

高性能 CVD 金刚石薄膜涂层刀具 的制备和试验研究*

孙方宏 陈 明

(上海交通大学机械工程学院 上海 200030)

张志明 沈荷生

(上海交通大学)

摘要: 采用电子增强热丝 EACVD 法, 以 WC-Co 硬质合金刀具为衬底制备金刚石涂层刀具, 研究了提高涂层附着力的衬底预处理新方法, 探讨了抑制 Co 催石墨化作用的有效措施, 提出了改善金刚石薄膜表面粗糙度 CVD 后处理新工艺。研究表明, 采用了 Ar-H₂ 微波等离子体刻蚀脱碳预处理方法对于提高金刚石薄膜涂层的附着力有明显效果, 添加适量粘结促进剂, 可有效地抑制 CVD 沉积过程中钴向表层扩散引起的催石墨化作用。采用分步沉积新工艺是减小金刚石薄膜表面粗糙度的有效方法。所制备的高附着力和低粗糙度的金刚石薄膜涂层刀具切削性能明显改善, 对实现高效高精度切削加工具有十分重要的意义。

关键词: 金刚石薄膜 附着力 表面粗糙度 切削性能
中图分类号: TG74

0 前言

金刚石因具有极高的硬度、高导热性、低摩擦系数和低热膨胀系数等优异性能已成为理想的刀具材料。CVD 金刚石薄膜涂层刀具是在刀具基体上直接沉积金刚石薄膜, 因而适用于制造复杂形状的刀具。与其他金刚石刀具相比, 该种刀具制造设备投资小, 性能价格比高, 极富市场竞争力, 因而可成为高效高精度切削加工有色金属及其合金、复合材料和硬脆非金属材料的最理想的新一代刀具材料^[1]。

在实际应用中, 金刚石薄膜与刀具基体之间结合强度低是导致刀具非正常失效的主要因素, 并成为金刚石薄膜涂层刀具实现产业化的主要障碍。特别对于 WC-Co 硬质合金刀具基体, 由于 Co 的催石墨化作用以及硬质合金与金刚石薄膜热膨胀系数差异, 一般情况下很难在未经处理的刀具衬底上沉积出高质量的金金刚石薄膜。通常采用稀盐酸(硝酸)化学侵蚀, 金刚石粉末研磨预处理。在此基础上, 大量试验研究又相继开发出了等离子弧刻蚀、准分子激光辐射、化学反应替代(用铜盐置换 Co)预处理(采用无 Co

或以 Ni 代 Co、掺 B 的硬质合金)以及施加中间过渡层(涂覆 Ti、AlN、SiC、非晶硅、硼、TiB₂ 等单层膜或 B/TiB/B、Mo/Ag/Ni 等多层膜)等预处理新技术^[2-6], 用来消除钴粘结相的不利影响, 提高金刚石薄膜的成核密度, 改善薄膜与衬底之间的附着力。由此可见衬底表面的预处理方法已成为提高沉积金刚石薄膜附着力的关键因素。

在保证金刚石薄膜与刀具衬底之间的附着力前提下, 金刚石薄膜刀具表面摩擦因数就成为影响其性能的关键因素。金刚石薄膜表面粗糙度的增大, 必将导致刀具摩擦磨损加剧, 刀具使用寿命和切削性能下降, 影响加工精度和表面质量。抛光是降低金刚石薄膜刀具表面粗糙度值、减少摩擦和刀具磨损的有效方法。但对于高硬度、高耐磨性的金刚石薄膜而言, 进行抛光难度很大, 工艺设备复杂。目前采用的各种抛光工艺如机械研磨、激光、离子束以及热化学作用等方法^[7,8], 适用范围有限, 抛光效果有待提高, 而且有可能反过来影响金刚石薄膜与刀具衬底之间的附着力。特别对于麻花钻、丝锥及带断屑槽刀片等复杂形状金刚石薄膜涂层刀具而言, 抛光问题已成为此类刀具推广应用的障碍。

CVD 金刚石薄膜涂层刀具的性能与其制备条件密切相关, 以 WC-Co 硬质合金刀具为衬底, 从产业化角度^[9,10], 研究了提高涂层附着力的 Ar-H₂ 微波等离子体刻蚀的衬底预处理新方法。探讨了 CVD 沉积过

* 国家 863 计划新材料领域纳米专项基金(2002AA302613)和国家自然科学基金(50005013)资助项目。20011008 收到初稿, 20021101 收到修改稿

程中抑制 Co 催化石墨化作用的有效措施,提出了改善金刚石薄膜表面粗糙度 CVD 后处理新工艺,制备出既能满足金刚石薄膜附着力要求,又能相应减小薄膜表面粗糙度的性能优越金刚石薄膜涂层刀具。这对于改善 CVD 金刚石薄膜涂层刀具的切削性能和实现高精度高精度切削加工具有十分重要的意义。

1 试验方法

刀具衬底材料为 WC-Co6% 硬质合金 YG6,用稀盐酸浸泡,并滴加少量的腐蚀促进剂,以去除表层的钴,再用金刚石研磨膏研磨衬底表面。随后在微波 CVD 设备中对衬底表面进行等离子刻蚀脱碳处理,微波功率 200 W,刻蚀时间 15 min,最后用含金刚石粉末的乙醇悬浮液超声处理后置入反应室。成膜设备为电子增强的热丝 CVD 装置(EACVD),反应气体采用丙酮和氢气,丙酮的体积比为 1%~3%,反应压力为 2~8 kPa,热灯丝为钨丝,温度约为 2 200 °C,偏流为 0.1~0.3 A/cm²,衬底表面温度为 700~850 °C,灯丝与衬底距离 5 mm,沉积时间 5 h,涂层厚度 15~25 μm。

微波等离子刻蚀处理后的衬底用 3° X 射线掠衍射进行表面物相分析。用扫描电子显微镜(S-2150)检测金刚石膜表面形貌。涂层附着力采用表面洛氏硬度计(120°圆锥形金刚石压头,载荷 150~1 500 N)测量。用 Dektak II 表面台阶仪测量金刚石膜表面粗糙度,扫描速度 50 μm/s,扫描距离 600 μm。为强化试验条件,工件采用难加工的 SiC_p/Al 复合材料,以加速试验进程。切削试验采用金刚石涂层刀片(正三角形,前角 10°,后角 5°,刀尖圆角半径 1 mm),工件材料为 SiC 颗粒增强铝基复合材料(体积分数 φ = 15% 的 SiC, 14 μm),切削速度 150 m/min,进给量 0.08 mm/r,切深 0.05 mm。用工具显微镜测量刀具后刀面磨损,Talysurf6 表面粗糙度测量仪测量切削工件表面粗糙度。

2 试验结果与分析

2.1 微波 Ar-H₂ 等离子体刻蚀脱碳预处理

图 1 表示不同预处理工艺条件下,WC-Co 硬质合金衬底表面的 3° X 射线掠衍射谱,由图 1a 可见,酸洗研磨后未经微波的衬底表面在衍射角 30°~60° 范围内只出现了 WC 的衍射峰,此时衬底表面的颜色较深。图 1b 表示衬底经微波氢等离子刻蚀脱碳处理后,除了 WC 的衍射峰外,还出现了 W 的衍射峰,表明氢气刻蚀脱碳使衬底表面的 WC 还

原 W。而如图 1c 所示,在相同的微波功率和刻蚀脱碳时间条件下,采用微波 Ar-H₂ 等离子刻蚀处理,衬底表面 W 峰显著增强,而 WC 相强度相对减弱,表明 WC 脱碳还原效果更加明显,此时衬底表面的颜色发白较浅。由此可见,在微波等离子体脱碳刻蚀过程中,在较高的衬底表面温度下,活性氢离子对衬底表面的轰击刻蚀,碳与氢发生反应形成易挥发性物质,使衬底表面的 WC 相不断被分解脱碳还原成 W,而在 Ar-H₂ 等离子体射流共同刻蚀作用下,微波等离子刻蚀脱碳处理的效果更加显著。

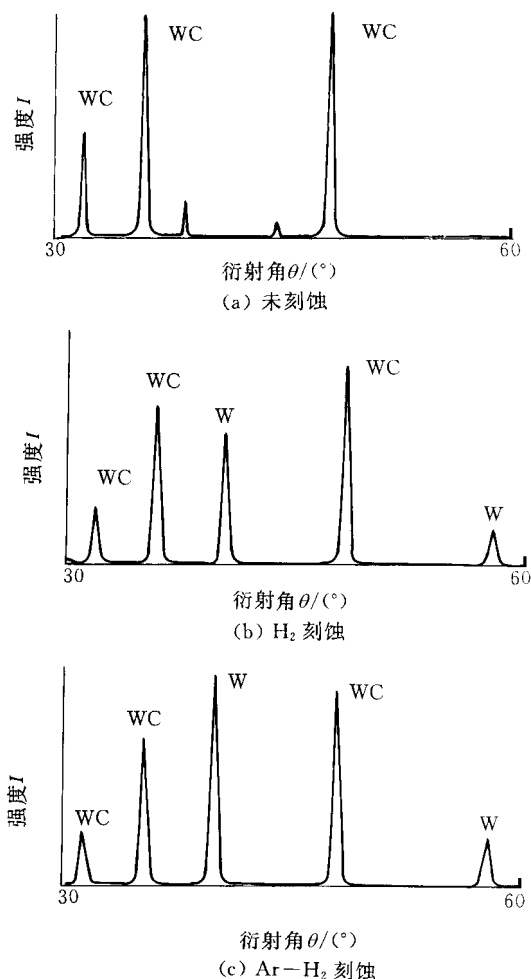
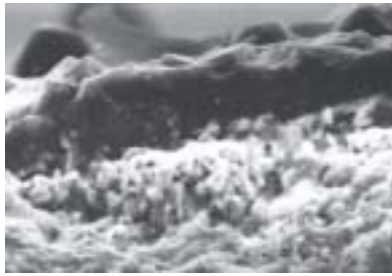


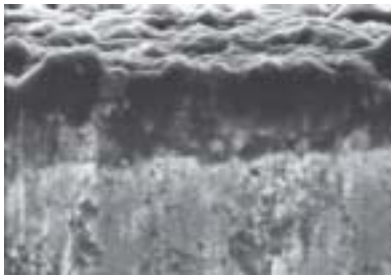
图 1 不同预处理后衬底表面 XRD 图

图 2 为金刚石涂层和硬质合金刀具衬底结合层的横截面的 SEM 电镜图,由图 2a 可得,在未经脱碳还原处理衬底与金刚石膜层之间,基体内组织疏松,而且缺陷较多,金刚石膜与衬底表面的结合不致密,膜的附着力差。而在经脱碳还原处理衬底后,如图 2 b、c 所示,衬底表面 WC 晶

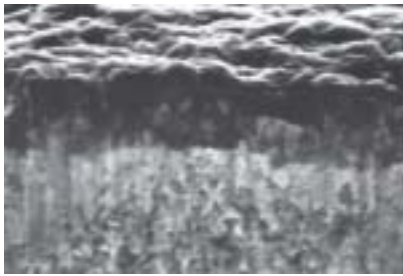
粒与金刚石膜接触面相互镶嵌形成致密的结合。这是由于在金刚石薄膜沉积的初期，衬底 WC 颗粒分解变成的 W 又再次碳化，产生化学键合形成新的 WC 晶粒。在金刚石和衬底之间形成自然过渡层，既可有效的阻挡金刚石生长过程中深层钴向表面的扩散，又可使金刚石晶粒嵌入到 WC 晶界之中，增大了金刚石和衬底间的接触面积，使薄膜和衬底之间产生“钉扎效应”，从而提高金刚石薄膜与衬底之间的附着力。脱碳还原的效果越好，金刚石薄膜与衬底结合越致密，附着性能越好。



(a)



(b)



(c)

图 2 金刚石涂层和硬质合金刀具衬底结合层的横截面的 SEM 形貌 ×4 000

应用金刚石涂层刀片进行强化车削加工试验研究，检测刀具后刀面磨损量 δ (mm)，试验结果如图 3 所示。由图可见，金刚石涂层硬质合金刀具的磨损量远远小于未涂层硬质合金刀具。采用微波等离子刻蚀脱碳还原衬底预处理方法所制备的金刚石薄膜涂层刀具的磨损量又明显低于未经刻蚀处理的刀具磨损量，而采用 Ar-H₂ 刻蚀脱碳预处理制备的金刚石薄膜刀具切削性能优越，刀具磨损减小，刀具寿命明显提高。未脱碳处理制备的金刚石涂层刀具在切削 8 min 后，后刀面磨损已达 560 μm ，Ar-H₂ 刻蚀预处理制

备的涂层刀具在切削 15 min 后，后刀面磨损仅为 100 μm ，刀具使用寿命显著提高。

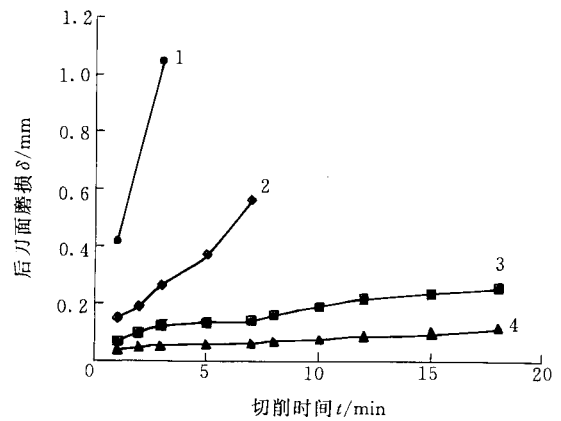


图 3 不同衬底预处理制备的涂层刀具后刀面磨损曲线
1. 未涂层 2. 未刻蚀 3. 氩等离子弧刻蚀 4. 氩-乙炔等离子弧刻蚀

2.2 添加粘结促进剂

虽然采用酸洗研磨等预处理方法能有效去除 WC-Co 硬质合金衬底表面的 Co，如图 1 所示。但在 CVD 沉积过程中，由于衬底温度较高(约 800 $^{\circ}\text{C}$)，金属 Co 可以从衬底内部向表面及涂层中热扩散，从而降低了涂层的质量和附着力。因此提出了在衬底表面添加适量的粘结促进剂来提高涂层附着力的新工艺，该促进剂在高温下挥发的气体容易先与钴先行反应生成稳定的化合物，既阻止了在高温下衬底内部的钴向表面的扩散，又抑制了钴的催化石墨化作用，从而有效地提高了涂层的附着力。

下表比较了 CVD 工艺中添加粘结促进剂对附着力的影响，三种 YG6 试样的衬底都经过盐酸处理，金刚石粉末研磨和超声清洗，涂层厚度均约 15 μm ，采用压痕法对试样涂层的附着力进行了测定，可以看出，添加适量的粘结促进剂可以大幅度提高涂层的附着力。

表 添加粘结促进剂对附着力的影响

试样号	CVD 工艺	涂层破碎时的极限负荷/N
1	直接在试样表面添加适量粘结促进剂	1 500
2	在试样周围基台上添加粘结促进剂	1 200
3	不添加粘结促进剂	600

图 4 为相同载荷 1 500 N 压头作用下试样 1、3 金刚石薄膜压痕后 SEM 形貌。由图可见，试样 3 衬底上沉积的金刚石薄膜在压头作用下已使压痕及周围薄膜大量破碎(图 4a)，而对试样 1 衬底上沉积的金刚石薄膜(图 4b)周边无开裂与脱落现象，表明薄膜涂层附着力良好。有时为了防止粘结促进剂中的微量杂

质对衬底表面的玷污而影响金刚石薄膜的纯度与质量,也可在试样周围基台上添加粘结促进剂。

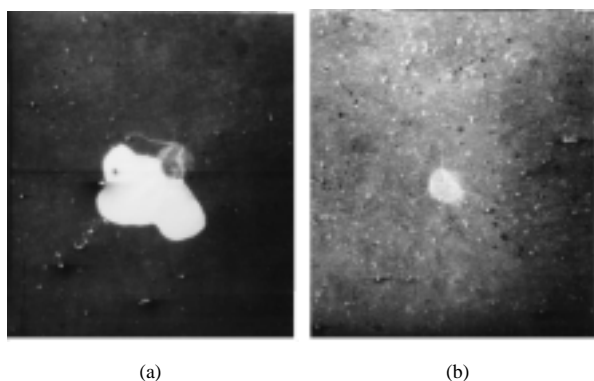
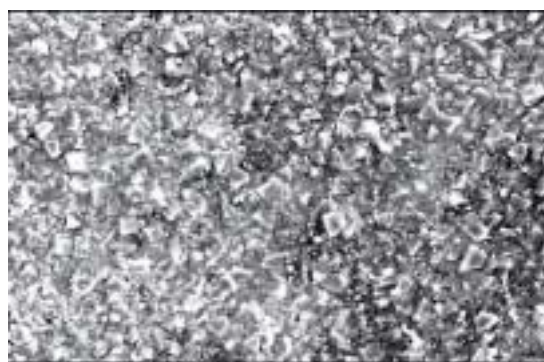


图 4 粘结促进剂对金刚石薄膜压痕形貌的影响 $\times 50$

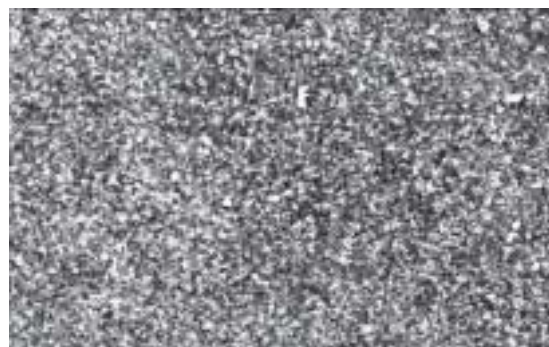
2.3 改善金刚石薄膜涂层刀具性能的 CVD 后处理新工艺

对于热丝 CVD 沉积的金刚石薄膜,沉积工艺条件(如碳源浓度、反应压力等参数)对金刚石薄膜的质量和形貌、薄膜与衬底间的附着力以及薄膜表面的粗糙度有显著影响。晶粒粗壮、晶形发育良好并以 $\langle 111 \rangle$ 和 $\langle 100 \rangle$ 方向为主的常规金刚石膜虽具有很好的附着强度,但表面较粗糙;而晶粒细小、结晶性较差的金刚石多晶膜则表面较光滑。因此,试验提出了降低金刚石薄膜表面粗糙度的 CVD 后处理新工艺,即通过控制 CVD 涂层工艺参数,在沉积初期和中期生长一层 $10\sim 15\ \mu\text{m}$ 厚的常规金刚石薄膜,而在后期继续原位沉积一层约 $5\ \mu\text{m}$ 厚的表面光滑金刚石薄膜。这不仅可以减小金刚石薄膜表面粗糙度,又可保证金刚石薄膜的附着力和刀具的切削性能。

图 5 为不同工艺条件下沉积的刀片试件金刚石薄膜表面形貌,工艺①:正常工艺为沉积时间 5 h,丙酮浓度 1%,反应压力 5.32 kPa;工艺②:在 1% 丙酮浓度、反应压力 5.32 kPa 条件下沉积 3 h,后期碳源浓度升高到 2%,反应压力降低到 1.33 kPa 再沉积 1 h,其他工艺条件同正常工艺。由图可见,采用正常工艺沉积的金刚石薄膜,颗粒连续致密,晶形清晰,并以三角形的 $\langle 111 \rangle$ 面为主。采用后期同时降压和提高碳源浓度的后处理新工艺,金刚石薄膜晶粒很细,晶形不清晰,结晶性已较差,表面形貌也转变成不规则形状金刚石晶粒生长形态。可见,采用合适的 CVD 复合涂层新工艺,初期以适当增加成核密度为主,中期以生长结晶良好的 $\langle 111 \rangle$ 取向金刚石薄膜为主,而后期转为生长结晶度稍差的晶粒细小的金刚石膜,可使表面平坦化,金刚石薄膜表面粗糙度明显降低。



(a) $R_a\ 0.396\ 2\ \mu\text{m}$



(b) $R_a\ 0.160\ 1\ \mu\text{m}$

图 5 不同的工艺沉积的金刚石薄膜表面形貌 $\times 800$

造成上述变化的主要原因可以解释为:当碳源(丙酮)浓度增加时,势必会降低氢浓度,大量吸附到衬底表面的碳氢基团。由于没有足够多的 H 原子对其刻蚀,造成非金刚石相碳成分的增加。金刚石薄膜中这些成分的增加会逐渐改变其三角形 $\langle 111 \rangle$ 面结构的晶粒形貌,向球形晶粒结构转变。这时由于金刚石按 sp^3 键合生长过程容易形成缺陷,再加上反应气体压力降低时, H、OH、 CH_3 、 C_2H_2 等活性粒子的自由行程较长,具有较大的能量,促进二次成核的不断发生,因此晶粒很细,薄膜表面平坦光滑。

应用金刚石涂层刀片进行车削加工试验研究,检测刀具后刀面磨损量,试验结果如图 6 所示。由图 6 可见,采用后期金刚石薄膜平坦化工艺,既可降低金刚石薄膜表面粗糙度,使刀具表面摩擦因数减小,又可保证涂层的质量和附着力,切削性能优越,刀具磨损减小,刀具寿命明显提高。图 7 为用不同工艺条件下沉积的涂层刀具切削试件得到的表面粗糙度 R_a 的对比,根据涂层刀具的后刀面磨损试验曲线,分别对应于刀具不同磨损阶段的某个切削时间,测量此刻工件表面粗糙度。由图 7 可得,采用分步沉积所制备的涂层刀具,由于刀具表面粗糙度降低、摩擦因数减小,被切削试件表面粗糙度下降。

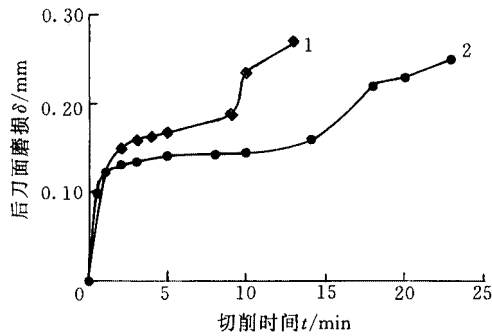


图6 不同工艺涂层刀具后刀面磨损曲线对比

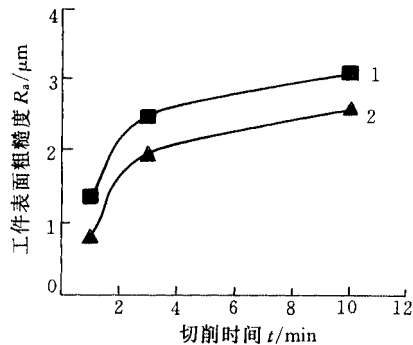


图7 不同工艺涂层刀具切削试件表面粗糙度对比

4 结论

(1) 金刚石薄膜与刀具衬底之间的附着力和金刚石薄膜的表面粗糙度直接影响金刚石涂层刀具使用寿命和切削性能。试验以氢气和丙酮为原料,采用电子增强热丝 CVD 法,以 WC-Co 硬质合金刀具为衬底,研究了在硬质合金基体上沉积高结合强度、低粗糙度金刚石薄膜的新工艺,制备出高性能的 CVD 金刚石薄膜涂层刀具。

(2) 采用 Ar-H₂ 微波等离子体刻蚀脱碳衬底预处理的新方法。WC 脱碳还原成 W 的效果更明显,经 Ar-H₂ 等离子体刻蚀脱碳衬底,在 CVD 沉积过程形成的致密的 WC 自然过渡层,对于金刚石薄膜与衬底之间的结合强度的显著提高起到重要作用。通过对难加工材料实际强化切削试验,表明 Ar-H₂ 微波等离子体刻蚀脱碳处理是改善金刚石薄膜涂层刀具切削性能的有效方法,刀具使用寿命显著提高。

(3) 在反应气体中添加适量的粘结促进剂,可在 CVD 沉积过程中动态地抑制在高温下衬底内部的钴向表面的扩散,从而控制钴的催化石墨化作用。这是提高金刚石薄膜附着力的有效方法。

(4) 碳源浓度和反应压力是影响金刚石薄膜表面粗糙度的关键因素。在 CVD 沉积后期采用同时升高碳源浓度和降低反应压力而使金刚石薄膜平坦化的新工艺是减小金刚石薄膜表面粗糙度的有效方

法,对于提高金刚石薄膜涂层刀具使用寿命和改善切削性能有显著效果。

参 考 文 献

- 1 Inspektor A, Oles E J, Bauer C E. Theory and practice in diamond coated metal-cutting tools. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 1997, 15(1): 49~56
- 2 Kosuke Saijo, Masaru Yagi, Kunio Shibuki, et al. The improvement of the adhesion strength of diamond films. *Surface and Coatings Technology*, 1990, 43~44(1): 30~40
- 3 Nesladek M, Vandierendonck K, Quaeysaegens C, et al. Adhesion of diamond coatings on cemented carbides. *Thin Solid Films*, 1995, 270(2): 184~188
- 4 Chii Ruey Lin, Cheng Tzuo Kuo, Ruey Ming Chang. Improvement in adhesion of diamond films on cemented WC substrate with Ti-Si interlayers. *Diamond and Related Materials*, 1998, 7(12): 1 628~1 632
- 5 Silva S, Mammana V P, Salvadori M C, et al. WC-Co cutting tool inserts with diamond coatings. *Diamond and Related Materials*, 1999, 8(11): 1 913~1 918
- 6 Nita Dilawar, Rahul Kapil, Brahamprakash, et al. Adhesion enhancement of diamond coatings on WC tools by high energy ion irradiation. *Thin Solid Films*, 1998, 323(2): 163~169
- 7 Taher M A, Schmidt W F, Brown W D, et al. Effect of methane concentration on mechanical properties of HFCVD diamond-coated cemented carbide tool inserts. *Surface and Coating Technology*, 1996, 86~87(4): 686~691
- 8 Curtis E Johnson. Chemical polishing of diamond. *Surface and Coating Technology*, 1994, 68~69(3): 374~377
- 9 Zhang Z M, Shen H S, Sun F H, et al. Fabrication and application of CVD diamond-coated drawing die. *Diamond and Related Materials*, 2001, 10(1): 33~38
- 10 Zhang Z M, He X C, Shen H S, et al. Pretreatment for diamond coatings on free shape WC-Co tools. *Diamond and Related Materials*, 2000, 9(10): 1 749~1 752

STUDIES ON FABRICATION AND TEST OF HIGH QUALITY CVD DIAMOND-COATED THIN FILM TOOLS

Sun Fanghong Chen Ming Zhang Zhiming
Shen Hesheng
(Shanghai Jiaotong University)

Abstract: Diamond coated tools are fabricated using WC-Co

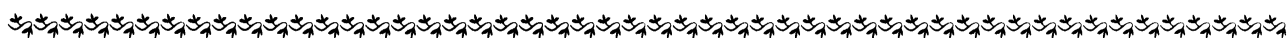
cemented carbide inserts as substrates by the electronically aided hot filament chemical vapor deposition(EACVD).The new substrate pretreatment methods are investigated to enhance the adhesion of diamond films. An efficient measure is presented to inhibit the catalytic effect of cobalt. The new CVD processes are proposed to improve the surface roughness of diamond thin films. The research results show that the pretreatment using Ar-H₂ etching decarburization by microwave plasma is an effective method to enhance adhesive strength. An adequate amount of additive can effectively prevent the overflow of Co from inner to surface of the substrate and avoid the catalytic effect of Co during CVD. The smooth diamond film with low surface roughness can be deposited by increasing the carbon

source concentration and reducing the reactive pressure at the later stage of CVD process. Owing to the fabrication and application of diamond thin films with the low surface roughness and high adhesion strength, it is of great significance for improvement of the cutting performance of diamond-coated tools and development of high efficiency and precision cutting technology.

Key words: Diamond thin films Adhesive strength

Surface roughness Cutting performance

作者简介: 孙方宏, 男, 1966 年出生, 工学博士, 副教授。主要研究方向为薄膜材料科学、切削磨削加工学等, 先后参加完成多项国家级科研项目, 发表论文 40 余篇。



机械工业出版社 精品图书介绍

* 《机械设计手册(软件版)》R2.0 版 对《机械设计手册(软件版)》R1.0 进行了升级, 增加了液压、减速器、搬运件、操作件、常用低压电器等方面的数据资料; 所有标准、规范及资料都以国家最新颁布的国标、部标及行业标准为蓝本进行了更新、补充; 增加了二维及三维标准件图库; 对典型零件设计计算程序进行了完善; 研制了工程计算器, 能便捷地进行机械设计中的常用计算。

定价: 580 元

* 《机械加工工艺手册(软件版)》R1.0 版 分为两部分: 第一部分(上篇)是数据查询模块, 提供在工艺设计过程中可能需要查询的工艺数据资料, 包括金属切削原理、材料及热处理、毛坯及余量、机械加工质量、机械加工工艺规程制定、车削、铣削、钻削、镗削、拉削、磨削、精密加工及超精密加工、特种加工、螺纹加工、齿轮加工、花键加工、难加工材料的切削加工、柔性自动化加工等, 是目前国内机械加工工艺方面数据较为齐全的资料库软件; 第二部分(下篇)为用户提供一个实用的计算机辅助工艺设计系统, 该系统是一个经过企业实际生产检验而不断完善的实用、高效系统, 在《机械加工工艺手册(软件版)》上只附有交互式 CAPP 系统, 对变异型 CAPP 系统有兴趣者可与机械工业出版社电子出版物编辑室联系。

定价: 680 元

《机械设计手册(软件版)》R2.0 版和《机械加工工艺手册(软件版)》R1.0 版一起, 在机电产品设计、制造过程中配合 CAX 软件的使用, 使人们从以书本形式查询各种规范、标准以及其他数据资料转变为利用软件联机查询, 不仅提高了效率, 而且能及时地得到资料更新(不定期在网站上提供软件更新数据包供用户下载), 并与其他通用数据源的建设形成支持制造业信息化工程基础集成支撑环境之一。本手册可供机械设计人员及大专院校有关专业师生使用。

* 《机械加工工艺师手册》 由中国科学院和工程院院士杨叔子教授主编, 汇集了机械制造技术各个方面的主要内容, 具体包括机械加工工艺基础、金属切削机床、机床夹具与刀具、切削加工、特种加工、加工过程自动化、检测与装配等。全手册共 8 篇 60 章。

本手册的特点是以工艺数据为基础, 以工艺方法为主线, 二者紧密结合; 既论述大批量生产中加工和装配的质量、效率及成本问题, 也介绍多品种、小批量生产的工艺特点, 强调生产的柔性化、集成化和可快速重组的观念; 简明、实用, 注意反映现代制造技术的新进展; 采用最新国家标准。

定价: 158 元

购书款汇至: 北京百万庄大街 22 号《机械工程学报》编辑部(100037)

附言中注明所购书名和册数, 免邮寄费。