

# 金刚石薄膜涂层硬质合金刀具的界面表征\*

匡同春 \*\* 刘正义

(华南理工大学机电系 广州 510641)

代明江 周克崧 王德政

(广州有色金属研究院 广州 510651)

## 摘 要

采用 SEM 对金刚石薄膜涂层硬质合金刀具的金刚石薄膜表面、背面及金刚石薄膜剥落后的硬质合金刀片表面的典型形貌进行了观察, 并采用 TEM 对金刚石薄膜 / 硬质合金刀片横截面的微观组织进行了研究, 还采用 FT-Raman 光谱法对金刚石薄膜表面及金刚石薄膜剥落后的硬质合金刀片表面的微观结构进行了表征. 结果表明: 经适当的化学侵蚀脱钴和等离子体刻蚀脱碳预处理后, 金刚石薄膜涂层硬质合金刀具的界面通常存在薄的 (数十 nm) 石墨碳层, 局部区域见到金刚石粒子直接生长在 WC 颗粒上. 金刚石膜 / 基横截面的典型组织层次为: 金刚石薄膜 / 薄的石墨碳层 / 细小的 WC 层 / 残留的脱碳层 ( $\eta$  相 + W 相) / 原始的硬质合金基体.

关 键 词 金刚石薄膜, 硬质合金, 界面, 横截面形貌

分 类 号 O 484

## 1 引言

众所周知, CVD 金刚石具有硬度高、耐磨损、摩擦系数小、导热性好、热膨胀系数低、化学惰性等优异特性, 它是制造加工有色金属和非金属材料刀具的理想材料. CVD 金刚石薄膜涂层刀具, 被认为是能最早实现 CVD 金刚石工业化应用的领域之一, 引起了世界各工具制造商的极大重视, 已在硬质合金刀具基体上成功地合成出金刚石薄膜 ( $< 20\mu\text{m}$ )<sup>[1~6]</sup>. 目前, 限制 CVD 金刚石薄膜涂层硬质合金刀具产品的大规模工业化应用的主要原因, 是金刚石薄膜与硬质合金基体之间的粘附性能较差, 如何提高金刚石膜 / 基粘附性能, 确保 CVD 金刚石优异性能的发挥和涂层刀具的使用寿命 (耐用度) 和加工性能, 已成为材料科学工作者迫切需要解决的问题. 膜 / 基界面状态直接影响膜 / 基粘附性能, 而界面状态的研究一直是薄膜涂层技术领域极为重要的研究课题, 由于膜 / 基界面现象十分复杂, 目前对界面的认识程度还难以满足准确控制界面的状态、提高膜 / 基粘附性能的要求. 常见的界面结合类型包括<sup>[7]</sup>: 机械结合、静电作用结合、化学结合、界面扩散结合、界面化学反应生成新相结合. 本文主要采用 SEM、TEM、FT-Raman 光谱等测试手段重点对金刚石薄膜涂层硬质合金刀具的界面状态进行初步表征.

\* 1997-09-01 收到初稿, 1997-11-05 收到修改稿

广东省科委基金项目 (950263)、广东省高教厅基金项目 (960004) 联合资助

\*\* 现通讯地址: 广东工业大学实验研究中心, 广州, 510090

## 2 实验方法

采用直流等离子体射流 CVD 法合成金刚石薄膜,该方法具有沉积速率高( $>1\text{mm/h}$ )<sup>[8]</sup>、沉积面积大、成膜质量好等优点<sup>[5]</sup>,是最有可能和最早投入大规模工业化生产的沉积方法之一。选用市售的 YG8 硬质合金(WC+8wt%Co)刀片作基体,预处理工艺为:经 260# 金刚石磨盘磨光后,再进行室温化学酸蚀( $\text{HNO}_3\text{:H}_2\text{O}=1\text{:}3$ )脱钴处理 15min,丙酮溶液中超声波清洗 10min;沉积初期经  $\text{Ar-H}_2$  等离子体原位刻蚀脱碳 2min,沉积工艺参数分别为:  $\text{Ar}$  6SLM、 $\text{CH}_4$  1.0~2.0vol%、电流 150~160A、电压 60~70V、沉积气压 8~9kPa、基体温度 950~1000°C、沉积时间 40min。

金刚石薄膜涂层硬质合金刀具横截面的金相样品制备方法为:先经 260# → 600# → 1200# 金刚石磨盘研磨,再经  $\text{W}_{2.5}$  高效金相抛光剂抛光。金刚石薄膜涂层硬质合金刀具横截面微观组织观察的 TEM 样品制备方法为:将两块样品(厚度约 1.2mm,宽 2.4mm)的金刚石膜面与膜面用环氧胶对粘好,经金刚石超薄砂轮片切割成截面尺寸近似为  $2.4\times 2.4\text{mm}$  的长条,塞入内径为  $\phi 3.0\text{mm}$  的紫铜管中,并用快干环氧胶填充空隙,固化后再经金刚石超薄砂轮片慢速切割成 0.2mm 的薄片,机械减薄至 20~30 $\mu\text{m}$ ,然后经 Gatan Model 600 离子减薄仪减薄至对电子束透明。金刚石膜/基横截面微观组织的 TEM 观察分别在 JEM-2000FX 分析电镜、JEM-1000HVEM 高压电镜上进行,加速电压分别为 200、1000kV;SEM 形貌观察在 XL30FEG 扫描电镜(配备 EDAX 能谱仪)上进行;EPMA 成份分析在 JCSA-733 电子探针仪上进行;显微硬度测量在 Micro-Duomat 4000 显微硬度仪上进行。傅里叶变换激光 Raman 光谱分析在 Bruker RFS100 拉曼仪上进行,激光波长 1.064 $\mu\text{m}$ ,激光功率 50mW,步长  $4\text{cm}^{-1}$ ,扫描范围 200~3000 $\text{cm}^{-1}$ ,扫描次数 500 次。

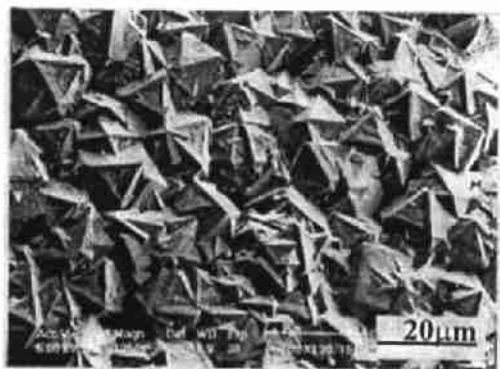


图 1 典型的金刚石薄膜涂层硬质合金刀具的表面形貌

Fig. 1 Typical surface morphology of a diamond thin film coated cemented carbide tool

## 3 结果与讨论

### 3.1 金刚石薄膜涂层硬质合金刀具的表面形貌观察

工艺参数优化试验结果表明<sup>[5]</sup>:在合适的沉积工艺条件下(甲烷浓度 1.0~2.0vol% 左右)得到的金刚石薄膜涂层硬质合金刀具的表面形貌见图 1,可见金刚石晶形完整、颗粒细小、膜面致密、二次形核数量少,金刚石晶体习性主要呈八面体 {111} 取向。当甲烷浓度增高( $>2.0\text{vol}\%$ )时,获得的金刚石膜颗粒尺寸变大,刻面数量减少,膜面疏松,粗糙度增大。当进一步增高甲烷浓度( $>3.0\text{vol}\%$ )时,金刚石颗粒呈“菜花状”的球形金刚石微晶聚集体,膜面更粗糙、疏松。

### 3.2 金刚石薄膜涂层硬质合金刀具横截面的宏观组织

典型的金刚石薄膜涂层硬质合金刀具横截面宏观组织的金相观察结果见图 2, 经新配的 20% KOH+20%  $K_3Fe(CN)_6$  水溶液浅侵蚀后反复观察证实: 基体最表层 WC 颗粒尺寸较原始基体的小, 基体次表层(含  $Co_6W_6C$  化合物相) 容易变成黑色。粗略可见存在以下层次: 金刚石薄膜厚度为 6~7 $\mu m$ ; 细小 WC 层(用“A”标示) 厚度约 10 $\mu m$ , 显微硬度测试结果为 1100HV<sub>0.05</sub>; 残留脱碳层(用“B”标示) 厚度约 30 $\mu m$ , 显微硬度测试结果为 230HV<sub>0.05</sub>(纯金属钨片的显微硬度为 220HV<sub>0.2</sub>); 原始硬质合金基体(用“S”标示) 的显微硬度为 1560HV<sub>0.05</sub>。各层次的厚度受沉积工艺参数、基本预处理工艺等因素的综合影响。基体表面各层次的 EPMA 成分测定结果分别为: 细小的 WC 表层平均成分为 11.50wt% C、0.29wt% Co、88.21wt% W; 残留的脱碳次表层平均成分为 2.82wt% C、0.30wt% Co、96.88wt% W; 硬质合金基体平均成分为 5.78wt% C、6.89wt% Co、87.32wt% W。EPMA 线扫描分析结果见图 3, 可见残留脱碳层内钨含量最高, 钨含量在细小的 WC 表层和残留的脱碳次表层内均较低, 从细小的 WC 表层的平均碳含量结果(WC 的理论含碳量 6.13wt%) 和  $CK\alpha$  扫描线在金刚石膜/基交界处的渐降趋势可间接推知: 金刚石薄膜/硬质合金基体之间的界面存在薄的富碳层。

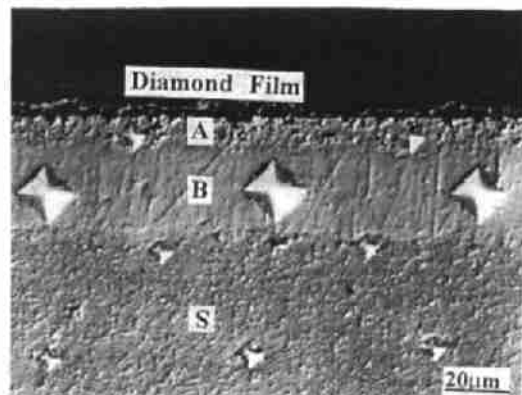


图 2 典型的金刚石薄膜涂层硬质合金刀具横截面的金相组织

Fig. 2 Typical cross-sectional metallograph of a diamond thin film coated cemented carbide tool (without etching)

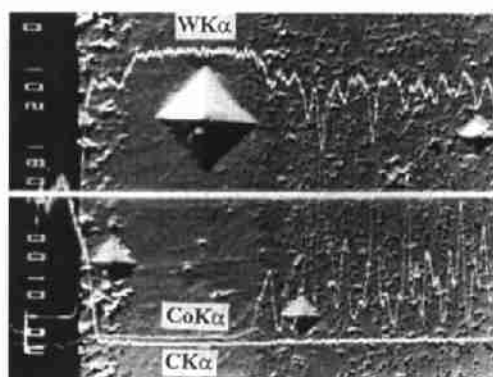


图 3 金刚石薄膜涂层硬质合金刀具横截面的 EPMA 成份分析结果

Fig. 3 EPMA compositional analysis results of a diamond thin film coated cemented carbide tool cross-section

金刚石薄膜涂层硬质刀具的横截面断口形貌见图 4, 可见硬质合金基体的表层、次表层颗粒显著细化, 且颗粒形状已变圆, 未见大的、多边形的颗粒, 该区较原始基体更加疏松。

### 3.3 金刚石薄膜背面、硬质合金基体表面的形貌观察

将已剥落掉的金刚石薄膜反过来在 SEM 下观察, 获得的金刚石薄膜背面形貌见图 5, 其上的白色块状物(颗粒) 经 EDAX 分析证实含 W、C, 可见金刚石薄膜背面残留有一定数量的 WC 颗粒和 WC 聚集体, 表现为基体表面局部小区域的内聚破坏。金刚石薄膜背面上, 金刚石柱状晶粒之间的显微空隙(孔洞) 数量较少, 金刚石薄膜较致密。

硬质合金基体表面沉积前经化学侵蚀脱钴处理, 脱钴深度达数十微米, 表面钴粘结相因

被化学腐蚀掉而留下凹沟、空隙, 多边形的 WC 颗粒明显外露, 表面十分疏松. 沉积初期因起弧至弧稳定阶段它将受到氩、氢等离子体射流的刻蚀脱碳作用 (约 2min), 表层的多边形

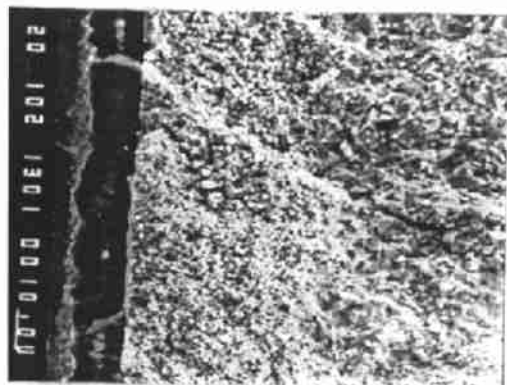


图 4 典型的金刚石薄膜涂层硬质合金刀具横截面的断口形貌

Fig. 4 Typical fractograph of a diamond thin film coated cemented carbide tool

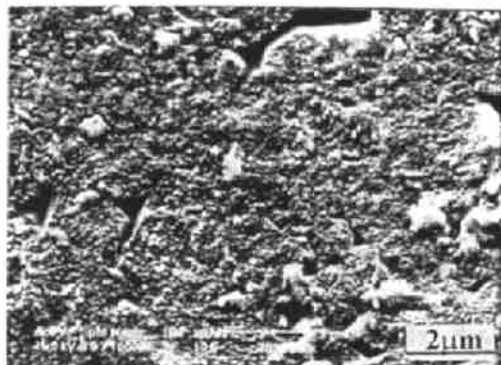


图 5 金刚石薄膜背面的典型形貌

Fig. 5 Typical morphology of diamond thin film backside



图 6 沉积金刚石薄膜后的硬质合金刀片表面形貌

Fig. 6 Surface morphology of the cemented carbide insert after deposited

WC 颗粒由于脱碳作用而转变成纯钨 (经 XRD 证实由 W、 $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$  等物相组成, 拟另文讨论), 并且发生再结晶 (纯钨的再结晶温度为  $1000\sim 1400^\circ\text{C}$ ) 细化, 因而其再次被碳化后形成了细小的 WC 组织<sup>[4]</sup>, 其多边形的形貌特征已不复存在, 取而代之的是细小的等轴晶状颗粒形貌, 表面显微粗糙更加明显. 将金刚石薄膜机械除去后, 基体表面的典型形貌见图 6, 可见其上仍残存少量的显微空隙, 未见明显的金刚石微粒残存.

### 3.4 金刚石薄膜涂层硬质合金刀具的 Raman 光谱分析结果

对同一金刚石薄膜涂层硬质合金刀具样品的金刚石薄膜表面、金刚石薄膜机械除去后的硬质合金刀片表面分别进行了傅里叶变换激光 Raman 光谱分析, 结果见图

7 谱线 (a)、(b). 谱线 (a) 中  $733.6\text{cm}^{-1}$  宽峰对应 C-H 的晶格振动,  $1339.7\text{cm}^{-1}$  谱峰是一个复合峰, 其对应的微分谱见图中的插图, 可见六个谱峰, 分别是:  $1132.8\text{cm}^{-1}$  (峰 1) 对应微晶金刚石或无序金刚石的散射峰;  $1150.1\text{cm}^{-1}$  (峰 2) 对应  $-(\text{CH}_2)_n-$  链状物的散射峰<sup>[5]</sup>;  $1215.0\text{cm}^{-1}$  (峰 3) 对应 C=O 晶格振动;  $1294.0\text{cm}^{-1}$  (峰 4) 对应与石墨 (微晶尺寸) 晶界有关的振动;  $1332.7\text{cm}^{-1}$  (峰 5) 对应一阶金刚石特征拉曼峰;  $1151.6\text{cm}^{-1}$  (峰 6) 对应非金刚石碳的拉曼峰. 谱线 (b) 中  $1288.7$ 、 $2567.2\text{cm}^{-1}$  谱峰对应与石墨 (微晶尺寸) 晶界有关的振动,

$1587.6\text{cm}^{-1}$  谱峰对应石墨碳的拉曼峰 (G 线),  $1604.0\text{cm}^{-1}$  谱峰对应未完全石墨化的芳环伸缩振动<sup>[10]</sup>。由于采用傅里叶变换技术的激光 Raman 光谱法具有: 高的光通量、多道接收、扫描速度快、高的信噪比、激光功率小等优点, 最适合于对红外透过率较低的表面几个~几十个原子层的微观结构分析。从谱线 (b) 中的各谱峰来看, 沉积过金刚石薄膜后的硬质合金刀片表面存在薄的石墨碳层, 即金刚石薄膜/硬质合金刀片之间的界面存在薄的石墨碳层。

### 3.5 金刚石薄膜涂层硬质合金刀具横截面的微观组织

在沉积金刚石薄膜的过程中, 当甲烷气体通入时, 沉积初期的  $\text{Ar-H}_2$  等离子体脱碳 (还原) 气氛被  $\text{Ar-H}_2\text{-CH}_4$  等离子体渗碳气氛所代替。由于硬合金基体最外表脱碳层, 在等离子体刻蚀脱碳过程中已发生了再结晶细化, 因而其再次被碳化后形成了细小的 WC 组织, 除了 WC 颗粒显著细化 (由原始基体 WC 颗粒平均粒径  $1.5\mu\text{m}$  变为  $0.5\mu\text{m}$ ) 外, 颗粒中位错密度等缺陷数量

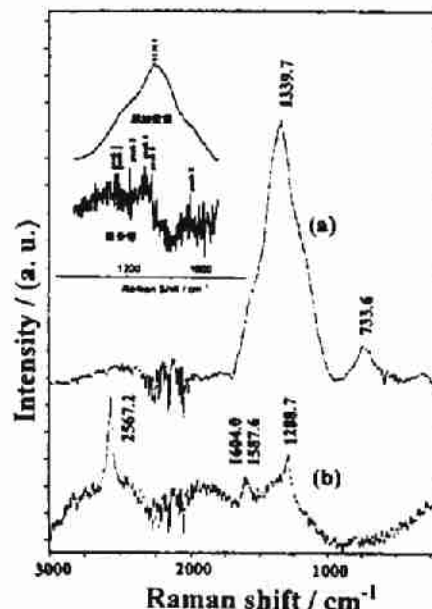


图 7 金刚石薄膜涂层硬质合金刀具的激光 Raman 光谱分析结果

Fig. 7 Analysis results of Raman spectra for (a) diamond thin film and (b) cemented carbide insert surface

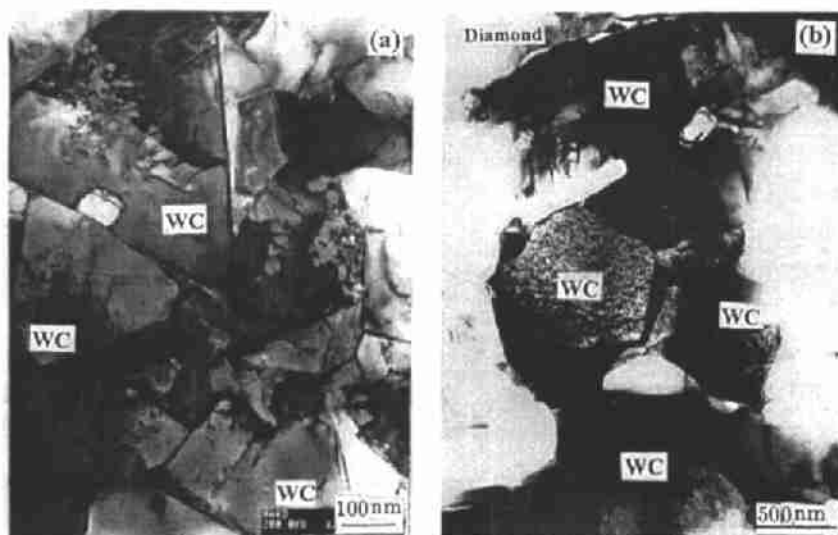


图 8 金刚石薄膜沉积前后的硬质合金基体的微观组织

Fig. 8 Microstructures of cemented carbide substrates before (a) and after (b) the deposition of diamond thin film



亦减少,并且颗粒已基本呈等轴晶形状,这已被近界面处的基体横截面组织的 TEM 观察所证实,见图 8(b),图 8(a) 为原始硬质合金基体的微观组织. 该层由于其细化的特点,形成了微观粗糙的基体表面,增大了基体表面与金刚石薄膜之间的接触面积,宏观的机械结合作用增强,使两者更牢固地粘附在一起,提高了金刚石膜 / 基粘附性能,另一方面,在金刚石形核过程中,硬质合金基体表面(甚至薄的表层)被吸附其上的碳原子的体扩散、表面扩散和迁移而致碳饱和,势必在基体表面上(甚至薄的表层内)形成石墨碳薄层<sup>[9]</sup>,这已被金刚石薄膜涂层硬质合金刀具横截面微观组织的 TEM 观察结果所证实,见图 9(a). 该薄层的厚度约数十 nm. 因其较金刚石和 WC 更易被氩离子溅射掉(众所周知,原子氢刻蚀石墨的速率比刻蚀金刚石的高两个数量级),故容易穿孔,见图 9(a) 的箭头所指带. 但同时也观察到在局部区域金刚石柱状晶直接生长在 WC 颗粒上的情形,见图 9(b),该结果与 Pan 等人<sup>[3]</sup>报道的结果一致. 系统的研究工作仍在进行中.

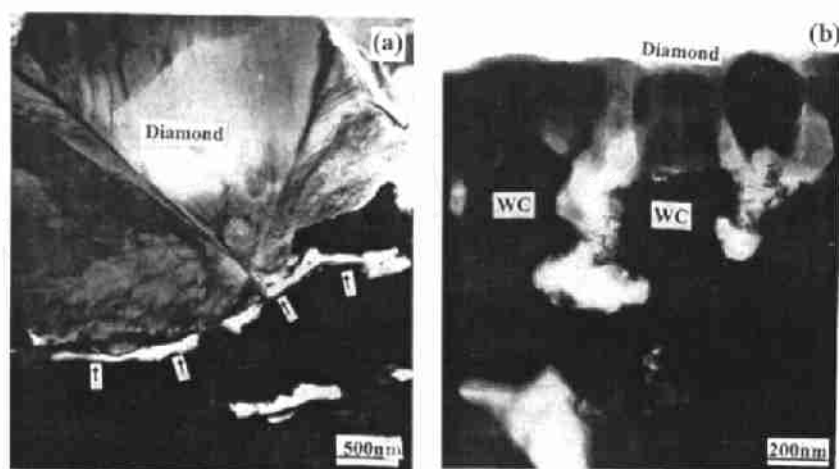


图 9 金刚石薄膜涂层硬质合金刀具横截面的微观组织

Fig. 9 Cross-sectional microstructures of diamond thin film coated cemented carbide tools

#### 4 结论

经适当的化学侵蚀脱钴和等离子体刻蚀脱碳预处理后的 YG8 硬质合金刀片,采用适当的沉积工艺参数,在其上所沉积的金刚石结晶完整、颗粒刻面轮廓分明、主要呈 {111} 八面体结晶习性,金刚石薄膜的表面和背面较致密. 硬质合金刀片表面明显粗糙,表层和次表层发生了显著的形貌、结构和成份变化. 金刚石薄膜 / 硬质合金基体横截面的典型组织层次为: 金刚石薄膜 / 薄的石墨碳层(数十纳米) / 细小的 WC 表层 / 残留的脱碳层( $\eta$  相 + W 相) / 原始的 YG8 基体. 金刚石薄膜与硬质合金基体之间存在的中间层,经傅里叶变换的激光 Raman 光谱法等检测手段初步证实为石墨碳层,同时在局部区域见到金刚石粒子直接生长在 WC 颗粒上.

**致谢** TEM 工作在北京有色金属研究总院电镜室完成,得到王瑞坤高级工程师的大力支持和帮助;激光 Raman 光谱分析得到本校高分子材料专业李铁骑博士的不吝指教,谨致谢意.

## 参 考 文 献

- 1 Kamer J, Pedrazzini M, Reineck I, *et al.* *Materials Science and Engineering*, 1996, **A 209**: 405-413
- 2 Vandierendonck K, Quaeyhaegens C, Nesladek M, *et al.* *surface and Coatings Technology*, 1995, **74-75**: 819-826
- 3 Pan F M, Chen J L, Chou T, *et al.* *J. Vac. Sci. Technol.*, 1994, **A12 (4)**: 1519-1526
- 4 Shibuki K, Sasaki K, Yagi M, *et al.* *Surface and Coatings Technology*, 1994, **68-69**: 369-373
- 5 匡同春, 刘正义, 周克崧等. 功能材料, 1997, **28 (1)**: 89-92/1995, **26 (增刊)**: 619-622
- 6 Nesadek M, Vandierendonck K, Quaeyhaegens C, *et al.* *Thin Solid Films*, 1995, **270**: 184-188
- 7 于德洋, 翁立军. 摩擦学学报, 1996, **16 (3)**: 282-288
- 8 Pfender E, Han Q Y, Or T W, *et al.* *diamond Relat. Mater.*, 1992, **1**: 127-131
- 9 Skogsmo J, Norden H. *Refractory Metals & Hard Materials*, 1992, **11**: 49-61
- 10 Bonnot A M. *Phys. Rev. B*, 1990, **41 (9)**: 6040-6049

## Interfacial Characterization of Diamond Thin Film Coated Cemented Carbide Tool

KUANG Tong-Chun LIU Zheng-Yi DAI Ming-Jiang<sup>†</sup> ZHOU Ke-Song<sup>†</sup> WANG De-Zheng<sup>†</sup>

(Department of Mechanical and Electric Engineering, South China University of Technology  
Guangzhou 510641 China)

<sup>†</sup>(Guangzhou Insititute of Non-Ferrous Metals Guangzhou 510651 China)

### Abstract

The surface and backside morphologies of diamond thin film as well as the surface morphology of the cobalt cemented tungsten carbide (YG8) insert after deposited using D. C. plasma jet CVD method were observed by SEM. The cross-sectional morphology and microstructure of a CVD diamond thin film grown onto the cemented carbide insert were studied by means of TEM. Fourier transformed laser Raman spectrometry was also used to characterize the structure compositions of the diamond thin film deposited and the cemented carbide insert surface after diamond thin film delaminated. The results show that there exists a thin layer of graphite carbon (tens of nanometers) at the interface of a diamond thin film coated cemented carbide insert. It has been seen, However, that diamond particles can be grown directly onto WC crystals at partial zones. Typical cross-sectional morphology of a diamond thin film coated cemented carbide insert formed on the basis of pretreatment processes such as chemically cobalt-removed and plasmaetching decarbonized treatments is as follows: diamond thin film; graphite carbon thin layer; small WC grains layer, retained decarbonized layer (W and  $\eta$  phases); YG8 cemented carbide substrate.

**Key words** diamond thin film, cemented carbide, interface, cross-sectional morphology