所增加, 从其表面组织形貌上看, 所沉积出

的涂层都具有典型的金刚石形貌。但是当 $D_4 = 3.0\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 由图 2(e) 中发现, 沉积所获得的涂层形貌则为球团状组织, 且其成分主要是 Si 和 O 两种元素, 并且不存在金刚石相的形貌。由此可以判断, 在此系列试验中, 当 D_4 的流量增加到一定数值后, 就不能获得含有 Si 元素的金刚石涂层。因此, 当 D_4 的流量低于 $3.0\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 均可获得含 Si 元素的金刚石涂层。

图 3 是在实验 III 中的各工艺条件下沉积所获得的涂层的表面形貌及能谱图。由图 3 的能谱能够看到, 涂层的成分主要是 C 元素, 并含有一定量的 Si 元素。从能谱图上还可得知, Si 元素的含量未有较大的变化, 基本上维持在某一数量上。与实验 II 中的各工艺条件下沉积所获得的涂层相比较, Si 元素的含量稍有增加, 但不是很明显。从形貌上来看, 当 D_4 为 3.0 和 4.0 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, 金刚石涂层的形貌没有太大变化, 均为典型的三角形晶粒组成。但在 D_4 的流量为 5.0 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 涂层是由一团一团的金刚石颗粒组成, 呈菜花状, 不再具有规则的形状, 当 D_4 为 6.0 和 7.0 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 涂层形貌继续恶化。由此可以判断, 生长期 D_4 的流量为 1.0 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, 而形核期 D_4 的流量大于 4.0 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 不利于含 Si 金刚石涂层的沉积。另外指出, Au 峰则是由于喷金处理的结果。

图 4 是在不同工艺下获得的金刚石涂层的 Raman 光谱。由图 4 可见, 在不同工艺下获得的涂层的 Raman 光谱中, 在波数为 1336.6cm^{-1} 处都出现了金刚石相的特征 Raman 峰, 且它们具有相似的相对强度和峰宽。然而在 1550cm^{-1} 波数附近的漫散射谱表明, 涂层中有一定量的非金刚石相结构的无定型碳。但由于 Raman 光谱对于无定型碳的探测灵敏度要比金刚石相高得多^[9-10], 因此无定型碳的含量相对于金刚石相来说还是较少的。因此, 这一结果表明, 以 H_2 、 CH_4 和 D_4 为沉积先驱物时, 在上述三个不同工艺条件下均可沉积出质量较好的含 Si 的金刚石涂层。

图 5 分别为在 1500 N 载荷下, 不含 Si 金刚石涂层(图 5(a)) 和含 Si 金刚石涂层(图 5(b)) 的压痕形貌。可以看到, 对两种类型的涂层来说, 压痕的直径大小基本相同, 都为 200 μm 左右, 但是不含 Si 的金刚石涂层的压痕周边有少量的发散裂纹出现, 而含 Si 的金刚石涂层的压痕周边几乎没有出现明显的径向扩展裂纹, 这表明以 H_2 、 CH_4 和 D_4 为沉积先驱物时沉积所获得的含 Si 金刚石涂层具有相对较

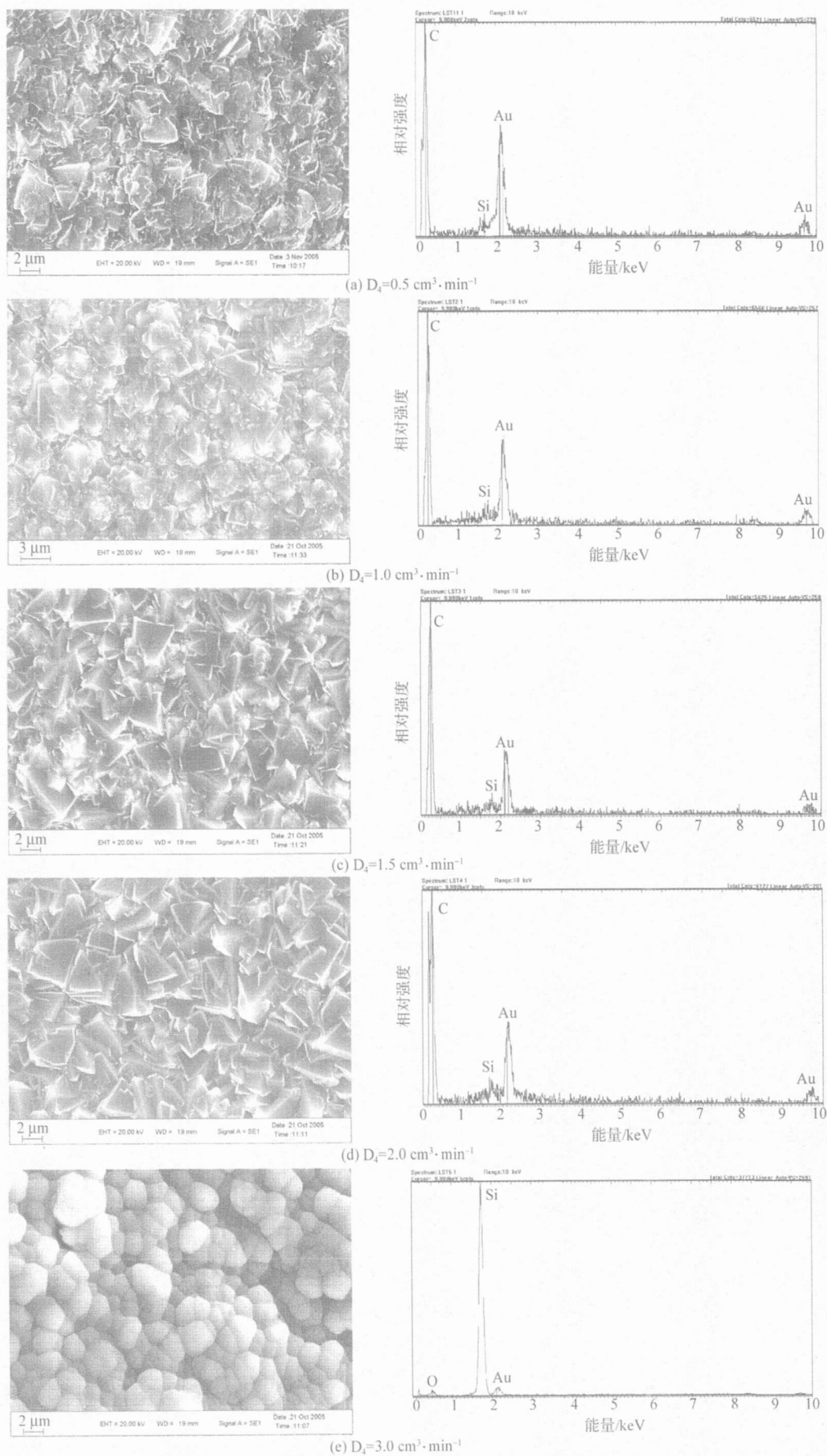


图 2 实验 II 各工艺条件下沉积的涂层的表面形貌及能谱图

Fig. 2 SEM and EDX of the diamond coatings under the deposition condition of Experiment II

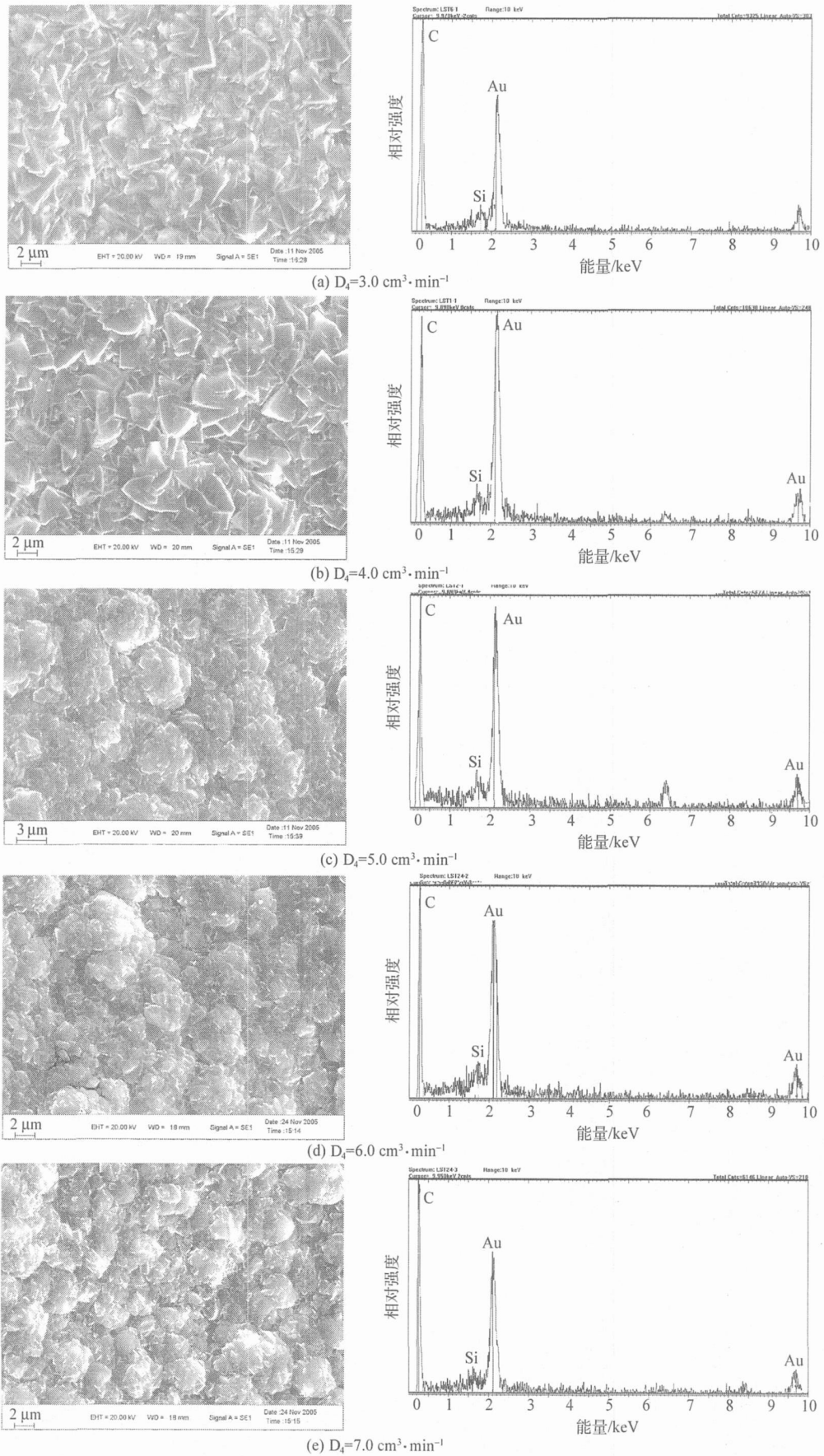


图 3 实验Ⅲ各工艺条件下沉积涂层的表面形貌及能谱图

Fig. 3 SEM and XPS of the diamond coatings under the deposition condition of Experiment III

高的对硬质合金基底的附着力。

因此,无论是改变沉积过程中 D₄ 的流量还是改变形核期 D₄ 的流量,涂层可能会出现金刚石组织或球团状的胞状组织,这两种组织呈竞争生长的趋势。当 D₄ 的流量相对 CH₄ 的流量较大时,得到的是球团状的胞状组织;而只有当 D₄ 和 CH₄ 的流量相当的情况下,才能都沉积出质量较好的金刚石涂层,同时又含有少量的 Si 使金刚石涂层的附着力较好。关于 Si 元素在金刚石涂层中的存在形式以及对金刚石涂层附着力的影响机理,仍需要进一步的研究。

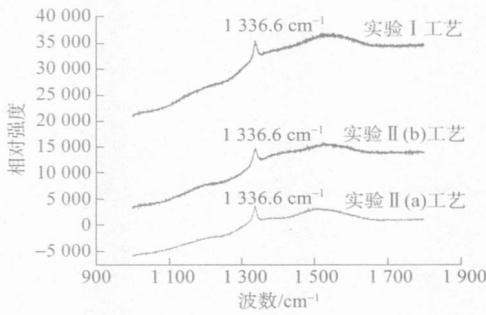


图 4 不同工艺条件下获得的金刚石涂层的 Raman 光谱

Fig.4 Raman spectra of the diamond coatings obtained under different conditions

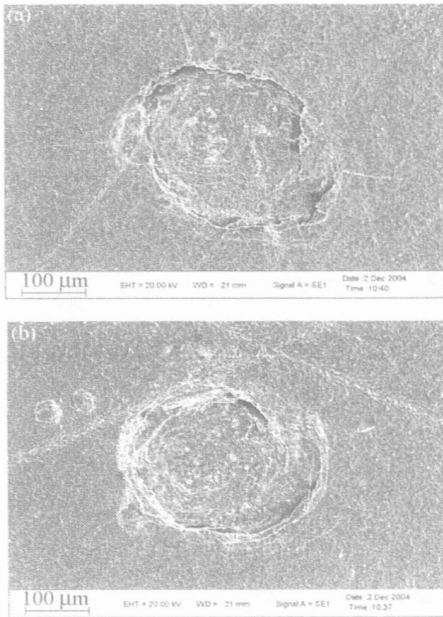


图 5 金刚石涂层在 1500 N 载荷下的压痕形貌。(a) 实验 I 工艺下不含 Si 金刚石涂层;(b) 实验 II 的(b)工艺下含 Si 金刚石涂层

Fig.5 SEM of indentations under 1500 N on the diamond coatings: (a) the coating obtained under the deposition condition of Experiment I; (b) the coating obtained under the deposition condition of Experiment II (b)

3 结论

(1) 利用微波等离子体辅助化学气相沉积方法,以 H₂、CH₄ 和 D₄ 为沉积先驱物,探索一种在硬质合金基底上制备含 Si 元素金刚石涂层的新工艺。

(2) 当改变沉积过程中 D₄ 的流量时,随着 D₄ 流量的增加,涂层的形貌主要是典型的金刚石相;当 D₄ 的流量大于 2.0 cm³·min⁻¹时,金刚石相就不存在,取而代之的是胞状组织。

(3) 当改变形核期 D₄ 的流量时,同时将生长期的 D₄ 流量设定为 1.0 cm³·min⁻¹时,流量较低时金刚石涂层的形貌主要是典型的金刚石相;随着 D₄ 的流量增加,尤其是 D₄ 的流量大于 4.0 cm³·min⁻¹时,金刚石形貌就由典型的三角形、片状变为菜花状,形貌在逐渐恶化,并且 Si 元素在涂层中的含量也未得到明显地提高。

(4) 以 H₂、CH₄ 和 D₄ 为沉积先驱物,沉积所获得的含 Si 金刚石涂层较以 H₂ 和 CH₄ 为沉积先驱物所获得的金刚石涂层具有相对较高的对硬质合金基底的附着力。

参 考 文 献

- [1] Fan W D, Chen X, Jagandham K, et al. Diamond-ceramic composite tool coatings. *J Mater Res*, 1994, 9(11): 2850
- [2] Soderberg S, Westergren K, Reineck I, et al. Properties and performance of diamond coated ceramic cutting tools. *Mater Sci Monographs*, 1991, 73(1): 43
- [3] Kupp E R, Drawl W R, Spear K E. Interlayers for diamond-coated cutting tools. *Surf Coat Technol*, 1994, 68/69 (1/3): 378
- [4] Mahmoud A T, William F S, Malshe P, et al. The state-of-the-art in adhesion of CVD diamond to carbide cutting inserts. *Adhes Aspects Thin Films*, 2001, 1(1): 79
- [5] Endler I, Leonhardt A. Interlayers for diamond deposition on tool materials. *Diamond Relat Mater*, 1996, 5(3/5): 299
- [6] Lin C R, Kuo C T. Improvement in adhesion of diamond films on cemented WC substrate with Ti-Si interlayers. *Diamond Relat Mater*, 1998, 7(11/12): 1628
- [7] Hauber R, Lux B. On the formation of diamond coatings on WC/Co hard metal tools. *Int J Refract Met Hard Mater*, 1996, 14 (1/3): 111
- [8] 赵中琴,唐伟忠,苗晋崎,等.含金刚石的复相过渡层及 Al₂O₃ 基体上金刚石薄膜的附着力. *金刚石与磨料磨具工程*, 2004, 1: 37
- [9] Wada N, Solin S A. Raman efficiency measurements of graphite. *Physics*, 1981, 105B(3): 353
- [10] Knight D S, White W B. Analysis of diamond film using Raman method. *J Mater Resource*, 1989, 124(4): 385

A credit risk evaluation model for telecom clients based on query-by-committee method of active learning

ZHAO Yue^{1,2)}, MU Zhichun¹⁾, DONG Jie¹⁾, FU Dongmei¹⁾, HE Wei²⁾

1) Information Engineering School, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2) Mathematics and Computer Science School, Central University for Nationality, Beijing 100081, China

ABSTRACT Evaluating telecom clients' credit risk rate is classifying their credit risk level. An approach based on active learning was proposed for solving the insufficient labeled data problem in building a credit risk rate classifier. The new QBC (query-by-committee, QBC) method of active learning was presented to improve the classifier's accuracy. By applying the actual telecom clients data in the experiment, the results show that the model built by the new algorithm with less labeled training data can reach the same accuracy as passive learning. This can reduce annotation cost for credit evaluation experts.

KEY WORDS telecom clients; credit rating; active learning; vote; Kullback-Leibler divergence

(上接第 385 页)

Anisotropic effect of equiaxed dendritic growth in a undercooled molten metal

SHAN Hongbin, WANG Jianguo, HUI Xidong

The State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

ABSTRACT Based on the Karma-Rappel phase field model, the equiaxed dendritic growth and change in temperature field in a pure molten metal were numerically simulated at an initial dimensionless supercooling of 0.45. Morphological evolution of dendrites at various anisotropic coefficients was investigated. The result shows that anisotropic coefficient significantly affects the dendrite morphology. During dendritic growth, obvious necking phenomenon appears as the anisotropic coefficient is 0.05. The preferred growth direction of dendrites is always kept consistent with that of the highest temperature gradient.

KEY WORDS molten metal; dendritic growth; anisotropy; phase field; numerical simulation

(上接第 412 页)

Research on the process of diamond coatings containing Si

LIU Sutian, LIU Wei, HEI Lifu, TANG Weizhong, LV Fanxiu

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

ABSTRACT A new process of diamond coatings was explored with H₂, CH₄ and D₄ as precursors by using microwave plasma chemical vapor deposition technique. The diamond coating containing Si element was deposited on a cemented carbide substrate. This process was attempted to enhance the adhesion of the diamond coating to the substrate. The results reveal that when the flow of D₄ is larger than that of CH₄ the cellular structure is obtained, and the diamond coating with good quality and good adhesion is deposited with a little Si in it only when the flow of D₄ is equivalent to that of CH₄.

KEY WORDS diamond coatings; microwave plasma chemical vapor deposition (MPCVD); octamethylcyclotetrasiloxane; cemented carbide; adhesion