

# 金刚石膜剥落后硬质合金基体的表面形态\*

(23)  
780-784

代明江<sup>1)</sup> 匡同春<sup>2)</sup> 刘正义<sup>3)</sup> 成晓玲<sup>2)</sup> 白晓军<sup>2)</sup>

1) 广州有色金属研究院, 广州 510651  
2) 广东工业大学实验研究中心, 广州 510080  
3) 华南理工大学机电工程系, 广州 510641

**摘要** 采用 SEM, FT-Raman, XRD 和 EDXA 对 CVD 金刚石膜自发剥落后的 YG8 硬质合金基体表面的形貌、相结构和微区化学成分进行了表征。结果表明, 该表面上存在石墨碳相, 呈针片状; 沉积金刚石膜后基体表面的 WC 颗粒显著细化, 表层 Co 含量仍很低。

**关键词** 金刚石膜, 硬质合金, 相结构, 形貌

剥落

TG135.5

中图分类号 TG135, TG113 文献标识码 A 文章编号 0412-1961(2000)07-0780-05

TF125.3

## SURFACE MORPHOLOGY AND MICROSTRUCTURE OF CEMENTED CARBIDE SUBSTRATE AFTER DIAMOND FILM DELAMINATED

DAI Mingjiang<sup>1)</sup>, KUANG Tongchun<sup>2)</sup>, LIU Zhengyi<sup>3)</sup>, CHENG Xiaoling<sup>2)</sup>, BAI Xiaojun<sup>2)</sup>

1) Guangzhou Research Institute of Nonferrous Metals, Guangzhou 510651  
2) Experiment Research Centre, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510080  
3) Department of Mechanical and Electric Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641  
Correspondent: KUANG Tongchun, associate professor, Tel: (020)87766069-6631  
Manuscript received 1999-11-08, in revised form 2000-04-03

**ABSTRACT** Morphology, phase structure and micro-area chemical composition of cemented carbide substrate surface after diamond film spontaneously delaminated have been characterized using scanning electron microscope, Fourier transform laser Raman spectrometry, X-ray diffractometer, and energy dispersive X-ray spectroscopy. The results show that there is a needle-like graphite phase on the cemented carbide substrate after diamond film spontaneously delaminated, the WC grains are obviously fined and the cobalt content is still much lower at the surface layer after diamond film deposited.

**KEY WORDS** diamond film, cemented carbide, phase structure, morphology

在韧性较好的硬质合金刀具上涂覆超硬耐磨的 CVD 金刚石薄膜, 在切削有色金属及其合金(如 Al-Si 合金)、非金属材料、复合材料、木材等领域中具有广阔的应用市场<sup>[1,2]</sup>。然而, 限制 CVD 金刚石薄膜涂层硬质合金刀片产品大规模工业化应用的最主要障碍是 CVD 金刚石膜与硬质合金刀片之间的粘附性能较差。如何提高 CVD 金刚石膜/基粘附性能, 确保 CVD 金刚石薄膜优异性能的发挥和涂层刀片的使用寿命(耐用度)与加工性能, 已成为材料科学工作者迫切需要解决的问题。

硬质合金基体上金刚石的形核速率、形核密度以及金

刚石薄膜的粘附性能主要依赖于基体表面预处理方法、Co 粘结相的含量及主要沉积工艺参数<sup>[3,4]</sup>, 其中基体表面预处理的影响尤为明显。通常采用金刚石盘或金刚石膏研磨(划痕)、稀酸溶液化学腐蚀、金刚石微粉悬浮液超声波清洗、金刚石微粉电镀、CO-H<sub>2</sub>(或 O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>) 等离子体脱钴、Ar-H<sub>2</sub> 直流等离子体脱碳、CO<sub>2</sub> 气氛中微波等离子体氧化处理(WC 与 Co 元素发生氧化反应的速度有差异, WC 颗粒间的粘结相 Co 被快速氧化, 可对刀片表面进行粗化处理)、激光辐照、(磨料)水射流喷丸预处理等方法, 破坏基体光滑、平整表面使之产生大量缺陷, 均对金刚石膜与硬质合金基体间的粘附性能有一定程度的改善<sup>[5-10]</sup>。为避免 Co 的有害影响, 最有效的方法之一是施加中间层<sup>[11]</sup>, 在中间层上再沉积金刚石膜。通常采用的中间层主要有<sup>[12-14]</sup>: W-金刚石成分梯度层、

\* 广东省博士启动基金和广东省高教厅重点课题联合资助项目  
收到初稿日期: 1999-11-08, 收到修改稿日期: 2000-04-03  
作者简介: 代明江, 男, 1964 年生, 高级工程师, 硕士生

Nb-Ag-Nb 过渡层、Ti-Ni-Nb 过渡层、Ti 粉 ( $50\ \mu\text{m}$ ) 和金刚石微粉 ( $1\text{--}2\ \mu\text{m}$ ) 烧结层、巴基管 (或  $\text{C}_{60}$ ,  $\text{C}_{70}$ ) 涂覆层、非晶碳层等。

本文采用 SEM, FT-Raman, XRD 和 EDXA 等手段对 CVD 金刚石膜自发剥落后的 YG8 硬质合金基体表面的形貌、相结构和微区化学成分进行表征, 以弄清 YG8 硬质合金基体表面在沉积金刚石膜的过程中所发生的各种变化。

## 1 实验方法

实验样品采用 YG8(WC+8%(质量分数)Co, WC 颗粒平均尺寸为  $2.5\ \mu\text{m}$ ) 硬质合金刀片作基体, 在直流等离子体射流 CVD 装置上沉积金刚石膜。基体表面预处理工艺为: 先经 260 号金刚石磨盘研磨, 1:3 的稀硝酸水溶液化学浸蚀脱 Co 15 min, 然后置于丙酮中经超声波清洗 10 min。主要沉积工艺参数为: 甲烷的体积分数为 2.0%, 沉积气压为 8.0 kPa, 沉积功率为 8.0 kW, 基体温度为  $950\ \text{C}$ 。气体总流量为  $18\ \text{L}/\text{min}^{-1}$ , 沉积时间为 35 min。沉积后取出样品时, 即发现刀片表面有小片金刚石膜自发剥落。

CVD 金刚石膜表面形貌和膜脱落后基体表面形貌在 XL30 FEG 扫描电镜 (配备 EDXA 能谱仪) 下观察。金刚石膜表面和膜剥落后基体表面的 Fourier 变换激光 Raman (简记为 FT-Raman) 光谱分析在 Bruker RFS 100 Raman 仪上进行, 激光波长为  $1.064\ \mu\text{m}$ , 激光功率为 50 mW, 步长为  $4\ \text{cm}^{-1}$ , 扫描范围为  $200\text{--}3000\ \text{cm}^{-1}$ , 扫描次数为 500 次。物相分析在 D/Max-RC 衍射仪上进行, 选用  $\text{CuK}\alpha$  辐射。

## 2 实验结果与分析

### 2.1 CVD 金刚石膜表面以及膜剥落后基体表面的形貌观察

金刚石膜表面的 SEM 形貌见图 1。从图可见, 金

刚石结晶较好且颗粒尺寸较大 (平均约为  $12\ \mu\text{m}$ ), 刻面轮廓分明, 其上二次形核 (主要在金刚石  $\{100\}$  面) 数量较多, 且表面致密度不高。对金刚石膜表面进行了 XRD 物相分析, 其谱图见图 2。同时出现了金刚石的 (111), (220), (311) 和 (400) 衍射峰, 织构系数  $\text{TC}^{[15]}$  计算结果表明, 金刚石主要呈 (111) 和 (400) 晶面取向。

金刚石膜自发剥落后的基体表面形貌见图 3。从图可见, 金刚石膜沉积前基体表面的研磨划痕仍然存在, 其上还附着有数量较多、尺寸不等、长径比差别显著、半透明的针片状物相, 其相结构有待于另文鉴别。

为便于直观对比, 对沉积前的硬质合金基体表面形貌 (表面经 260 号金刚石磨盘研磨, 化学浸蚀脱 Co 15 min 预处理)、未自发剥落的金刚石膜经机械去除 (在洛氏硬度计上采用高载荷压入) 后的硬质合金基体表面形貌也同时进行了 SEM 观察, 分别见图 4, 5。由图 3—5 对比可见, 沉积前后基体表面最主要的形貌变化是: 沉积后硬质

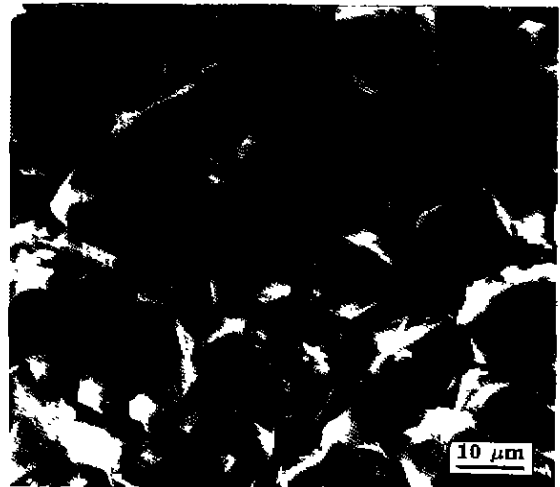


图 1 金刚石膜的表面形貌

Fig.1 Surface morphology of the diamond film

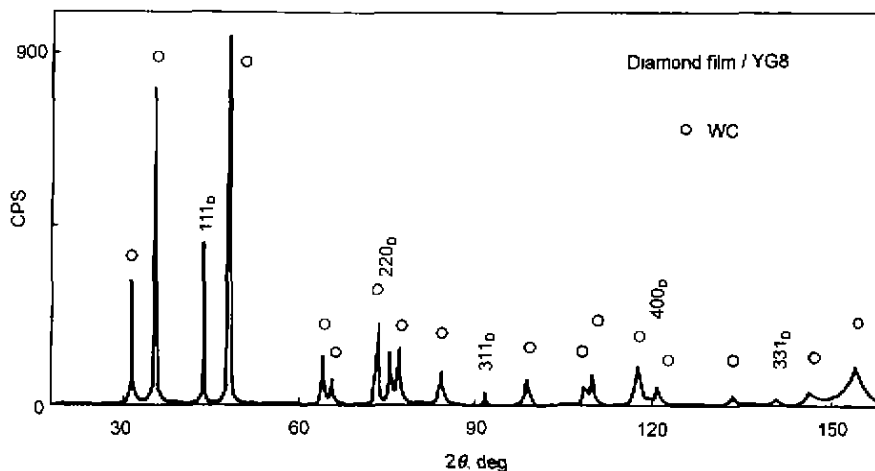


图 2 金刚石膜表面的 XRD 谱

Fig.2 XRD pattern of the diamond film surface

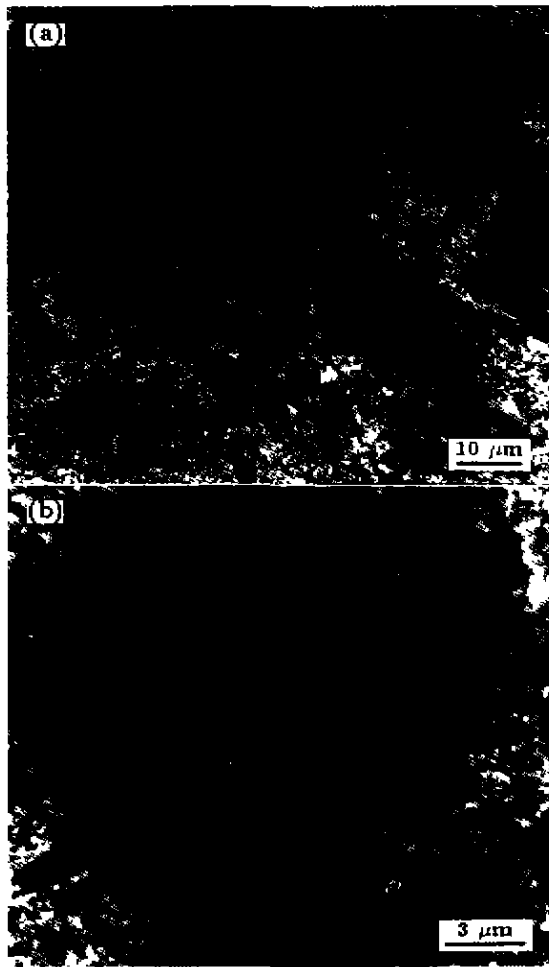


图3 金刚石膜自发剥落后的基体表面形貌

Fig.3 Morphology of the substrate surface after diamond film spontaneously delaminated  
(a) low magnification image (b) close-up view

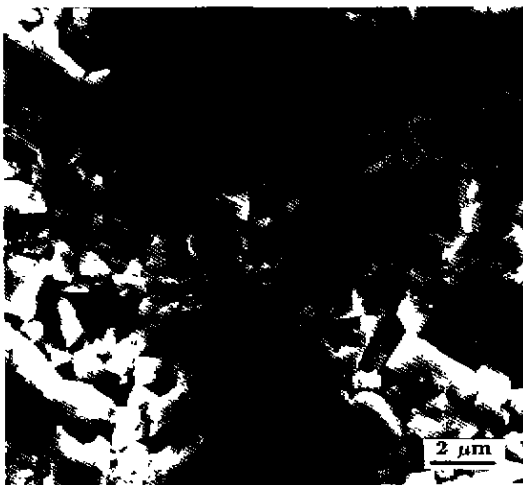


图4 沉积前硬质合金基体表面的形貌

Fig.4 Morphology of cemented carbide substrate surface before deposition

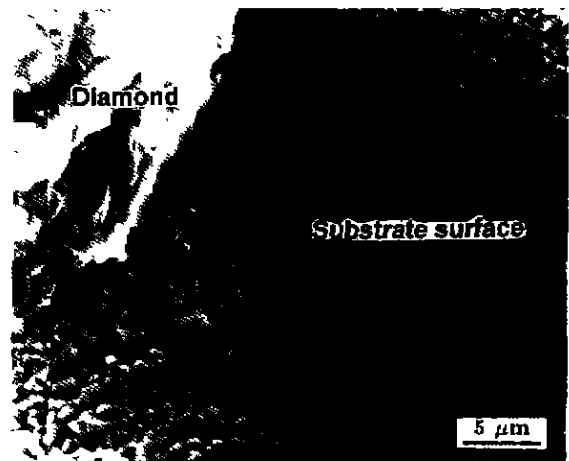


图5 金刚石膜未自发剥落后处的硬质合金基体表面形貌

Fig.5 Morphology of the substrate surface after diamond film mechanically removed

合金表面 WC 颗粒显著细化 (平均尺寸约为  $1 \mu\text{m}$ ), 表面变得粗糙, 致密度有所提高. EDXA 测试结果为: 原始硬质合金基体的表面 Co 含量 (质量分数, 下同) 为 7.93%, 预处理后的基体表面 Co 含量为 0.24%, 沉积金刚石膜后的基体表面 Co 含量为 4.67%, 未发现 Co 元素自基体内层 (心部) 往表面明显扩散或蒸发而引起的富集现象.

沉积金刚石膜之前 YG8 硬质合金基体表面经化学侵蚀脱 Co 处理, 表面脱 Co 层深度约  $40 \mu\text{m}$ , 表面 Co 粘结相处因被腐蚀掉而留下凹沟、空隙, 多边形的 WC 颗粒明显外露, 表面十分疏松, 见图 4. 沉积初期, 因起弧至弧稳定这一阶段 (约 2 min), 硬质合金基体表面将受到 Ar-H<sub>2</sub> 等离子体射流 (强还原性气氛和大量离子的轰击作用) 刻蚀脱碳作用, 表层的多边形 WC 颗粒由于受到强烈的脱碳作用而转变成纯钨 (经 XRD 证实由 W, (Co,W)<sub>6</sub>C 等物相组成), 并且发生再结晶 (纯钨的再结晶温度为 1000—1400 °C) 细化<sup>[16]</sup>, 因而其再次被碳化后形成了细小的 WC 颗粒状组织, 原始多边形 (角) 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, 表面显微粗糙程度更加明显 (见图 3, 5). 同时, EDXA 测试结果也显示, 沉积金刚石膜前后硬质合金基体表面的 Co 含量均不高.

本文作者曾对金刚石膜 / 硬质合金基体间粘附性能及其主要影响因素的研究结果已证实<sup>[17]</sup>. 基体表面显微粗糙度和 Co 含量对金刚石膜 / 基粘附性能影响显著, 且粘附性能随显微粗糙度增大而显著提高, 随着表面 Co 含量的增高而显著降低. 然而, 本文所研究的样品, 其金刚石膜 / 基粘附性能实际上很差, 对比图 3 和图 5 不难看出, 硬质合金基体上的针片状物对膜 / 基粘附性能有不利的影响.

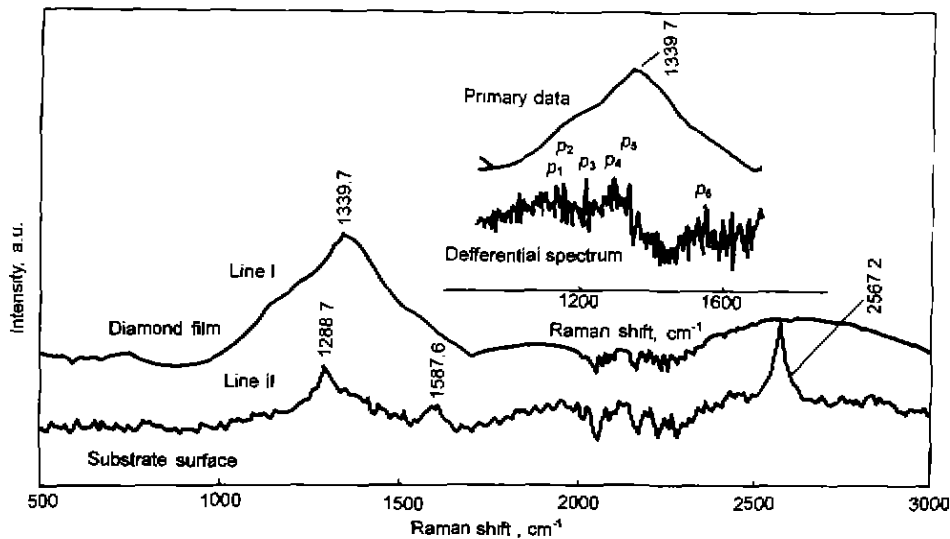


图 6 未自发剥落金刚石膜和膜自发剥落后硬质合金基体表面的 FT-Raman 谱图

Fig.6 Results of surface Fourier transform Raman spectroscopy analysis from adhesive diamond film (I) and the corresponding cemented carbide substrate after diamond film spontaneously delaminated (II)

## 2.2 CVD 金刚石膜表面和膜剥落后基体表面的 Raman 光谱分析

对未自发剥落金刚石膜表面和膜自发剥落后的硬质合金基体表面(同一样品)分别进行了 Fourier 变换激光 Raman 光谱分析,结果分别见图 6 谱线 I, II.

谱线 I 中,  $1339.7 \text{ cm}^{-1}$  谱峰为一复合峰,其对应的微分谱见图 6 右上角的插图,可见 6 个谱峰分别是:  $1132.8 \text{ cm}^{-1}(p_1)$  对应  $-(\text{CH}_2)_n-$  链状物的散射峰;  $1150.1 \text{ cm}^{-1}(p_2)$  对应微晶金刚石和无序金刚石的散射峰;  $1215.0 \text{ cm}^{-1}(p_3)$  对应  $\text{C}=\text{O}$  的晶格振动;  $1294.0 \text{ cm}^{-1}(p_4)$  对应与石墨(微晶尺寸)晶界有关的振动;  $1332.7 \text{ cm}^{-1}(p_5)$  对应一阶金刚石特征的 Raman 峰;  $1551.6 \text{ cm}^{-1}(p_6)$  对应非金刚石碳(非晶碳)的 Raman 峰.

谱线 II 中,  $1288.7 \text{ cm}^{-1}$  和  $2567.2 \text{ cm}^{-1}$  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 Raman 峰(G 线). 由于 Fourier 变换激光 Raman 光谱法具有高光通量、多道接收、扫描速度快、高信噪比、激光功率小等优点,最适合对红外透过率较低的表面几个到几十个原子层的微观结构分析. 而传统的激光 Raman 光谱分析由于样品表面微区长时间被较大功率的激光束照射,导致样品的分解和结构的转变(如金刚石的石墨化、晶态物质的非晶化等). 从图 6 谱线 II 中的各谱峰来看,金刚石膜自发剥落后的硬质合金基体表面存在一定数量的石墨碳.

在化学气相沉积金刚石膜的条件下,石墨碳簇状物倾向于呈二维平面形态,因为簇状物沿对应的石墨晶体的  $ab$

平面比沿  $c$  轴方向生长得更快<sup>[18]</sup>. 综合 CVD 金刚石膜自发剥落后的硬质合金基体上针片状物的形貌特征(图 3)及其 FT-Raman 光谱分析结果(图 6),可知半透明的针片状物相是石墨. 有关它的形成机理及其对金刚石膜粘附性能的影响,仍在深入研究中. 最近,本文作者在开展热丝 CVD 法制备金刚石薄膜涂层硬质合金刀片的研究工作中,亦发现了类似现象,在金刚石膜/基粘附性能较差的样品上,金刚石膜(自发)剥落后的硬质合金基体表面仍可见到针片状物相. 拟另文报道.

## 3 结论

(1) CVD 金刚石膜自发剥落的 YG8 硬质合金基体表面存在石墨碳相,形貌呈针片状,其形成机理及其对金刚石膜/基粘附性能的影响仍有待深入研究.

(2) 沉积金刚石膜后的硬质合金基体表面显微粗糙,WC 颗粒显著细化,致密度有所提高,表面 Co 含量仍很低,未见 Co 元素自基体内层往表面显著扩散或蒸发而引起的富集现象.

## 参考文献

- [1] Kanda K, Takehana S, Yoshida S, Watanabe R, Takano S, Ando H, Shimakura F. *Surf Coat Technol*, 1995; 73: 115
- [2] Zhang B. *Tribol Trans*, 1995; 38: 466
- [3] Itoh H, Nakamura T, Iwahara H, Sakamoto H. *J Mater Sci*, 1994; 29: 1404
- [4] Mnrakawa M, Takeuchi S. *J Adhes Sci Technol*, 1995; 9: 695
- [5] Chen M, Zhang Z M, Xn L Y, Shen H S, Hu G S. *Tools Technol*, 1998; 32(12): 3

- (陈明, 张志明, 许柳英, 沈荷生, 胡国锁. 工具技术, 1998; 32(12): 3)
- [6] Shibuki K, Sasaki K, Yagi M, Suzuki T, Ikuhara Y. *Surf Coat Technol*, 1994; 68/69: 369
- [7] Li C M, Wang J M, Xu Z, Lü F X, Wang J J, Zhou Y L, Lü H B. *J Met Heat Treat*, 1996; 17(4): 7  
(李成明, 王建明, 徐重, 吕反修, 王建军, 周岳亮, 吕惠宾. 金属热处理学报, 1996; 17(4): 7)
- [8] Singh R K, Gilbert D R, Fitz-Gerald J, Harkness S, Lee D G. *Science*, 1996; 272: 396
- [9] Lee D G, Fitz-Gerald J, Singh R K. *Surf Coat Technol*, 1998; 100/101: 187
- [10] Tonshoff H K, Mohlfeld A, Gey C, Winkler J. *Surf Coat Technol*, 1998; 108/109: 543
- [11] Vandierendonck K, Nesladek M, Kadlec S, Quaeysaegens C, Stappen M V, Stals L M. *Surf Coat Technol*, 1998; 98: 1060
- [12] Lin C R, Kuo C T. *Scr Mater*, 1998; 38: 385
- [13] Zeng X S, Gao Z D, Liang J, Wei B Q, Wu D H. *J Synth Cryst*, 1997; 26(1): 52  
(曾效舒, 高志栋, 梁吉, 魏秉庆, 吴德海. 人工晶体学报, 1997; 26(1): 52)
- [14] Wang H, Zhu H S, Shen M R, Ning Z Y. *J Mater Res*, 1998; 12: 570  
(汪浩, 朱鹤孙, 沈明荣, 宁兆元. 材料研究学报, 1998; 12: 570)
- [15] Chalker P R, Jones A M, Johnston C, Buckley-Golder I M. *Surf Coat Technol*, 1991; 47: 365
- [16] Kuang T C, Liu Z Y, Dai M J, Zhou K S, Wang D Z. *Mech Eng Mater*, 1998; 22(1): 16  
(匡同春, 刘正义, 代明江, 周克崧, 王德政. 机械工程材料, 1998; 22(1): 16)
- [17] Kuang T C, Liu Z Y, Zhou K S, Dai M J, Wang D Z. *J Inorg Mater*, 1998; 13(1): 83  
(匡同春, 刘正义, 周克崧, 代明江, 王德政. 无机材料学报, 1998; 13(1): 83)
- [18] Kobashi K, Nishimura K, Kawate Y, Horiuchi T. *Phys Rev*, 1988; 38B: 4067