

甲烷浓度对硬质合金微型立铣刀表面生长 金刚石涂层的影响

张松全 王 陶 唐永炳

(中国科学院深圳先进技术研究院 功能薄膜材料研究中心 深圳 518055)

摘 要 金刚石涂层的应用可显著提升刀具使用寿命。文章采用钨丝为热丝, 氢气、甲烷为反应气体, 通过热丝气相沉积法在不同甲烷浓度下对硬质合金立铣刀表面进行沉积金刚石涂层。通过扫描电子显微镜、拉曼光谱对不同甲烷浓度下金刚石涂层的表面形貌、涂层质量进行分析。结果显示, 随着甲烷浓度增加, 涂层中二次形核率增加、金刚石晶粒尺寸变小, 金刚石晶粒能够完好地嵌入到硬质合金表面形成机械锁扣结构, 提高膜-基结合强度, 但过高的甲烷浓度使得活性氢原子对石墨的刻蚀强度减弱, 使得涂层中金刚石晶粒晶界处非金刚石碳相含量逐渐增加, 涂层质量下降。当甲烷浓度为 3% 时, 硬质合金立铣刀表面金刚石涂层结晶度高、晶粒间接触紧密、涂层中非金刚石碳相含量低、膜-基结合强度高, 端面处未出现涂层剥落现象。文章工作有助于理解热丝气相沉积法中碳源浓度对表面金刚石涂层沉积效果及涂层失效的影响, 使硬质合金立铣刀表面金刚石涂层沉积工艺得到进一步优化。

关键词 热丝气相沉积; 金刚石涂层; 硬质合金; 微型立铣刀; 膜-基结合强度
中图分类号 TG 74 **文献标志码** A

Effect of Methane Concentration on Deposition of Diamond Thin Films on Cemented Carbide Micro End-Mill

ZHANG Songquan WANG Tao TANG Yongbing

(Functional Thin Films Research Center, Shenzhen Institutes of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences,
Shenzhen 518055, China)

Abstract In order to improve the working life of micro end-mill, the diamond coatings were prepared by hot filament chemical vapor deposition (HFCVD) method with various methane concentrations. Scanning electron microscopy and Raman scattering analyses were carried out to characterize the surface morphology and coating property. With the increasing of methane concentration, the secondary nucleation rate was enhanced and the diamond grain size was decreased, which helped the diamond grain to embed into cemented carbide substrate, and improved film-substrate adhesion. Excess methane concentration weakened the etching ability of atom

收稿日期: 2017-04-10 修回日期: 2017-05-18

基金项目: 广东省创新团队项目(2013C090); 广东省自然科学基金(2014A030310482); 深圳市科技计划项目(JCYJ20160122143155757); 中国科学院科研设备项目(yz201440)

作者简介: 张松全, 硕士研究生, 研究方向为金刚石薄膜的制备; 王陶, 博士, 研究方向为金刚石薄膜的制备及应用; 唐永炳(通讯作者), 博士, 研究员, 研究方向为硬质与超硬涂层, E-mail: tangyb@siat.ac.cn.

hydrogen on graphite phase, leading to higher fraction of non-diamond phase among diamond boundaries. While the methane concentration was 3%, the diamond coating deposited on micro end-mill possessed high crystallinity, good adhesion, more compact grains and low non-diamond phase. There was also no delamination occurred at the edge of end-mill. This work not only benefit us from understanding the effect of methane concentration on deposition of diamond film on cemented carbide micro end-mill and the mechanism of diamond film failure, but also provides basis for optimizing the parameters for diamond deposition on end-mills.

Keywords hot filament chemical vapor deposition; diamond coating; cemented carbide; end mills; film-substrate adhesion

1 引言

热丝化学气相沉积 (Hot Filament Chemical Vapor Deposition, HFCVD) 法由于其沉积面积广、技术成熟、设备简单、生产成本低等特点, 被广泛应用于大批量微型立铣刀表面金刚石涂层的沉积^[1,2]。目前, 国内外就如何提高表面镀有金刚石薄膜的复杂形状刀具 (如立铣刀、钻头、丝锥等) 的使用寿命和切削性能进行了大量的相关研究。Sun 等^[3]提供了一种利用 Ar-H₂ 刻蚀脱碳的前处理工艺, 有效增强了金刚石薄膜与基体之间的结合力并降低了涂层表面粗糙度。Chen 等^[4]采用电子辅助热丝化学气相沉积设备在经过多步化学预处理后的 K10 钻头表面沉积生长金刚石涂层, 极大地提升了钻头的使用寿命及产品的加工质量。Zhang 等^[5]在沉积涂层中分别进行了硼或硅的掺杂, 实验表明硼或硅的掺杂均有效地提高了基体与薄膜之间的结合强度以及钻头对碳纤维复合板的加工寿命。然而, 在复杂形状上沉积金刚石涂层时仍存在形核密度低、生长速率慢、表面粗糙度高、内应力过大等问题, 这在一定程度上限制了其在航空航天和先进制造领域的应用。本文将针对复杂形状立铣刀上沉积金刚石薄膜的以上问题进行研究。

金刚石涂层的性能与沉积参数密切相关。有研究表明^[6], 碳源浓度对涂层的成分和形貌有着

重要影响, 当碳源浓度过低时, 低浓度的活性碳基团会降低金刚石薄膜的形核密度和生长速率; 而过高的碳源浓度会造成活性氢原子刻蚀石墨能力的下降, 进而导致金刚石薄膜的纯度下降。硬质合金切削刀具由于其形状复杂, 导致其表面沉积金刚石涂层较为困难。除此之外, 如何让金刚石薄膜均匀地沉积在硬质合金表面也是较难解决的一个问题, 特别是金刚石薄膜在刀刃处的沉积生长, 沉积温度过高会导致薄膜晶粒尺寸和内应力过大, 引起薄膜在加工过程中产生开裂。另外, 钴作为硬质合金上沉积金刚石薄膜时基体中的粘结剂, 不仅会抑制金刚石薄膜的生长, 还会促进碳的非金刚石相的生成^[7]。此外, 金刚石晶粒与基体之间存在微小孔隙, 这些微小孔隙的存在, 减少了金刚石涂层与基体的接触面积, 降低了涂层与基体之间的结合力^[8,9]。本文采用热丝辅助化学气相沉积技术, 在形状复杂的微型立铣刀硬质合金刀具表面进行金刚石涂层的制备, 着重分析研究甲烷浓度对金刚石涂层微观形貌及质量的影响。

2 实验

2.1 实验材料

两刃球头铣刀 (厦门金鹭特种合金有限公司, UA100-B2-03006, R1.5×6×50×d4); 六

氰合铁(III)酸钾($K_3[Fe(CN)_6]$, sigma-aldrich, 99.5%); 氢氧化钾(上海化学试剂公司, 82%); 硫酸(东江化学试剂有限公司, 95%~98%); 过氧化氢(上海凌上化工有限公司, 30%); 无水乙醇(上海凌上化工有限公司); 丙酮(上海凌上化工有限公司)。

2.2 实验设备

本实验采用热丝辅助化学气相沉积生长系统(HF-650), 对硬质合金微型立铣刀表面进行金刚石涂层的沉积制备。该系统由真空反应室、真空系统、排气系统、进气流量控制系统、热丝加热电源、直流偏压控制系统、基体温度监测设备以及基体水冷系统等组成。采用电子扫描显微镜(FE-SEM S-4800, Hitachi)对硬质合金立铣刀金刚石涂层沉积前后的表面形貌进行表征。Raman 光谱(HORIBALabRAM HR800, Horiba)是一种优异的非接触无损表征技术, 其能够对硬质合金立铣刀表面所沉积金刚石涂层碳结构的变化(sp^3 、 sp^2 、 sp^1)以及金刚石涂层的质量进行检测。涂层残余应力计算公式如下^[10]:

$$\sigma = -0.567 \times (V_s - V_0) \quad (1)$$

其中, σ 的单位为 GPa, 正值时为拉应力, 负值时为压应力; V_s 为金刚石特征峰所处位置, 单位为 cm^{-1} ; V_0 为单晶金刚石特征峰, $V_0 = 1332 cm^{-1}$ 。

2.3 金刚石涂层沉积

2.3.1 铣刀预处理

由于硬质合金立铣刀中充当粘结剂的钴在金刚石涂层沉积生长过程中会催化石墨的生成, 从而降低金刚石涂层的质量, 弱化金刚石涂层与铣刀表面之间的附着力^[11,12]。本实验采用酸碱两步

法对硬质合金立铣刀进行化学预处理, 有效地去除了铣刀表面的粘结相钴。表面预处理后, 铣刀表面形成的凹凸形貌会与生成的金刚石颗粒形成机械咬合结构, 从而增强铣刀与涂层的结合强度^[13]。酸碱两步法化学预处理的主要步骤为: 首先, 将铣刀工作部位浸没在 Murakami 碱溶液^[14,15] ($5 g K_3[Fe(CN)_6] + 5 g KOH + 50 mL H_2O$) 中静置 10 min, 再放置于无水乙醇溶液中超声清洗 20 min, 去除残余碱液以及表面粘附物; 随后, 将铣刀静置于酸液 ($10 mL H_2SO_4 : 100 mL H_2O_2$) 中 10 s, 用水冲洗后置于无水乙醇中超声 20 min 后用氩气吹干。在金刚石涂层沉积生长前, 将经两步法处理后的铣刀放入到金刚石粉悬浊液 (100 mL 无水乙醇与 250 μL 金刚石配置而成) 中超声 30 min。对铣刀表面进行预植晶种处理, 能够提高金刚石涂层的晶粒度以及膜-基结合力^[16,17]。

2.3.2 实验过程与参数选择

将预处理后的立铣刀放置于真空反应室中, 与热丝相垂直, 立铣刀底部直接与水冷基座相接触, 铣刀间距为 16 mm, 由石墨盘进行固定。所采用热丝为 9 根直径为 0.5 mm 的 M 型钼丝, 钼丝平行地分布在电极棒上, 其间距为 16 mm。为了防止钼丝在高温条件下膨胀弯曲, 将各段钼丝的一端用高温弹簧进行固定, 另一端用钼螺钉进行固定并绷紧钼丝, 从而保证沉积过程中温度场的稳定。将反应室的真空度抽至 0.5 Pa 后通入一定比例的甲烷和氢气, 待腔体气压达到 4 kPa 后对热丝施加电压与电流进行碳化处理。碳化期间输入电流保持 161 A, 腔体气压为 4 kPa, 碳化时间为 1 h。钼丝碳化好后即可进行金刚石涂层

表 1 热丝化学气相沉积金刚石涂层工艺参数

Table 1 Deposition parameters of diamond by hot filament chemical vapor deposition

工艺参数	功率 (kW)	气压 (kPa)	CH ₄ : H ₂ (%)	热丝与基体间距 (mm)	基体温度 (°C)	沉积时间 (h)
方案 1	6.3	4	2	10	800	1.5
方案 2	6.3	4	3	10	800	1.5
方案 3	6.3	4	4	10	800	1.5

的沉积制备, 本实验金刚石涂层沉积工艺参数见表 1。

3 实验结果与讨论

3.1 预处理分析

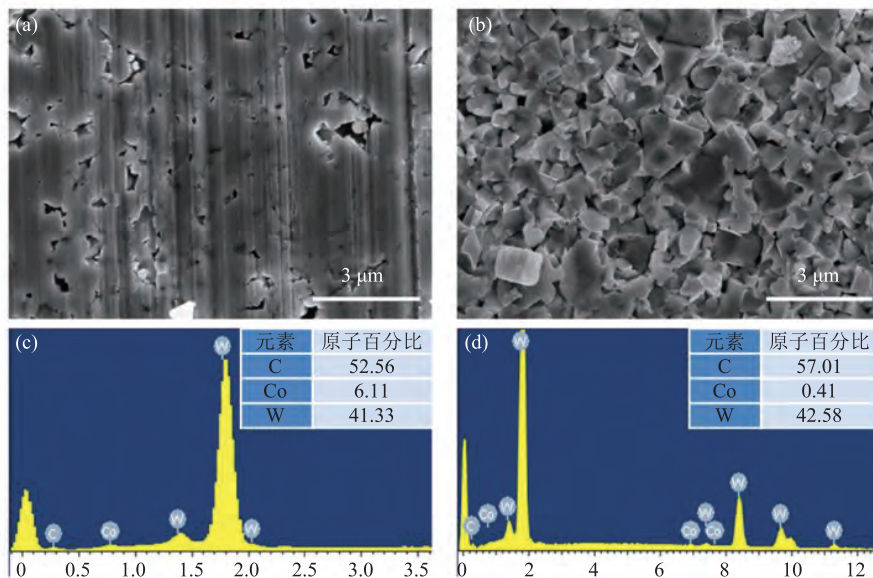
图 1 为硬质合金立铣刀预处理前后的表面形貌图以及元素分布图。其中, 图 1(a)、(b) 分别为硬质合金刀具表面经两步法化学刻蚀处理前后的表面形貌图; 图 1(c)、(d) 分别为图 1(a)、(b) 相应区域的钴元素分布图。从图 1 可以发现, 硬质合金立铣刀表面经过两步法处理后出现明显的蚀坑形貌, 被腐蚀后的碳化钨颗粒分布均匀。腐蚀后的碳化钨粒径约为 $1\ \mu\text{m}$, 呈不规则外形, 具有比较尖锐的边角。球铣刀表面中微小孔隙、碳化物颗粒尖锐边角等缺陷位置是预植晶处理中金刚石颗粒的优先附着点以及后续金刚石涂层沉积生长中金刚石的优先形核点^[18]。通过对比图 1(c)、(d) 的元素总谱图以及元素 C、W、Co 的原子百分比对比可得, 经两步法化学刻蚀

后, 表面区域的金属钴基本被清除干净, 只有些许残留在碳化钨颗粒间隙处。硬质合金立铣刀表面的粘结相金属钴从处理前的 6.11 wt% 下降到 0.41 wt%, 极大地降低了合金表面的钴含量, 弱化了金刚石涂层沉积过程中钴元素对石墨的催化形成作用, 极大地改善了金刚石涂层质量以及涂层与铣刀表面基体的结合强度。

3.2 甲烷浓度对金刚石涂层表面形貌的影响

本文主要研究了不同的甲烷含量对微型硬质合金立铣刀表面沉积金刚石涂层表面形貌、涂层质量以及金刚石涂层与铣刀基体间结合强度的影响。图 2~4 分别展示了在不同甲烷浓度时, 在铣刀表面沉积金刚石涂层后的两端刃后刀面以及端刃容屑槽的扫描电子显微镜表面形貌图。

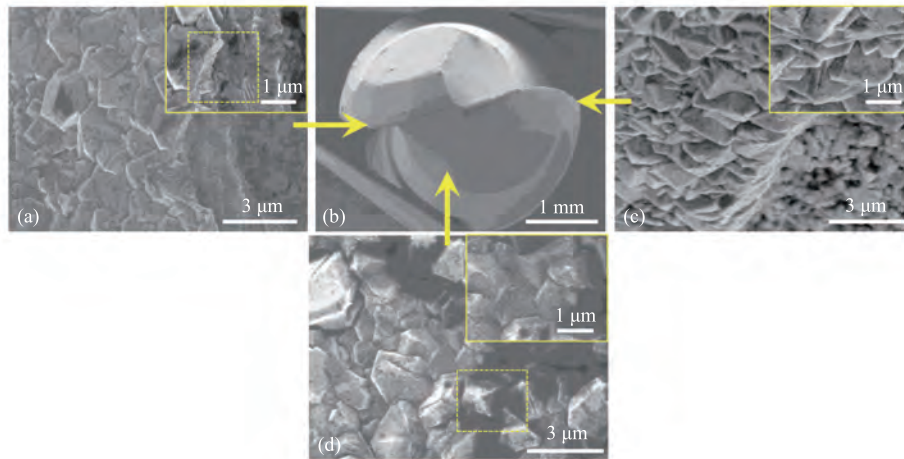
在甲烷浓度为 2% 时, 立铣刀两端刃后刀面以及端刃部位的高低倍表面形貌如图 2 所示。图 2(b) 为立铣刀整个工作部位的低倍图, 经沉积金刚石涂层后, 其外形保持完整, 表面光滑。图 2(d) 为立铣刀容屑槽部位局部的高低倍形貌图, 从其所展示的金金刚石表面形貌图可以看出, 在



(a)、(b) 为铣刀表面预处理前后的表面形貌; (c)、(d) 分别为 (a)、(b) 相对应的 EDS 能谱图以及元素原子百分比

图 1 硬质合金立铣刀预处理前后的表面形貌图以及元素分布图

Fig. 1 Surface morphologies of milling cutter and corresponding energy dispersive X-ray spectroscopy spectrum before and after two step treatment



(a)、(c)为铣刀两端刃后刀面形貌图；(b)铣刀头部整体图；(d)铣刀端刃容屑槽处形貌图

图2 工艺方案1条件下(甲烷浓度2%)沉积金刚石涂层后立铣刀各个部位的形貌图

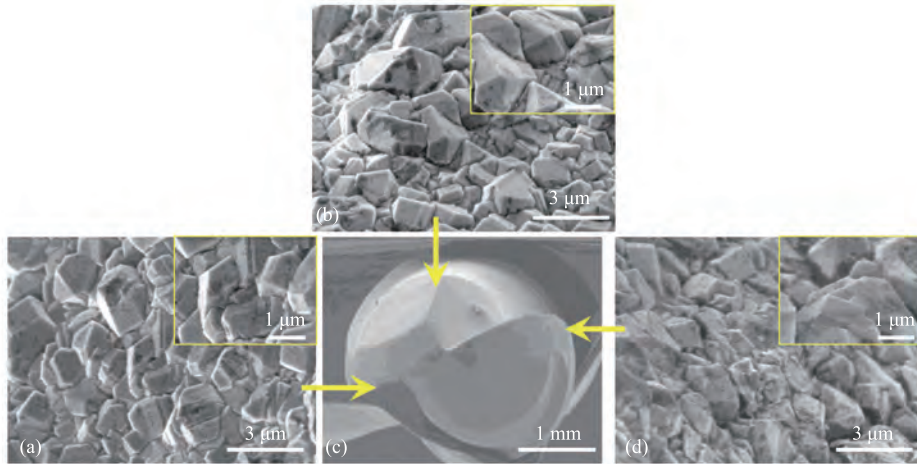
Fig. 2 Surface morphologies of different parts of milling cutter after diamond deposition using process 1

甲烷浓度为 2% 的气氛条件下, 铣刀平面位置所沉积生长的金刚石晶粒完好, 其晶粒平均尺寸为 $1.7 \mu\text{m}$, 以金字塔形状(111)晶面为主, 且晶粒之间结合紧密, 金刚石涂层致密无明显孔洞。图 2(d)中的黄色虚线框显示该区域内的金刚石晶界间存在黑色物质, 推测该物质可能为石墨, 其原因可能是涂层沉积末期热丝功率衰减而导致的热丝温度降低。图 2(a)、(c)中在铣刀两端刃后刀面出现金刚石涂层局部剥落现象, 说明在甲烷浓度为 2% 时所沉积的金刚涂层与铣刀基体的结合力较差。对图 2(a)中的高倍形貌图分析发现, 在涂层剥落处的金刚石颗粒均出现明显的解离型破损, 裂纹从整个金刚石晶粒内部穿过, 为明显的穿晶型破裂。与天然金刚石 1332 cm^{-1} 峰位^[19,20]相比, 向右偏移的金刚石本征峰 (1341 cm^{-1}) 表明金刚石涂层中残余应力为压应力, 其值由公式(1)计算为 5.103 GPa 。因而, 刃尖部位的应力集中效应、刃尖转角处由残余压应力而产生的高强剪切力以及较差的涂层与铣刀表面结合强度是导致铣刀刃尖部位金刚石涂层发生穿晶破裂现象的主要原因。

图 3 为甲烷浓度为 3% 时的铣刀表面金刚石涂层形貌。从球铣刀的整体形貌图(图 3(c))中并

没有发现明显的大面积涂层剥落现象。图 3(a)、(d)所展示的是球铣刀两端刃后刀面的局部表面形貌, 其没有发生涂层的局部剥落现象, 且刃尖表面部位沉积生长了一层完整、均匀的金刚石涂层。涂层整体晶粒尺寸较小, 平均尺寸为 $1.11 \mu\text{m}$, 但也夹杂着一些尺寸较大 ($2.5 \sim 3 \mu\text{m}$) 的晶粒, 这些大晶粒可能是由预植金刚石粉晶种后, 植入在基体表面上的纳米金刚石直接长大形成。略高的甲烷浓度使金刚石晶粒尺寸减小、膜-基界面处金刚石晶粒排布更致密, 增大了金刚石晶粒与基体的接触面积, 使得尺寸较小的金刚石晶粒可以更好地嵌入到铣刀表面的凹凸缺陷处, 与铣刀表面形成良好的机械咬合机构, 从而极大地提高膜-基结合强度^[13]。同时, 优良的金刚石涂层质量使得其在较大剪切应力的作用下不会发生金刚石晶粒的穿晶破裂。图 3(b)为两端刃容屑槽交接处的表面形貌图, 此处涂层致密无空隙, 金刚石晶粒完整, 晶粒尺寸较小, 平均尺寸为 $1 \mu\text{m}$ 。转角棱线处涂层连接有序无间断, 晶粒尺寸较大, 约为 $1.5 \mu\text{m}$ 。

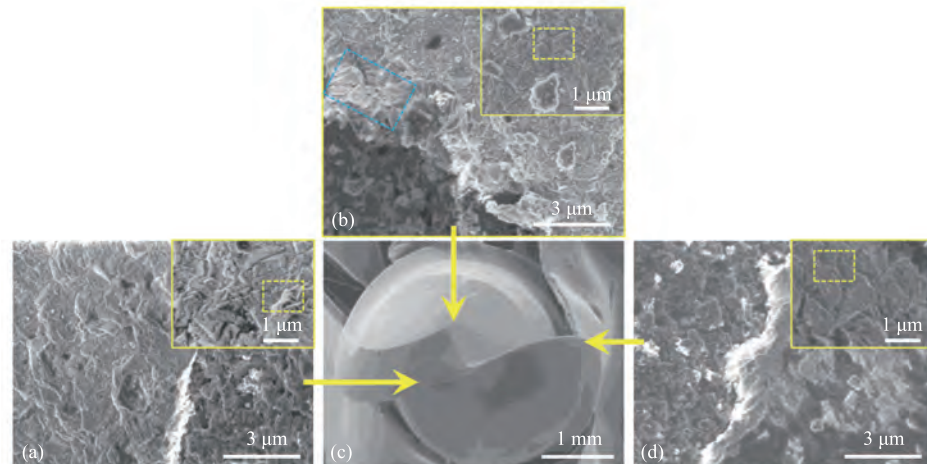
当甲烷浓度为 4% 时, 铣刀经沉积生长金刚石涂层后的表面形貌如图 4 所示。球铣刀的整体低倍形貌(图 4(c))表明沉积金刚石涂层后球铣刀



(a)、(d) 铣刀两端刃后刀面形貌图; (b) 铣刀端刃容屑槽处形貌图; (c) 铣刀头部整体图

图 3 工艺方案 2(甲烷浓度 3%) 条件下沉积金刚石涂层后立铣刀各个部位的高低倍形貌图

Fig. 3 Surface morphologies of different parts of milling cutter after diamond deposition using process 2



(a)、(d) 铣刀两端刃后刀面形貌图; (b) 铣刀端刃容屑槽处形貌图; (c) 铣刀头部整体图

图 4 工艺方案 3 条件下(甲烷浓度 4%) 沉积金刚石涂层后立铣刀各个部位的高低倍形貌

Fig. 4 Surface morphologies of different parts of milling cutter after diamond deposition using process 3

两端刃后刀面以及容屑槽多处位置发生了金刚石涂层的局部剥落, 且涂层整体生长不均匀。从其表面形貌来看, 金刚石涂层晶型不完整, 大部分晶粒没有明显的晶面与棱角并相互杂乱地堆叠在一起, 如图 4(a)、(b)、(d) 高倍图中黄色虚线方框所示。这是由于随着气体中甲烷浓度的上升, 金刚石二次形核率增强, 活性氢原子含量相对减少, 从而降低了对石墨的刻蚀, 使得涂层结晶度降低; 金刚石晶粒晶型差, 金刚石晶粒晶界处

石墨含量增加, 造成涂层整体质量下降^[21,22]。同时, 由于甲烷浓度的增加, 二次形核率增强, 金刚石晶粒的长大受到抑制, 涂层中金刚石晶粒平均尺寸为 $0.36 \mu\text{m}$, 其晶粒尺寸在向纳米尺度发展。图 4(b) 为端刃容屑槽顶部表面形貌图, 很好地展示出了涂层裂纹处的形貌。从图中蓝色虚线框内可以看到裂纹处金刚石晶粒之间出现了明显缝隙, 表现为明显的沿晶型破裂。对此涂层的残余应力进行分析计算, 其残余压应力值

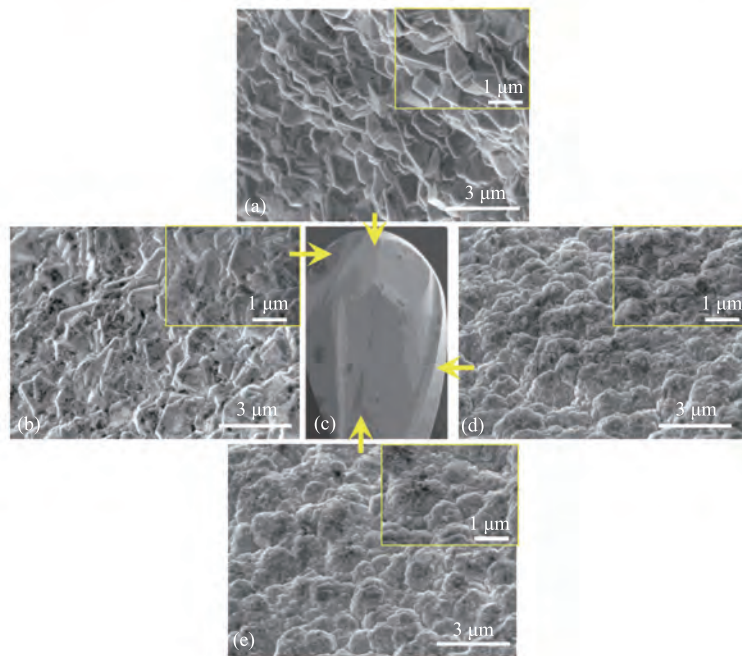
为 5.103 GPa, 与甲烷浓度为 2%、3% 时一致。这是由于残余应力主要受到热丝功率、基体温度的影响, 因而三种工艺参数下涂层的残余应力类型与数值均一致^[23]。因此, 可以推断, 当甲烷浓度为 4% 时, 金刚石涂层发生涂层剥落现象的原因是甲烷浓度的增加使得金刚石晶粒晶界处石墨含量增加, 晶粒间以及涂层与铣刀表面基体间的结合强度下降。故涂层在相同的残余压应力作用下发生沿晶型破裂, 而非穿晶型破裂。

图 5 为甲烷浓度为 3% 时铣刀竖直各个部位的表面形貌, 其中, (a) 为端刃容屑槽坡面, (b) 为端刃前刀面, (c) 为立铣刀整体低倍图, (d) 为周刃棱角, (e) 为周刃容屑槽部位。图 5(a)~(e) 中, 位置越接近于底部, 球铣刀表面离热丝越远。从晶粒度来看, 晶粒尺寸呈现出从上至下逐渐变小的趋势, 逐渐向纳米尺度发展。其顶部为微米金刚石晶粒, 晶面与棱角明显, 晶粒间轮廓清楚, 涂层平整而致密。而随着离热丝距离的增

加, 金刚石晶粒晶型弱化、晶面逐渐模糊, 最底部位置的金刚石晶粒发生团簇现象, 许多细小的金刚石晶粒相互团聚成菜花状。随着基体离热丝的距离越远, 基体表面的温度降低, 此时二次形核率增加, 活性 H 原子对石墨的刻蚀强度降低, 因而金刚石晶粒尺寸变小并相互堆叠为菜花状形貌^[24]。由于此处基体离热丝远, 基体表面温度较顶部更低, 残余压应力较顶部更小, 计算可得其值为 3.696 GPa。

3.3 甲烷浓度对金刚石涂层质量的影响

图 6 为三个不同甲烷浓度下铣刀端刃后刀面处的拉曼曲线, 根据该数据可以对其所对应金刚石涂层的金刚石以及石墨的含量、涂层质量进行直观的评估^[25]。对甲烷浓度为 2% 与 3% 时铣刀顶部的拉曼曲线进行分析可得, 其非常尖锐的金刚石特征峰均由于残余应力的存在而从 $1\ 332\ \text{cm}^{-1}$ 处偏移到了 $1\ 341\ \text{cm}^{-1}$ 处。其残余应力表现为压应力, 数值为 5.103 GP。当甲烷浓度从 2% 增加



(a) 铣刀容屑槽处形貌图; (b) 铣刀端刃前刀面形貌图; (c) 立铣刀整体图; (d) 周刃棱角形貌图; (e) 周刃容屑槽形貌图

图 5 工艺方案 2 条件下沉积金刚石涂层后立铣刀竖直各个部位的表面形貌

Fig. 5 Surface morphologies of different parts of milling cutter after diamond deposition using process 2

到 3% 后, 其曲线中 1591 cm^{-1} 处较宽的石墨 G 峰强度并没有明显地增强, 说明此参数下涂层仍为金刚石且涂层质量良好。当甲烷浓度为 4% 时, 涂层的拉曼曲线中共有 4 处峰, 分别为 1138 cm^{-1} 处的峰 1、 1339 cm^{-1} 处的峰 2、 1360 cm^{-1} 处的峰 3 以及 $1482\sim 1567\text{ cm}^{-1}$ 处的宽峰 4。峰 1 的出现表明涂层中一部分晶粒达到了纳米尺度^[26,27], 与峰 2 的共存表明了涂层中金刚石晶粒为微米晶与纳米晶共存; 而峰 3、峰 4 的增强以及峰 2 的减弱表明涂层中结晶度的下降以及碳的非金刚石相的增加, 从而证明在甲烷浓度为 4% 时所沉积的金刚石涂层质量要差于 2%、3% 时的。当甲烷浓度为 3% 时, 铣刀底部位置的拉曼曲线较其顶部位置, 峰 2 的强度下降, 峰 1 以及峰 4 的强度逐渐增强。峰 1 的出现表明涂层中出现纳米晶, 增强的峰 4 以及衰减的峰 2 表明涂层中金刚石结晶度下降, 非金刚石成分含量增加, 涂层质量变差。

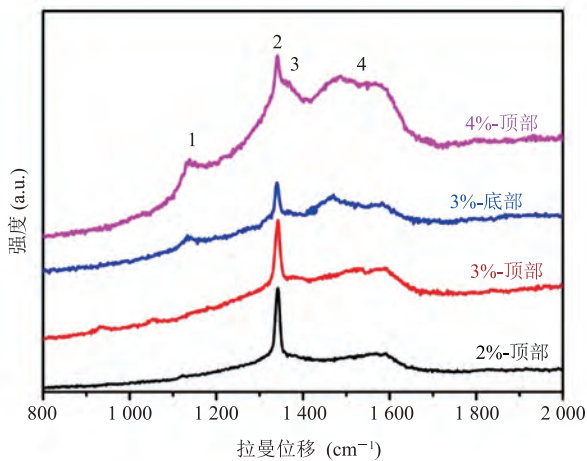


图 6 不同工艺方案下铣刀表面金刚石涂层的拉曼光谱图

Fig. 6 Raman spectra of diamond coating of milling cutter using different processes

4 与国内外相似研究的对比分析

金刚石涂层因其卓越的综合性质而受到国内外研究者的关注。研究者们采用不同的沉积技

术(MPCVD、HFCVD 等)在不同的基体(硅片、不锈钢、平面硬质合金、异形硬质合金等)表面进行金刚石涂层的沉积制备, 并研究了在沉积生长过程中不同工艺参数对金刚石涂层质量的影响。汪建华等^[28]采用 10 kW 级微波等离子体化学气相沉积(MPCVD)设备, 以甲烷和氢气为气源, P 型单晶硅片为基体, 研究了不同甲烷浓度对涂层质量的影响。其研究结果与本文基本一致, 均认为过高以及过低的甲烷浓度均不适合涂层生长, 但其最佳甲烷浓度值(1%)与本文(3%)有较大差异。薛海鹏^[29]采用热丝气相沉积(HFCVD)法, 以氢气、甲烷为气源, 钨丝为热丝, 在平面 YG6 硬质合金刀具表面进行了纳米金刚石涂层的沉积生长。其结果证明随着甲烷浓度的增加, 其晶粒尺寸逐渐向纳米尺度偏移, 但涂层中的杂质也增加, 降低了涂层质量。Ali 和 Urgen^[30]采用热丝气相沉积技术在不同甲烷浓度下对 P 型硅片表面进行金刚石涂层的沉积。其研究结果表明, 随着甲烷浓度从 0.5 v% 增加至 3.5 v%, 涂层从多晶团簇状转变为单晶立方型, 晶粒尺寸、涂层生长速度以及(200)晶粒取向逐渐增强。本文中铣刀复杂的外形造成其各个部位所接触的活性基团浓度、气压、温度均有一定的差异, 与以上平面样品相比, 在其表面沉积质量优异的金刚石涂层难度更大, 因此所需的工艺参数也有较大的差异。此研究将对复杂形状刀具上高质量金刚石涂层的制备和生产有重要的意义。

5 结 论

本文在相同热丝功率、丝-样间距、气压、基体温度、沉积时间下, 研究了甲烷浓度对硬质合金立铣刀表面沉积金刚石涂层的表面形貌、涂层质量的影响, 得到以下结论:

(1) 当甲烷浓度为 2% 时, 涂层结晶度高、晶型良好, 端刃处晶粒平均尺寸为 $1.7\ \mu\text{m}$, 但端

刃刃尖部位由于残余压应力产生的高强剪切力以及较差的膜-基结合强度导致铣刀刃尖部位发生了金刚石涂层穿晶破裂现象。

(2)当甲烷浓度为 3% 时, 涂层结晶度高、晶型良好, 端刃处晶粒平均尺寸为 1.11 μm 。此时金刚石晶粒嵌入到铣刀表面的凸凹缺陷处, 与铣刀表面形成良好的机械咬合机构, 提高膜-基结合强度。优异的涂层质量以及膜-基结合强度保证了端刃处涂层不会发生如甲烷浓度为 2% 时的局部剥落现象。涂层的结晶度随着铣刀表面离热丝距离的增加而逐渐降低, 最底部位置的金刚石晶粒发生团簇现象, 许多细小的金刚石晶粒相互团聚成菜花状。其残余压应力也从 5.103 GPa 降至 3.696 GPa。

(3)当甲烷浓度为 4% 时, 涂层晶型不完整, 大部分晶粒没有明显的晶面并与棱角相互杂乱地堆叠在一起, 金刚石晶粒晶界处碳的非金刚石相增加, 使得涂层整体质量下降, 导致球铣刀两端刃后刀面以及容屑槽多处位置发生了金刚石涂层的局部剥落。

(4)对三种不同甲烷浓度下, 铣刀端刃后刀面处涂层的残余应力进行了测试计算, 其残余应力为残余压应力, 数值为 5.103 GPa。

参 考 文 献

- [1] 熊军, 汪建华, 王传新, 等. 热丝 CVD 法制备大面积金刚石厚膜 [J]. 武汉工程大学学报, 2008, 30(1): 80-82.
- [2] Matsumoto S, Sato Y, Kamo M, et al. Vapor deposition of diamond particles from methane [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1982, 21(4): 183-185.
- [3] Sun FH, Chen M, Zhang ZM, et al. Improvement of adhesive strength and surface roughness of diamond-coated thin film tools [J]. Key Engineering Materials, 2001, 202-203: 159-164.
- [4] Chen M, Jian XG, Sun FH, et al. Development of diamond-coated drills and their cutting performance [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2002, 129(S1): 81-85.
- [5] Zhang JG, Wang XC, Shen B, et al. Effect of boron and silicon doping on improving the cutting performance of CVD diamond coated cutting tools in machining CFRP [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2013, 41(11): 285-292.
- [6] 孙方宏, 陈明. 碳源浓度对金刚石薄膜涂层刀具性能的影响 [J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2000(5): 3-6.
- [7] Park BS, Baik YJ, Lee KR, et al. Behavior of Co binder phase during diamond deposition on WC-Co substrate [J]. Diamond and Related Materials, 1993, 2(5): 910-917.
- [8] Li YS, Tang Y, Yang Q, et al. Al-enhanced nucleation and adhesion of diamond films on WC-Co substrates [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2008, 26(5): 465-471.
- [9] Xu F, Xu JH, Yuen MF, et al. Adhesion improvement of diamond coatings on cemented carbide with high cobalt content using PVD interlayer [J]. Diamond and Related Materials, 2013, 34(2): 70-75.
- [10] Ferreira NG, Abramof E, Leite NF, et al. Analysis of residual stress in diamond films by X-ray diffraction and micro-Raman spectroscopy [J]. Journal of Applied Physics, 2002, 91(4): 2466-2472.
- [11] Haubner R. The history of hard CVD coatings for tool applications at the University of Technology Vienna [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2013, 41(3): 22-34.
- [12] Donnet JB, Paulmier D, Oulanti H, et al. Diffusion of cobalt in diamond films synthesized by combustion flame method [J]. Carbon, 2004, 42(11): 2215-2221.
- [13] 雷学林. 微细刀具表面金刚石涂层的制备及其应用基础研究 [D]. 上海: 上海交通大学, 2015.
- [14] Zhang ZM, He XC, Shen HS, et al. Pre-treatment for diamond coatings on free-shape WC-Co tools [J]. Diamond and Related Materials, 2000, 9(9-10):

- 1749-1752.
- [15] Konyashin IY, Guseva MB. Thin films comparable with WC-Co cemented carbides as under layers for hard and superhard coatings: the state of the art [J]. *Diamond and Related Materials*, 1996, 5(3-5): 575-579.
- [16] Yugo S, Kimura T, Kanai H. Nucleation process of diamond by plasma CVD [J]. *New Diamond Science and Technology*, 1990: 119-123.
- [17] Schweitz KO, Schou-Jensen RB, Eskildsen SS. Ultrasonic pre-treatment for enhanced diamond nucleation [J]. *Diamond and Related Materials*, 1996, 5(3): 206-210.
- [18] George MA, Burger A, Collins WE, et al. Investigation of nucleation and growth process of diamond films by atomic force microscopy [J]. *Journal of Applied Physics*, 1994, 76(7): 4009-4106.
- [19] Knight DS, White WB. Characterization of diamond films by Raman spectroscopy [J]. *Journal of Materials Research*, 1989, 4(2): 385-393.
- [20] Field JE. *The Properties of Diamond* [M]. London: Academic Press, 1979: 79-105.
- [21] 曹菊琴, 汪建华, 满卫东, 等. 甲烷浓度对金刚石薄膜(100)织构生长的影响 [J]. *应用化工*, 2006, 35(10): 745-751.
- [22] 陈志红, 余志明, 许向阳, 等. 甲烷浓度对金刚石薄膜织构的影响 [J]. *金刚石与磨料磨具工程*, 2005(2): 21-24.
- [23] Salgueiredoa E, Amaral M, Neto MA, et al. HFCVD diamond deposition parameters optimized by a taguchimatrix [J]. *Vacuum*, 2011, 85(6): 701-704.
- [24] 张婷. HFCVD 法制备金刚石膜以及工艺参数对薄膜的影响 [D]. 郑州: 河南工业大学, 2016.
- [25] Bergman L, Nemanich RJ. Raman and photoluminescence analysis of stress state and impurity distribution in diamond thin films [J]. *Journal of Applied Physics*, 1995, 78(11): 6709-6716.
- [26] Sharda T, Soga T, Jimbo T, et al. Growth of nanocrystalline diamond films by biased enhanced microwave plasmachemical vapor deposition [J]. *Diamond and Related Materials*, 2001, 10(9-10): 1592-1596.
- [27] Azevedo AF, Ramos SC, Baldan MR, et al. Graphitization effects of CH₄ addition on NCD growth by first and second Raman spectra and by X-ray diffraction measurements [J]. *Diamond and Related Materials*, 2008, 17(7-10): 1137-1142.
- [28] 汪建华, 苏帆, 翁俊, 等. 甲烷浓度对金刚石膜沉积质量的影响 [J]. *武汉工程大学学报*, 2014, 36(5): 29-33.
- [29] 薛海鹏. 纳米金刚石膜的晶粒生长控制及其刀具涂层应用的基础研究 [D]. 南京: 南京航空航天大学, 2013.
- [30] Ali M, Ürgen M. Surface morphology, growth rate and quality of diamond films synthesized in hotfilament CVD system under various methane concentrations [J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(20): 8420-8426.