

## CVD 金刚石薄膜与硬质合金基体之间过渡层技术

刘炯<sup>1</sup>, 胡东平<sup>2</sup>, 薛屹<sup>3</sup>, 唐安俊<sup>3</sup>, 郭柯<sup>4</sup>

(1. 四川石油管理局安全环保质量监督检测研究院, 四川 广汉 618300;

2. 中国工程物理研究院结构力学研究所, 四川 绵阳 621900;

3. 西南石油大学材料科学与工程学院, 四川 成都 610500; 4. 川油宏华有限公司, 四川 广汉 618300)

[摘要] 介绍了有助于提高金刚石薄膜与 WC-Co 基体之间附着力的过渡层技术, 主要包括过渡层所起的作用, 设计过渡层考虑的因素, 影响过渡层性能的因数, 还介绍了几个有特色的例子。

[关键词] 金刚石薄膜; 附着力; 过渡层; 硬质合金

[中图分类号] TG175

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2007)05-0088-03

### Interlayer Technology Between CVD Diamond Films and WC-Co Substrates

LIU Jiong<sup>1</sup>, HU Dong-ping<sup>2</sup>, XUE Qi<sup>3</sup>, TANG An-jun<sup>3</sup>, WU Ke<sup>4</sup>

(1. Petroleum Industry Institute for Quality Surveillance and Inspection of Well-Control Equipment, Sichuan Petroleum Administration, Guanghan 618300, China; 2. China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China;

3. Department of Materials Science and Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China;

4. Chuanyou Honghua Co., Ltd, Guanghan 618300, China )

[Abstract] Interlayer technology, which is helpful in improving the adhesion strength between diamond films and WC-Co substrate, was briefly introduced mainly including the functions of interlayer, the factors that should be considered when interlayer design, and the factors responsible for the properties of interlayer. Some typical examples were also given.

[Key words] Diamond coatings; Adhesion strength; Interlayer; Hard alloy

## 0 引言

对于将金刚石薄膜沉积在硬质合金上, 科研人员已作过大量的研究。高硬度、耐磨损、摩擦因数低以及高化学惰性的金刚石表面与硬度适中、抗冲击性能良好的硬质合金基体组合将成为一种非常理想的复合材料。它可以广泛应用于刀具和石油矿场机械的耐磨零件等。然而由于金刚石与硬质合金物理化学性质的差异较大, 不能形成较强结合的化学键, 只能形成机械方式的嵌合, 若直接将金刚石 CVD 沉积到未进行任何表面处理的硬质合金基体上, 会因金刚石膜内部和界面内应力巨大以及 Co 的干扰而影响膜层和基体的结合力, 使得膜基结合强度很低, 阻碍金刚石涂层硬质合金的应用。为了解决这一问题, 研究者们早期的工作主要集中在改进沉积工艺、基体脱 Co、增加基体表面能等基体表面处理方面, 并取得了很多成果, 但是没有达到理想的结合力要求。在基体和薄膜材料都一定的情况下, 对于基体或沉积方法我们能采取的有效措施是有限的, 从 20 世纪 90 年代起, 开始较多地研究在硬质合金上施加一层或多层物理化学性质介于两者之间的过渡层。

[收稿日期] 2007-07-10

[作者简介] 刘炯(1979-), 男, 四川泸州人, 硕士学位, 研究方向: 表面工程。

## 1 过渡层的作用及其要求

### 1.1 作用

先在硬质合金基体上生长单层或多层过渡层(中间层), 其好处有:

1) 界面过渡层减少界面物理性能的突变, 缓和应力集中, 减小薄膜与基底因晶格失配、热膨胀系数差异而造成的内应力。固体的界面应力是由于分立的两种固体造成的, 当薄膜材料与基片材料的晶格结构不同, 基体将使薄膜最初几层的结构产生变形, 以实现 2 种结构的逐渐过渡, 这样将引起应力变化, 晶格适配度越大, 造成的界面应力越大。

2) 过渡层可阻止在沉积过程中薄膜与基底之间直接发生反应, 可防止钴在沉积温度下从基底深处向表面扩散, 影响金刚石的生长, 还可以防止碳过度渗入基底, 这对提高结合强度和维持界面力学稳定性有重要作用。

3) 过渡层材料与金刚石薄膜、WC 可能产生较强的结合键。比如 Ti 和 Si 都可以与 WC 和金刚石中的 C 产生结合键, 这比金刚石直接沉积到 WC 上的结合力要强。

4) CVD 金刚石沉积时, 有可能在过渡层上得到比在 WC 上更大的形核密度和更快生长速度。

## 1.2 要求

这些特点使得有过渡层的金刚石膜看起来会比没有过渡层的有更大的优势。从过渡层的作用和其应该达到的效果可以看出,对过渡层的性能要求应该符合以下几点<sup>[1]</sup>:

- 1) 能降低合金与金刚石薄膜间由晶格常数、热膨胀系数的差异所造成的内应力;
- 2) 能与金刚石薄膜、WC 硬质合金两种异质材料均能形成较强的结合键;
- 3) 能够与金属 Co 生成稳定的化合物形成阻挡层,或其本身能直接阻止 Co 在高温下向表面层以及金刚石涂层的扩散;
- 4) 金刚石在其上的形核率要高,有使金刚石细化晶粒的作用;
- 5) 化学性质稳定,具有一定的机械强度。

## 2 对过渡层现有的研究

研究人员对很多材料都作了研究,其中比较有特色的有: M. S. Raghavveer 等人<sup>[2]</sup>采用加入嵌入式不连续金刚石层(embedding layers)的方法。在施加 TiN/TiC(先 TiN,后 TiC)层之前,先在基底上沉积不连续的金刚石晶粒。这样有3个好处:首先可以综合 TiN/TiC 和金刚石的热膨胀系数,使之接近 WC 的热膨胀系数;其次,露出的金刚石晶粒可以作为后续 CVD 沉积金刚石时的晶种;另外,TiN/TiC 对连接起来的2层金刚石有机机械锁合作用。这样一来金刚石膜与基体的附着力就得到很大提高。

Konyashin 等人<sup>[3,4]</sup>通过特殊工艺用 Ti、N 离子与基体大量反应生成 TiCN(它与基体结合力很强),然后逐步减少 N 离子,让过渡层的含 C、N 量向表面方向递减,最后表层是纯 Ti。这是为了在表层种植金刚石微晶,再使微晶部分与 Ti 反应生成 TiC,部分作为沉积金刚石薄膜过程中的晶种,以此来提高金刚石膜/过渡层结合力以及金刚石的形核密度。在加工 Al-6%Si 的切削试验中,这样的涂层刀具比未涂层刀具寿命提高了3倍左右。

黄杨凤等人<sup>[5]</sup>利用 Cu/Ti 作为过渡层,先向脱钴的硬质合金基体溅射 Cu,然后再溅射 Ti。一方面 Cu 可以改善脱钴后疏松的基体表面性能,另一方面还可以吸收热膨胀引起的剪切应力。另外 Cu、Ti 原子在热处理(退火)过程中可以形成 Cu-Ti 合金,它对金刚石膜有良好的浸润性。Ti 有利于金刚石形核,还能阻碍主相晶粒长大,从而导致晶粒细化减少薄膜空隙。

另外,研究人员还对 B<sup>[6-11]</sup>、WC/W<sup>[12-13]</sup>、Cr<sup>[14-15]</sup>、Ni-P<sup>[16]</sup>、Mo<sup>[17-18]</sup>、B/B<sub>2</sub>Ti/B<sup>[19]</sup>、Si<sup>[20]</sup>等作过研究。在这些研究中膜基结合力都有不同程度的提高,但是都没有达到理想的要求。

## 3 施加过渡层应该注意的几点问题

影响 CVD 金刚石薄膜附着力的因素有很多,单就过渡层的影响来看,除了其选材有直接影响外,以下几点因素也对附着力产生一定影响。

### 3.1 过渡层层数

每一层元素都会引入2个界面,增加系统性能的不确定性,

复合层数越多情况就越复杂。将元素渗入或注入基体的形式不会增加新的界面,但它和单过渡层都存在同样的不足:在解决有效阻挡 Co 的扩散;与膜、基形成强结合键;缓解界面应力;为金刚石沉积提供高形核密度;促进晶粒细化等方面不能面面俱到。要想尽可能满足上述要求,设计复合层也许是较好的途径。

### 3.2 过渡层厚度

过渡层薄,则它的生长应力相对就小,但很有可能不能保证其能有效阻挡 Co 的外渗和防止 C 过度渗入基体;膜厚了虽然能有效地起到屏障作用,却会产生较大的内应力,硬度、耐热性都差,结合力降低,易剥落。

### 3.3 施加过渡层前后的表面处理

基体表面及近表层区域的物理、化学结构和表面的几何形状(平整度、波纹度和粗糙度)对界面的形成及附着力的影响很大<sup>[21]</sup>。表面本身的化学成分,几乎总是与材料内部不同。表面的前期处理,不仅可以改变材料的力学结构,而且也改变表面的化学结构,因此需要对基体作有利于附着能力提高的处理。

大量的研究表明:即便是有了过渡层,若不在之前先对基体脱钴,钴在 CVD 沉积过程中仍然可能穿过过渡层,给金刚石沉积带来不利影响。因此,在通常情况下施加过渡层前对基体脱钴等表面处理是很有必要的。对于脱钴后基体机械性能(韧性、强度)的降低,需要通过过渡层元素填充来弥补,保持基体表面及近表层的结构和机械性能对过渡层/基体的高附着力有直接影响。

施加了过渡层后也需要对其表面处理,如:等离子轰击、激光重熔改组、粗化处理、种晶处理等。其主要目的是:1)通过过渡层/基底之间元素进一步相互扩散增强它们结合力;2)增加过渡层的致密度和均匀性。值得注意的是在施加复合层时,某些先涂的层也要求表面处理,以求达到均匀连续,这样才不会因为动力学和结构的不同使后续涂层厚度不一<sup>[3]</sup>;3)提高表面能,减少金刚石形核孕育期。

### 3.4 施加过渡层工艺

大多数施加过渡层工艺都是与金刚石沉积过程分开的,常用的工艺有真空蒸镀、各种 PVD、各种 CVD、离子注入/渗入、电镀等等,有少数是施加过渡层与金刚石沉积同时进行,在金刚石 CVD 沉积气氛中加入过渡层元素<sup>[20]</sup>,在界面偏析形成过渡层。其中,离子注入/渗入属于表面改性技术,与涂覆技术不同的是:其表面成分和结构变化发生在基体材料的表面区域,且这种变化是连续的,不存在与基体结合不牢的问题。另外,真空蒸镀膜内一般存在的是拉应力,而溅射膜内是压应力。

在过渡层确定后,施加工艺及其参数的选取是非常重要的,它对金刚石的质量和膜/基结合力有直接的影响。比如:按含碳量来算,WC-Co 只有在很狭窄的两相范围存在,若沉积过程中引起脱碳,会在界面生成第三相—— $\eta$ 相( $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ 或 $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ ),降低结合力和基体强度<sup>[4]</sup>。从渗硼过渡层<sup>[6-11]</sup>可以看出:不同的工艺会引起基体/过渡层结合力,过渡层成分、结构等产生差异。甚至过渡层沉积温度对金刚石晶粒大小都有影响<sup>[9]</sup>。

选择工艺的原则应符合:在该工艺下,过渡层能与基体充分相互作用、反应,形成稳定的结合,同时产生尽可能小的

副作用。

## 4 结 语

虽然金刚石薄膜硬质合金研究的热潮时期已经过去,但是目前为止在增强膜/基附着上仍没有取得实质性的突破。已问世的商业化金刚石涂层工具均未采用过渡层,只是对某些特定牌号的硬质合金进行特殊的表面处理后得到了较为理想的结合力,但它们表现出的问题是稳定性不好,在对同一厂商、同一批产品的试验中也发现这个问题。目前大量应用的许多其它牌号的硬质合金工具由于其钴(镍)含量高的缘故,表面几乎不能制作金刚石涂层。鉴于 CVD 金刚石涂层巨大的价值和广阔的市场前景,很多国家(特别是发达国家)仍然在不断投入研究。

国内不少单位,如北京科技大学、上海交大、北京天地金刚石公司等都在进行金刚石膜涂层硬质合金工具的研发。其中北京科技大学采用渗硼预处理工艺大大提高了金刚石膜的结合力,所研制的金刚石膜涂层硬质合金车刀和铣刀在加工 Si-12% Al 合金时寿命可稳定提高 20 倍以上<sup>[22]</sup>。虽然其中还存在不少问题,但它已经展示出了可喜的前景。

含过渡层的金刚石涂层工具理论上应该有比无过渡层更为优越的性能和适用范围。解决了过渡层的问题,CVD 金刚石薄膜质量以及金刚石薄膜同硬质合金的结合力应该还有较大的提高空间。因此,对于 CVD 金刚石/过渡层/基体间匹配理论和实践技术还值得更加深入地研究。

## [参 考 文 献]

- [1] 闻时立. 固体材料界面研究的物理基础[M]. 北京: 科学出版社, 1989. 13-44
- [2] Raghuvver M S, Yoganand S N, Jagannadham K, et al. Improved CVD diamond coatings on WC-Co tool substrates [J]. Wear, 2002, 253: 1194-1206
- [3] Konyashin I Y, BGuseva M. Thin films comparable with WC-Co cemented carbide as underlayer for hand and superhand coating: the state of the art[J]. Diamond and Related Materials, 1996, 5: 575-579
- [4] Konyashin I Y, BGuseva M, Babaev V G, et al. Diamond films deposited on WC-Co substrates by use of barrier interlayers and nano-grained diamond seeds[J]. Thin Solid Films, 1997, 300: 18-24
- [5] 黄杨风, 马志斌, 汪建华, 等. Cu 和 Cu/Ti 过渡层对金刚石薄膜附着力的影响[J]. 材料保护, 2003, 36(11): 16-18
- [6] 吕反修, 唐伟忠, 宋建华, 等. 金刚石膜涂层硬质合金工具研究进展(上)[J]. 热处理, 2004, (5): 62-64
- [7] 苗晋琦, 宋建华, 薛润东, 等. 硬质合金金刚石涂层工具基体真空渗硼预处理技术研究[J]. 人工晶体学报, 2003, 32(4): 371-376
- [8] 张玉英, 来清民, 苗晋琦, 等. YG6 金刚石涂层刀片衬底真空渗硼预处理新技术研究[J]. 金刚石与磨料模具工程, 2005, 147(3): 54-58
- [9] Tang W, Wang Q, Wang S, et al. A comparison in performance of diamond coated cemented carbide cutting tools with and without a boride interlayer[J]. Surface & Coating Technology, 2002, 153: 298-303
- [10] 王四根, 唐伟忠, 吕反修, 等. 硬质合金表面渗硼处理对 CVD 金刚石涂层形成的影响[J]. 金属热处理, 1998, 10: 1-2
- [11] Hanbner R, Köpf A, Lux B. Diamond deposition on handmetal substrates after pretreatment with boron or sulfur compounds[J]. Diamond and Related Materials, 2002, 11: 555-561
- [12] 王传新, 汪建华, 满卫东, 等. W 过渡层结合界面对金刚石薄膜在 WC-6% Co 上的附着力的影响[J]. 高压物理学报, 2004, (3): 83-89
- [13] 王传新, 汪建华, 满卫东, 等. 采用 WC 过渡层增加金刚石薄膜附着力的研究[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2003, 143(6): 46-48
- [14] 卢文壮, 左敦稳, 王珉, 等. Cr 过渡层沉积粘附型 CVD 金刚石膜的机理研究[J]. 中国机械工程, 2004, 18(15): 1676-1680
- [15] 卢文壮, 左敦稳, 王珉, 等. 基于 Cr 过渡层沉积 CVD 金刚石涂层的试验研究[J]. 南京航空航天大学学报, 2004, 36(4): 462-465
- [16] 吴健, 匡同春. 硬质合金表面化学镀 Ni-P-金刚石粉沉积金刚石膜的研究[J]. 工具技术, 2005, 39(9): 21-23
- [17] 杨仕娥, 姚宁. Mo 离子注入对金刚石涂层附着性能的影响[J]. 物理学报, 2002, 51(2): 347-350
- [18] 陈靖, 王小平, 李运钧, 等. 硬质合金表面 Mo 离子注入对 CVD 金刚石涂层形成的影响[J]. 材料导报, 2000, 14(5): 57-59
- [19] Cremer R, mertens R. Formation of inter-metallic cobalt phases in the near surface region of cemented carbides for improved diamond layer deposition[J]. Thin Solid Films, 1999, 355/356: 127-133
- [20] 樊凤玲, 唐伟忠, 黑立富, 等. 化学气相沉积过程中 Si 的引入对硬质合金金刚石涂层附着力的影响[J]. 金刚石与磨料模具工程, 2005, 145(1): 31-35
- [21] 孙亦宁. 中间层对薄膜附着强度的改进[J]. 真空与低温, 1999, 5(2): 70-76
- [22] 吕反修. 金刚石膜涂层硬质合金工具研究进展(下)[J]. 热处理, 2004, (6): 18-20
- [23] SaKamoto, Mutsuo, Yamazaki, et al. Apparatus for manufacture of copper or copper alloy coated steel wire[P]. JP Pat: 07232260, 1994-06-22
- [24] Takayama, Teruyokj, Tominaga, et al. Hot-dip coating of steel wire with copper and apparatus used[P]. JP Pat: 61106759, 1986-03-13
- [25] 洪伟. 有色金属连铸设备[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1987. 22-30
- [26] 王庆娟, 杜忠泽, 王海波. 铜包钢线生产工艺的特点及现状[J]. 电线电缆, 2002, (4): 17

(上接第 80 页)

2000, 36(8): 828-831

- [16] 谢青青, 龙子敏. 用高速热浸镀法对钢丝进行镀铜和铜合金[J]. 湘钢译丛, 1991, (3): 49-56
- [17] 王洪仁, 冯法伦, 魏绪钧, 等. 包铜钢丝及其热浸镀生产方法[J]. 表面技术, 1998, 27(3): 29-32
- [18] Tominage, Hanco, Takayama, et al. Dip forming of steel wire [P]. JP Pat: 02258157, 1990-05-28
- [19] SaKamoto, Mutsuo, Yamazaki, et al. Method for manufacture of copper alloy coated steel wire[P]. JP Pat: 07144265, 1995-06-06