文章编号：1000-5773(2004)01-0083-07

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*

王传新[1,2]，汪建华[1]，满卫东[1,2]，马志斌[1]，王升高[1]，康志成[2]

(1.武汉化工学院湖北省微波等离子体化学与新材料重点实验室，湖北武汉 430073；
2.中国科学院等离子体物理研究所，安徽合肥 230031)

摘要：在微波等离子体化学气相沉积装置中，采用负偏压形核等方法，研究两种不同的W过渡层/基体结合界面对金刚石薄膜与WC-6%Co附着力的影响。采用氢等离子体脱碳、磁控溅射镀W、高偏压碳化等方法，在YG6衬底表面形成化学反应型界面，W膜在碳化时和基体WC连为一体，极大地增加了W膜与基体的附着力，明显优于直接镀钨、碳化形成的物理吸附界面。在高负偏压下碳化，能提高表面粗糙度，增加膜与基体机械钳合，而负偏压形核增加核密度，从而增加膜与基体的接触面积，结果极大地提高了金刚石薄膜的附着力。

关键词：金刚石薄膜；YG6硬质合金；附着力；过渡层
中图分类号：O484；TB43 **文献标识码**：A

1 引 言

随着汽车、航空和航天事业的飞速发展，有色金属及其合金、碳纤维增强塑料、玻璃纤维增强塑料、纤维增强金属、颗粒增强金属基复合材料、以及石墨、陶瓷等新材料在工业中的应用日益广泛，对刀具的要求越来越高。金刚石具有优异的力、热、光、电等性能[1~3]，特别是具有已知材料中最硬的硬度与低的摩擦系数，是刀具等材料的理想涂层。由于化学气相沉积法生长的金刚石薄膜需要较高的基片温度，从而限制了刀具基体材料的选择，如WC-Co，热压氮化硅和碳化硅(SiC)等，由于刀具在加工过程中会受到冲击力，因而要求基体材料有较高的韧性，热压氮化硅和碳化硅的冲击韧性低，使得WC-Co硬质合金成为首选的基体材料[4]。然而，硬质合金中的Co粘接相对金刚石薄膜的附着力有很坏的影响。在金刚石薄膜形核和生长过程中，钴通过大量溶解碳延缓金刚石形核过程，并在金刚石薄膜生长过程中，与金刚石反应，在膜基界面通过析出石墨碳，降低薄膜的附着力。为了增加薄膜附着力，通常采用酸腐蚀Co、钝化Co以及施加过渡层[5~7]等方法。Vandierendock等[7]直接在含10%Co的刀具上采用磁控溅射法制备W和WC过渡层，发现纯W过渡层对附着力没有改进，而WC过渡层能有效地增强附着力。本研究改进W过渡层的制备方法，极大地提高薄膜附着力。

2 实 验

2.1 W过渡层的制备

采用市售YG6硬质合金作为衬底，首先用10%HNO_3恒温腐蚀5 min，除去浸润在WC晶粒表面的Co，将试样分为A、B两组，A试样在氢等离子体中使基体表面的WC脱碳，脱碳条件为：微波功率

* **收稿日期**：2003-03-27；**修回日期**：2003-10-15
基金项目：湖北省科技攻关计划(2002AA105A02)
作者简介：王传新(1965—)，男，博士研究生，高级工程师，主要研究方向：低温等离子体应用.
E-mail：wcx65@sohu.com

1200 W,氢气压力为 4 kPa,时间为 30 min。然后将两组试样一起放入磁控溅射镀膜机中镀 W 膜,镀膜参数如下:衬底温度 500 ℃,氩气压力为 0.5 Pa,溅射电压为 420 V,电流为 0.6 A,时间为 15 min,W 膜厚度约 2～3 μm。

2.2 W 过渡层的碳化

镀 W 后的试样如直接沉积金刚石薄膜,形核率很低,需要预先进行碳化处理。在微波等离子体化学气相沉积装置中,使用甲烷作为碳源,对镀 W 后的试样进行碳化,同时对基片施加负偏压,碳化条件为:微波功率 1000 W,CH_4 与 H_2 的比为 5%,总气压为 4 kPa,偏压为－350 V,时间为 30 min。施加负偏压的主要目的是促进 W 的碳化,并增加刀具表面的显微粗糙度。

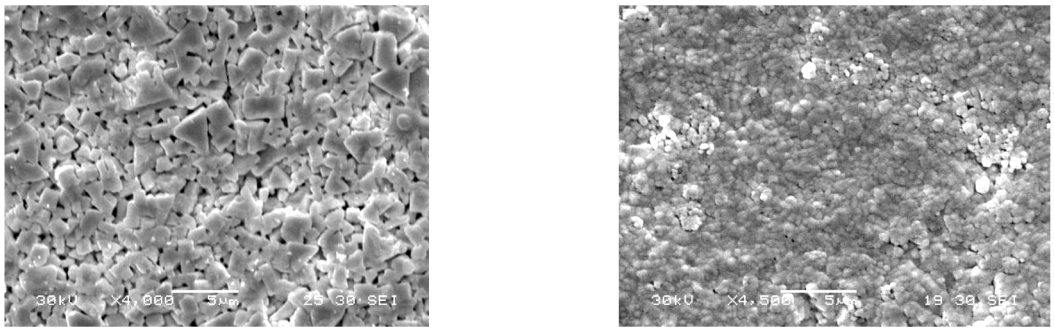
2.3 金刚石薄膜生长及测试

金刚石薄膜形核和生长在不锈钢腔体式微波等离子体化学气相沉积装置中进行。装置示意图参见文献[8]。采用 H_2 和 CH_4 作为气源,气体总流量为 100 cm^3/min(Standard),微波功率维持 800 W,温度约 800 ℃;形核时 CH_4 与 H_2 比为 1.5%,总压力为 3.5 kPa,偏压为－150 V,时间为 30 min;生长时 CH_4 与 H_2 比降为 1.2%,总压力为 4.5 kPa,时间为 10 h。薄膜厚度约 6～7 μm。

采用日本 JSM-5501LV 扫描电子显微镜观测表面形貌,采用 MKI-1000 Raman 光谱仪测试 Raman 谱,采用日本岛津 XD-5A 型 X 射线衍射仪测试表面结构,采用布洛维显微硬度计测试金刚石薄膜的附着力。所用金刚石压头为圆锥形,圆锥角为 120 °,圆锥顶部直径为 0.2 mm。

3 结果及讨论

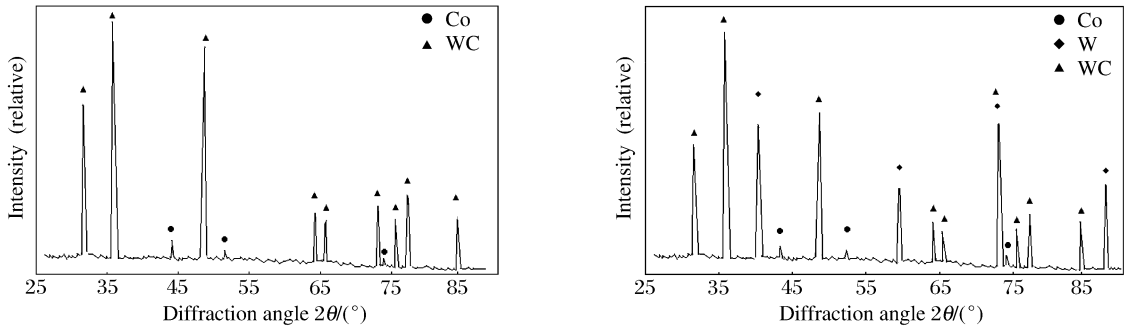
图 1(a)所示为试样 A 经氢等离子体脱碳后的 SEM 图,可以看到清晰的 WC 晶粒,晶粒间的钴粘接相已被蒸发,留下一些空洞。图 1(b)所示为试样 A 上镀 W 后的 SEM 图,试样表面均匀覆盖了一层 W 膜,钴蒸发后留下的空洞已被填充,提高了基体表面的致密度,有利于 W 膜碳化后恢复刀具表面的硬度。图 2 所示为试样 A 在氢等离子体处理前后的 X 射线衍射图,从图中可看出,氢等离子体处理后,刀具表面出现了纯 W 的衍射峰。图 3 中从左至右依次为试样 A 在酸蚀前、后及氢等离子体刻蚀处理后的 EDAX 图,酸蚀前因表面有一层钴润湿在 WC 表面,探测到的表面钴含量高达 15.33%,远高于 YG6 刀具 6%的平均值,酸蚀 5 min 后,表面钴含量剧降至 1.29%,采用氢等离子体刻蚀后,钴含量进一步降至 0.83%,说明真空中,在等离子体轰击下钴有蒸发现象。图 4 为试样 A 生长金刚石薄膜后的 SEM 图和 Raman 谱,主要为(111)晶面,Raman 谱中除了在 1332 cm^{-1} 附近出现金刚石特征峰外,在 1550 cm^{-1} 附近也出现非金刚石相碳的特征峰,由于刀具涂层生长工艺要求尽可能地保证附着力,生长时甲烷浓度偏高,因而薄膜中非金刚石相碳含量稍高一些,由于在 Raman 测试中,非金刚石成分(如石墨、无序碳等)的灵敏度大约是金刚石的 50 倍,因此,金刚石薄膜表面仍以 sp^3 结构为主。试样 B 的 SEM 图和 Raman 谱与试样 A 类似,说明 WC 过渡层能很好地起到减弱钴粘结相的有害作用。X 射线衍射实验也表明,两试样的衍射图类似,均包含 WC、金刚石和微弱的钴衍射峰,没有探测到 η 相的存在。



(a) Plasma decarburized (b) W interlayer deposited

图 1 试样 A 经等离子体脱碳后及镀 W 后的 SEM 图

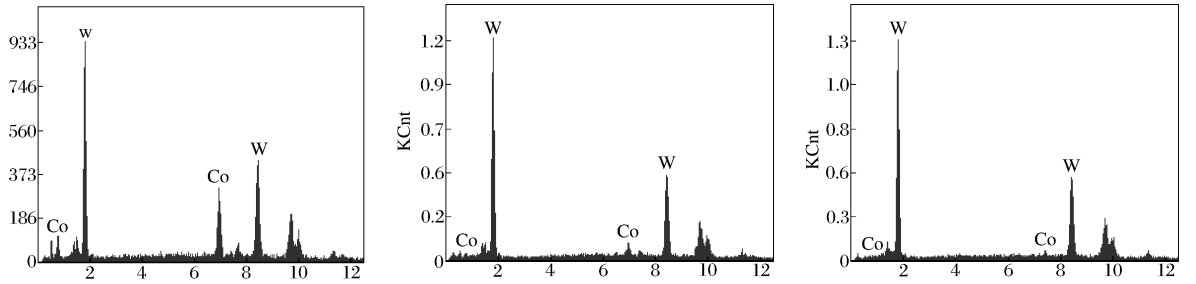
Fig. 1 Surface topographies of sample A



(a) Before hydrogen treating　　(b) After hydrogen treating

图 2　试样 A 在氢等离子体处理前、后的 XRD 谱

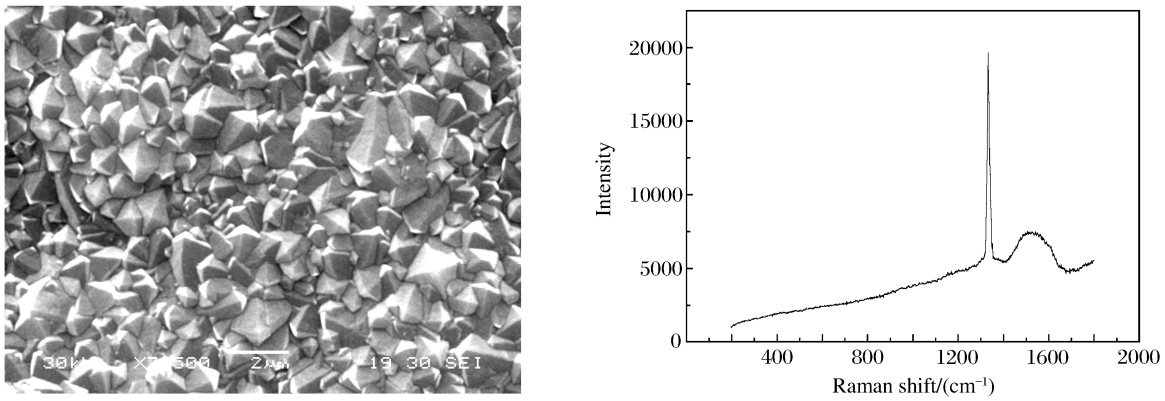
Fig. 2　X-ray diffraction patterns of sample A



(a) Before acid etching　　(b) After acid etching　　(c) After hydrogen plasma etching

图 3　刀具在腐蚀前、后及氢等离子体刻蚀后的 EDAX 谱

Fig. 3　EDAX analysis of the insert before diamond deposition



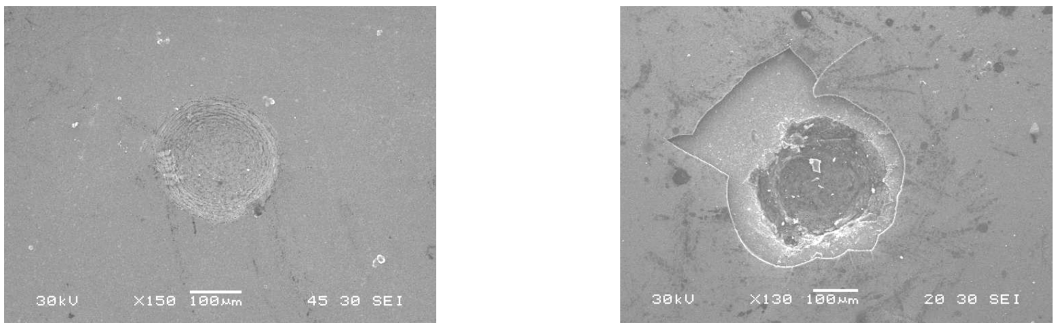
(a) Surface morphology　　(b) Raman spectrum

图 4　试样 A 表面 SEM 图和 Raman 谱

Fig. 4　Diamond coating deposited onto sample A

图 5 所示为试样 A 和试样 B 生长金刚石薄膜后,经 1000 N 载荷测试后的压痕图,从图中可看出,试样 A 经 1000 N 载荷的金刚石压头测试后,压痕很小,在形变最大的压痕处,金刚石薄膜与基体结合很好并没有脱落;而试样 B 压痕较大,且在压痕处金刚石薄膜与基体剥离,与文献[7]报道的结果类似。说明试样 A 的附着力要好的多。通过加大载荷,使试样 A 的薄膜也发生局部剥落,图 6(a)为试样 A 剥落区域的 SEM 图,与图 1(a)相比可知,刀具表面 WC 与原始的 WC 晶粒有很大区别,基体表面 WC 晶

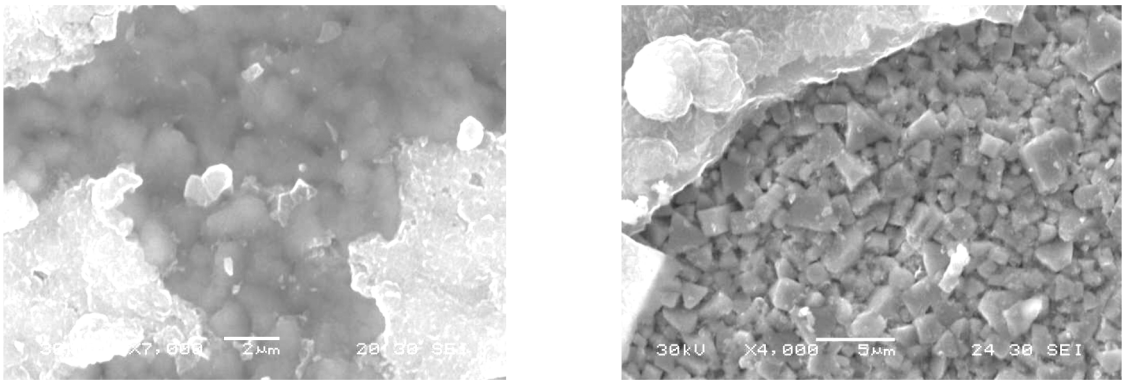
粒已联成一片，说明 W 膜与 WC 晶粒表层被 H 等离子体还原的 W 在碳化时通过化学反应已与基体连为一体，形成化学反应型界面，因而改善了过渡层与基体的结合状况。这样 W 膜碳化后形成的致密微晶 WC 层就能有效地阻挡基体体内的钴向表面的扩散，从而抑制了钴的催化作用，消除 Co 对金刚石薄膜附着力的不利影响。图 6(b)为试样 B 压痕处金刚石薄膜剥落后基体的 SEM 图，原始 WC 晶粒清晰可见，显然，W 碳化后形成的 WC 过渡层随金刚石薄膜一起剥落了。这种现象说明，金刚石薄膜与 WC 过渡层的附着力要高于 WC 过渡层与基体的附着力。表明了 W 膜碳化后形成的 WC 与基体 WC 之间仅仅是物理吸附和机械钳合，存在明显的分界面，因而结合较差，在使用金刚石压头加压时，两者发生分离。这种界面结构的差异可能是试样 B 附着力较差的主要原因。



(a) Sample A (b) Sample B

图 5 试样 A 和试样 B 经 1000 N 载荷测试后的 SEM 图

Fig. 5 SEM graphs of the indentation on the diamond layer with 1000 N

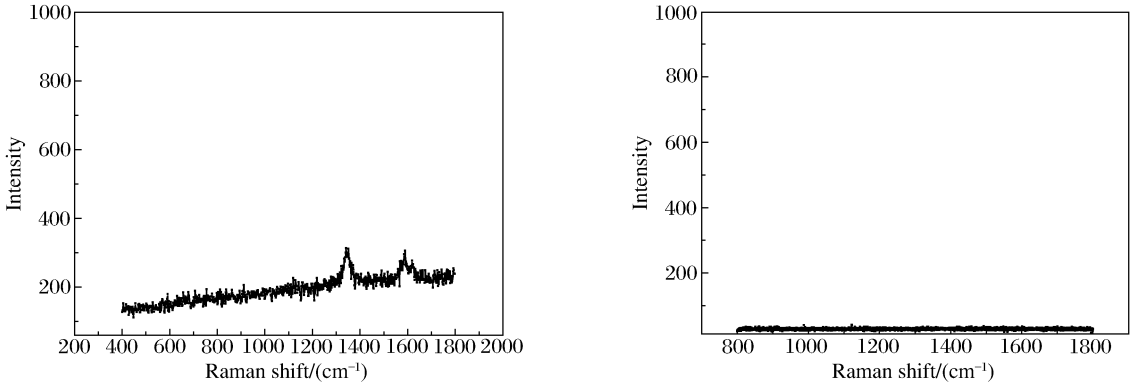


(a) Sample A (b) Sample B

图 6 金刚石薄膜剥落后基体的 SEM 图

Fig. 6 SEM micrographs of the interface between CVD diamond and the surface of WC-Co

为了进一步考察单质碳是否渗透 WC 过渡层，到达 WC 过渡层与基体结合处，对两试样压痕处金刚石薄膜脱落处进行 Raman 分析，如图 7 所示。试样 A 上出现了微弱的表征无序碳及石墨碳的 D 峰和 G 峰，可能是形核时刀具表面出现过饱和碳，没有被原子 H 完全刻蚀而残存下来的；而试样 B 上没出现任何信号，说明单质的游离碳并没有穿透 WC 过渡层，这样过渡层起到了很好的屏蔽作用；此外，将金刚石薄膜剥落后，进行 XRD 测试结果也表明，并没有探测到 η 相存在。进一步证实过渡层的隔离作用。而试样 A 中结合界面的改善则增加过渡层-基界面结合力，从而提高金刚石薄膜对刀具基体的附着力。



(a) Sample A　　(b) Sample B

图 7　在压痕处金刚石薄膜剥落部分的 Raman 谱

Fig. 7　Raman spectra from the center of sample where the coatings had flaked off

值得指出的是,虽然单纯的氢等离子体脱碳处理也能增强薄膜附着力,但这种处理也存在一些问题。一方面,如图 1(a)所示,在 WC 脱碳的同时,钴在真空中蒸发,留下空洞,降低基体的硬度,这对刀具加工性能是有不利影响的;另一方面,这种处理也并不能完全消除 Co 的有害影响。因为钴能很好地润湿 WC 的表面,在薄膜生长过程中,刀具表层因钴蒸发而产生空洞,底部的钴就会通过润湿表层 WC 晶粒的侧面,扩散到金刚石薄膜/基体的界面。而本研究中通过镀 W 在表面形成致密的微晶 WC 层,一方面填充钴蒸发后留下的空洞,增加基体强度,另一方面,这层致密的微晶 WC 能阻碍钴向界面的扩散,消除钴的有害影响[7]。

金刚石薄膜附着力增强的另一个原因与偏压碳化及偏压形核有关。碳化时使用高的偏压值,使高能含碳粒子撞击基体表面,一方面加速碳向基体内扩散,增加碳原子的扩散深度,促进基体碳化,使基体表面脱碳后形成的 W 与镀 W 层通过碳化熔为一体,增加了镀 W 层与基体的结合强度;另一方面,高能粒子轰击也会提高表面显微粗糙度。实验表明,采用镜面抛光的硅片取代刀具,硅片表面被轰击得凹凸不平,表面粗糙度的提高增加了膜基结合界面,增加了表面对薄膜的机械钳合作用。此外,负偏压形核也对附着力增强起到促进作用。虽然增加金刚石形核的方法很多[9~12],但负偏压形核法是一种常用方法,除了能极大地提高金刚石形核密度外,同时也提高薄膜的附着力。Wang 等[12]研究金刚石薄膜在 Mo 上的附着力,且从理论上证明,加负偏压时,附着力随偏压电压的增加而增加,但由于过高的偏压值会降低金刚石形核密度。因此,碳化后必须适当降低偏压值进行形核。同时,在形核时适当降低甲烷浓度,可减少表面非晶碳的含量,从而降低界面处存在的非晶碳对附着力的不利影响[13]。实验结果也直接证实,这样处理有很好的效果,从图 5(b)也可以看出,经过偏压碳化与偏压形核后,金刚石薄膜与表层 WC 一起剥落了,说明他们之间的附着力大于表层 WC 与基体 WC 的结合力。

4　结　论

在微波等离子体化学气相沉积装置中,研究了两种不同的 W 过渡层/基体结合界面对金刚石薄膜与 WC-6%Co 附着力的影响。采用氢等离子体脱碳、磁控溅射镀 W、高偏压碳化等方法,在 YG6 衬底表面形成化学反应型界面,W 膜在碳化时和基体 WC 连为一体,极大地增加了 W 膜与基体的附着力,明显优于直接镀钨、碳化形成的物理吸附界面。采用高负偏压进行碳化,能提高表面显微粗糙度,增加膜与基体的机械钳合,而负偏压形核增加核密度,从而增加膜与基体的接触面积。极大地提高金刚石薄膜在刀具上的附着力。

References:

[1] Zhou Z J, Li G, Yang Z F, et al. The Effect of c-BN Inclusion on the Densification and Microstructure of Fine-Grained Polycrystalline Diamond Compact [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2001, 15(3): 229－234. (in Chinese)
周振君, 李 工, 杨正方, 等. 掺杂立方氮化硼对金刚石聚晶致密化和显微结构的影响 [J]. 高压物理学报, 2001, 15(3): 229－234.

[2] Deng F M. Graphitization Process of Diamond Surfaces during the Sintering of Diamond Cobalt System under High Pressure and Temperature [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2001, 15(3): 235－240. (in Chinese)
邓福铭. 超高压高温烧结中金刚石表面石墨化过程再研究 [J]. 高压物理学报, 2001, 15(3): 235－240.

[3] Wen C, Zhou G, Hao Z Y, et al. Study on the Property of Nanometric Diamond Particles under High Temperature and High Pressure [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2000, 14(2): 119－124. (in Chinese)
文 潮, 周 刚, 郝兆印, 等. 高温高压下纳米金刚石粉的特性研究 [J]. 高压物理学报, 2000, 14(2): 119－124.

[4] Polini R, Bravi F, Mattei G, et al. Effect of WC Grain Growth Inhibitors on the Adhesion of Chemical Vapor Deposition Diamond Films on WC-Co Cemented Carbide [J]. Diamond and Related Materials, 2002, 11: 242－248.

[5] Silva S, Mammana V P, Salvadori M C, et al. WC-Co Cutting Tool Insert with Diamond Coatings [J]. Diamond and Related Materials, 1999, 8: 1913－1918.

[6] Buck V, Deuerler F. Enhanced Nucleation of Diamond Films on Pretreated Substrates [J]. Diamond and Related Materials, 1998, 7: 1544－1552.

[7] Vandierendonck K, Nesladek M, Kadlec S, et al. W/WC Diffusion Barrier Layers for CVD Diamond Coatings Deposited on WC-Co: Microstructure and Properties [J]. Surf and Coat Tech, 1998, 98: 1060－1065.

[8] Wang C X, Wang J H, Ma Z B, et al. Brim Effect of Negative Bias-Enhanced Nucleation of Diamond Film on Silicon Substrate [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2003, 17(2): 145－148. (in Chinese)
王传新, 汪建华, 马志斌, 等. 金刚石薄膜负偏压形核的边缘效应 [J]. 高压物理学报, 2003, 17(2): 145－148.

[9] Zhang W J, Sun X S, Peng H Y, et al. Diamond Nucleation Enhancement by Direct Low-Energy Ion-Beam Deposition [J]. Phys Rev B, 2000, 61(8): 5579－5586.

[10] Yang G W. Study on Positive Bias Controlled Nucleation of CVD Diamond Thin Films [J]. Vacuum, 1997, 3: 19－22. (in Chinese)
杨国伟. 正偏压控制 CVD 金刚石薄膜成核的理论研究 [J]. 真空, 1997, 3: 19－22.

[11] Chen Q, Lin Z D. Negative Bias Enhanced Nucleation of Diamond on Si via Hot Filament Chemical Vapor Deposition [J]. Appl Phys Lett, 1996, 68: 2450－2452.

[12] Wang W L, Liao K J, Fang L, et al. Analysis of Diamond Nucleation on Molybdenum by Biased Hot Filament Chemical Vapor Deposition [J]. Diamond and Related Materials, 2001, 10: 383－387.

[13] Malcher V, Mrska A, Kromka A, et al. Diamond Film Coated on WC/Co Tools by Double Bias-Assisted Hot Filament CVD [J]. Current Applied Physics, 2002, 2: 201－204.

Effects of W Diffusion Barrier Layer for Diamond Coatings Deposited on WC-Co Substrates

WANG Chuan-Xin[1,2], WANG Jian-Hua[1], MAN Wei-Dong[1,2], MA Zhi-Bin[1], WANG Sheng-Gao[1], KANG Zhi-Cheng[2]

(1. *Province Key Laboratory of Plasma Chemical & Advanced Materials, Wuhan Institute of Chemical Technology, Wuhan* 430073, *China*;
2. *Institute of Plasma Physics the Chinese Academy of Sciences, Hefei* 230031, *China*)

Abstract: Two different W interlay/substrate bonding interfaces for the adhesion of diamond film deposited on WC-Co substrate were investigated using bias enhancing nucleation method, in microwave plasma enhanced chemical vapor deposition (MWCVD) device. The results indicate that hydrogen

plasma decarburization, W interlayer sputtering, recarburization with negative biasing induce chemical reaction bonding interface formed between the W interlayer and the substrate. Recarburized W interlayer in the initial diamond deposition strongly adhere to WC grains on the surface of WC-Co substrate, and consequently improved the adhesion of diamond film on WC-Co substrate. This pretreatment improved the adhesion of diamond film more obvious, compared with sputtering W interlayer directly on the substrate, in which physical bonding interlayer formed. Carburization with high negative biasing can improve the roughness of the substrate surface, and consequently improve the effect of mechanical interlock. The nucleation density was increased by negative biasing and therefore improved the contact area between the diamond film and the substrate, consequently improved the adhesion of diamond film on WC-Co substrate.

Key words: diamond coatings; adhesion; cemented carbide; WC diffusion barriers

《高压物理学报》征稿简则

《高压物理学报》是我国高压物理领域唯一的专业性学术刊物,在国内外公开发行。《高压物理学报》力求及时报道高压物理学科基础理论和应用研究方面具有创新性、高水平、有重要意义的研究成果,读者对象为国内外科技工作者。《高压物理学报》征稿内容为动态及静态高压技术,人工合成新材料,高温高压下材料的力学、光、电、磁等特性以及物质微观结构的研究,动态及静态高压研究中的测试技术,高温高压下的相变,高温高压物态方程等。《高压物理学报》接受中、英文稿件。

来稿应论点明确、数据可靠、逻辑严密、文字简练、图表清晰。每篇论文的篇幅应在 6000～12000 字以内,论文格式请参考近期出版的《高压物理学报》。请使用中华人民共和国法定计量单位。第一作者应确保全体作者同意文章署名,并提供所有联系方式,简要介绍工作背景和论文意义。来稿应一式 3 份。稿件中所有图题、图注、表题、表注均为中、英文对照,图、表中的文字一律用英文。

自 1987 年创刊以来,《高压物理学报》取得了较大的成就。2001 年,《高压物理学报》被科技部和国家新闻出版总署评为"中国期刊方阵"双效期刊。国际主要检索系统"EI Compendex"和"CA"一直收录《高压物理学报》文章。由北京高校图书馆期刊工作研究会和北京大学图书馆编著的《中文核心期刊要目总览》连续三版把《高压物理学报》列为物理学类核心期刊(北京大学出版社,1992 年、1996 年、2000 年)。据中国科学引文数据库公布的"2000 年影响因子最高的中国科技期刊 300 名排行榜"显示,《高压物理学报》影响因子为 0.3627,全国排名第 94 名,列物理类期刊第 3 名。

《高压物理学报》一贯秉承服务科学、服务读者、服务作者的办刊理念,慎重对待每一篇来稿,尊重作者劳动。优秀稿件享有快速发表通道,重大创新性成果可在 3 个月甚至更短时间内刊出。为缩短邮寄时间,编辑部建议作者使用电子邮件投稿。

重点注意事项

▲ 中英文摘要　作为文章精华部分,中、英文摘要一定要仔细斟酌,特别是英文摘要,其质量直接决定文章能否被 EI Compendex 收录。《高压物理学报》要求文章的中文摘要在 200～400 个字之间,英文摘要不少于 120 个单词;摘要内容千万不要泛泛而谈,应有具体内容。为促进论文的国际交流,英文摘要必须:(1) 拥有与论文同等量的主要信息,应重点包括 4 个要素:即研究目的、方法、结果、结论等,结果、结论是最重要的;应要素齐全,繁简得当。(2) 以提供论文梗概为目的,不得评论、解释论文内容。(3) 英文摘要中尽量避免特殊字符(希腊字符、上下标)及特殊字符组成的数学表达式,且第 1 句不要与英文题名重复。

▲ 参考文献　科技论文必须引用参考文献,《高压物理学报》要求作者应充分著录参考文献,并尽量引用近期期刊文章。中文参考文献必须附英译文,著录项目齐全。

▲ 版权与稿酬　《高压物理学报》已加入《中国学术期刊(光盘版)》和万方数字化科技期刊群。凡经本刊录用的稿件,作者便自动将光盘版和网络版出版权转让给《高压物理学报》编辑部,编辑部不再另行通知。来稿一经发表,即付稿酬(包括光盘版和网络版稿酬)。

来稿请寄:四川绵阳 919 信箱 110 分箱《高压物理学报》编辑部,邮政编码:621900

电子邮件:gywl@chinajournal.net.cn; gaoya@caep.ac.cn (投稿、征订、咨询)

电　　话:(0816)2490042; 传真:(0816)2282695

《高压物理学报》编辑部启