

化学前处理对硬质合金基材及金刚石涂层性能的影响

傅上¹,林松盛^{2*},范舒瑜²,苏一凡²,曾瑞霖¹,石倩²,代明江²

(1. 硬质合金国家重点实验室,株洲硬质合金集团有限公司,湖南 株洲 412000; 2. 广东省科学院新材料研究所/现代材料表面工程技术国家工程实验室/广东省现代表面工程技术重点实验室,广东 广州 510650)

摘要:为提高金刚石涂层与硬质合金基体的适配性,采用热丝化学气相沉积技术在YG6硬质合金表面制备金刚石涂层,利用扫描电镜、能谱仪、原子力显微镜和固体颗粒冲蚀试验仪分析检测了试样的表截面形貌、成分深度分布、表面粗糙度、抗砂粒冲蚀性能等,研究了不同化学前处理对基材和涂层性能的影响。结果表明:两步法前处理去除钴的深度约4—5 μm,并且形成了厚约1—2 μm的脱钴脆性层;三步法前处理去除钴的深度约14—15 μm,没有出现脱钴脆性层;三步法化学前处理后沉积的金刚石涂层抗砂粒冲蚀时间为两步法化学前处理的4倍以上,并且涂层脱落区宽度仅为两步法化学前处理的1/8,说明三步法化学前处理后所沉积的金刚石涂层的性能比两步法的更优越。

关键词:化学前处理;硬质合金;金刚石涂层;热丝化学气相沉积

中图分类号:TG174

文献标志码:A

文章编号:1673-9981(2023)01-0130-06

引文格式:傅上,林松盛,范舒瑜,等. 化学前处理对硬质合金基材及金刚石涂层性能的影响[J]. 材料研究与应用,2023,17(1):130-135.

FU Shang, LIN Songsheng, FAN Suyu, et al. Effects of Chemical Pretreatment on Properties of Cemented Carbide Substrates and Diamond Coatings[J]. Materials Research and Application, 2023, 17(1): 130-135.

随着我国重点发展航空、航天、轨道交通和5G智能装备等先进制造业,碳纤维复合材料、陶瓷、高硅铝合金和石墨等难加工材料,应用日益增多。随着现代先进制造业对加工产品质量和效率的要求越来越高,对切削刀具提出了相应的要求,以硬质合金为主体的传统刀具面临着严峻的挑战。表面技术的出现为刀具材料的改进和性能的提高开辟了一条崭新的道路^[1]。利用气相沉积技术在刀具上涂敷耐磨涂层,以提高刀具的使用寿命和加工精度。金刚石具有高热导率、低粘附效应和高硬度等特性,是切削加工特种石墨^[2]、高硅铝合金^[3]、纤维或陶瓷增强复合材料^[4]等的理想刀具材料。金刚石刀具分为天然金刚石刀具、聚晶金刚石(PCD)刀具和化学气相沉积(CVD)金刚石涂层刀具。天然金刚石刀具,其价格昂贵且资源稀缺,从而限制了广泛应用。高温高

压法制备的PCD刀具,其加工性能差且难以加工复杂形状。CVD金刚石涂层刀具,虽然其涂层可延长复杂形状硬质合金刀具的使用寿命^[5-9],但金刚石涂层与基材之间的粘附力不足,限制了其在工业中的广泛应用。涂层与基材之间的粘附力受到热膨胀系数差异^[10-11]、表面形貌、粗糙度和界面微观结构^[12-13]等因素影响,热膨胀系数差和硬度差会引起高应力而使二者开裂^[14],这是由于硬质合金中的Co元素会催化涂层与基体界面处优先形成石墨相^[15],进而导致金刚石涂层与基材之间的附着性差^[16]。为减少Co粘结相对金刚石涂层的负面影响,提高涂层的结合强度和重量,国内外已开展了各种优化方法的研究。工业上应用最广泛的是“酸碱两步法”化学前处理,即先用碱溶液腐蚀WC颗粒而粗化硬质合金表面,然后用酸溶液腐蚀去除表面的Co。该方法一

收稿日期:2022-11-01

基金项目:广东省重点区域研发计划项目(2020B010185001);广东省科学院发展专项资金项目(2021GDASHY-0107,2022GDASZH-2022010103)

作者简介:傅上(1987-),男,湖南株洲人,博士,工程师,研究方向为超细硬质合金和刀具材料,E-mail:1981038713@qq.com。

通信作者:林松盛(1973-),男,广东潮州人,博士,教授级高工,研究方向为气相沉积,E-mail:linsongsheng@gdinm.com。

定程度上可提高金刚石涂层的结合强度,但也存在对刀具性能影响较大的负面问题^[17-18]。本文采用热丝化学气相沉积技术在 YG6 硬质合金表面制备金刚石涂层,同时研究化学前处理对基材和涂层性能的影响,以期在金刚石涂层在硬质合金刀具上的应用奠定基础。

1 试验部分

1.1 样品制备

基材用 YG6(WC-6%Co,质量分数)硬质合金,试样尺寸为直径 6 mm×5 mm,经磨抛后供试验用。

表 1 金刚石涂层沉积工艺参数

Table 1 Deposition process parameters of diamond coatings

氢气流量/(L·min ⁻¹)	甲烷流量/(L·min ⁻¹)	工作气压/Pa	沉积时间/h	基材温度/°C
9000	165	100	8	800

1.2 测试方法

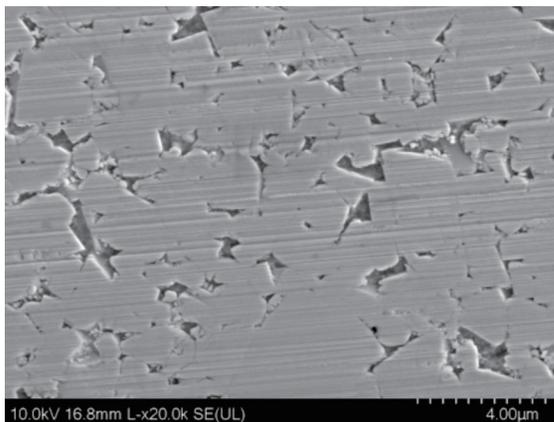
采用日立 SU8200 系列场发射扫描电镜观察试样表面和截面形貌,利用能谱仪(EDS)对成分变化进行定性分析;采用布鲁克 Dimension Edge 原子力显微镜(AFM)检测试样表面粗糙度,测量范围 10 μm×10 μm;采用 Wassermann 固体颗粒冲蚀试验仪测试涂层抗砂粒冲蚀能力,其反映涂层的结合强度及耐磨性等综合性能。

试样首先需进行化学前处理,化学前处理分为两步法和三步法。两步法化学刻蚀,先采用碱性溶液($V_{\text{HNO}_3}:V_{\text{HCl}}:V_{\text{H}_2\text{O}}=1:10:100$)刻蚀 4—6 min,再用酸性溶液($w_{\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]}:w_{\text{NaOH}}:w_{\text{H}_2\text{O}}=1:4:10$)刻蚀 1—3 min。三步法化学刻蚀,先用酸性溶液刻蚀 1—2 min,用碱性溶液刻蚀 4—6 min,再用酸性溶液刻蚀 1—2 min。经化学前处理试样在沉积金刚石涂层前,需用金刚石颗粒悬浮液进行超声波种晶。涂层制备设备为奥地利 Carbon Competence 的热丝化学气相沉积装置,本底真空度优于 0.3 Pa。热丝采用直径约 0.5 mm 的钼丝,所用气体为纯度≥99.999% 的高纯甲烷和氢气。具体的沉积工艺参数列于表 1。

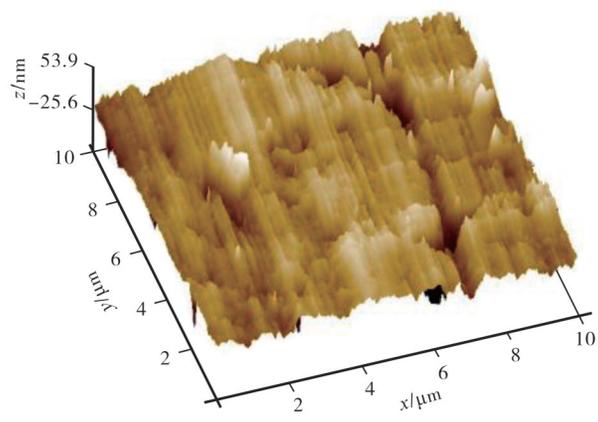
2 结果与讨论

2.1 化学前处理对基体材料的影响

图 1 为 YG6 硬质合金的表面形貌。从图 1(a) 基材 SEM 表面形貌可见,试样表面平整且存在粉末冶金孔隙;从图 1(b) AFM 图可见,基材表面粗糙度 R_a 为 112 nm。



(a) SEM图



(b) AFM图

图 1 YG6 硬质合金化学前处理前形貌

Figure 1 Morphology of YG6 cemented carbide before chemical pretreatment

图 2 为 YG6 硬质合金经两步法化学前处理后的表面形貌。从图 2(a) 的 SEM 形貌可看出,经两步法化学刻蚀前处理的硬质合金基材表面凹坑浅且稀疏。从图 2(b) AFM 图可见,经测量得到基材表

面粗糙度 R_a 约为 120 nm,表明刻蚀对基材表面粗糙度改变不大。这是由于两步法前处理尚未打开 Co 粘结相的刻蚀通道,基材表面刻蚀程度较低。

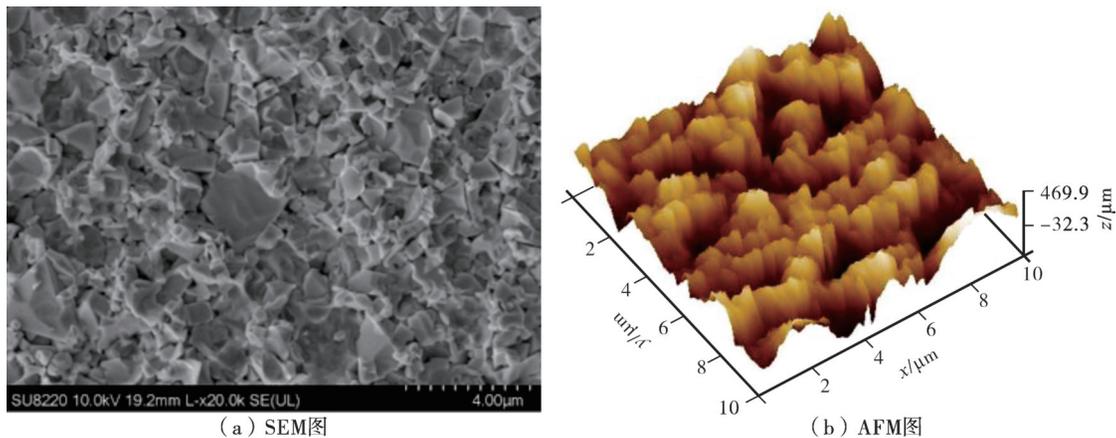


图2 YG6硬质合金经两步法化学前处理后形貌

Figure 2 Morphology of YG6 cemented carbide after two-step chemical pretreatment

图3为YG6硬质合金经三步法化学前处理后的表面形貌。从图3(a)的SEM形貌可看出,经三步法化学刻蚀前处理的硬质合金基材表面的凹坑浅且稀疏。从图3(b)AFM图可见,经测量得到基材表面粗糙度 R_a 约为180 nm,表明三步法化学前处理对表面粗糙度改变较大。这是由于经过三步法前处

理的分步刻蚀,基材表面的Co粘结相被有效去除,WC颗粒完全暴露在基体表面。同时,较大的表面粗糙度能引起表面凹坑和孔隙增加,能作为金刚石悬浮颗粒的附着位点,提高金刚石颗粒的附着性及密度,从而增强基体与金刚石涂层的结合强度。

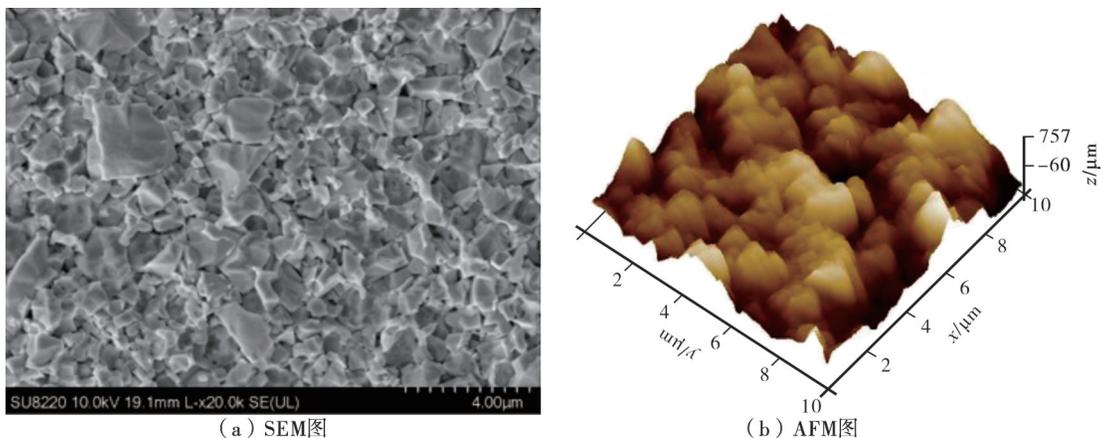


图3 YG6硬质合金经三步法化学前处理后形貌

Figure 3 Morphology of YG6 cemented carbide after three-step chemical pretreatment

化学前处理前后YG6硬质合金表面EDS结果列于表2。由表2可知:未经化学前处理的试样基体表面C含量为12.28%、W为79.77%、Co为7.95%,测得的Co含量与YG6牌号的范围稍有偏离,表明存在一定测量误差;试样经化学两步法前处理后,其表面的Co粘结相含量为0%,这表明两步法前处理有效地去除了硬质合金基材中的Co粘结相,其去除深度与刻蚀时间有关;经过化学三步法前处理后,硬质合金基材表面的Co粘结相为0%,表明三步法前处理也有效地去除了硬质合金基材中的Co粘结相。

表2 化学前处理前后YG6硬质合金表面EDS结果

Table 2 EDS results of YG6 cemented carbide surface before and after chemical pretreatment

样品	主要成分含量(原子百分数)/%		
	C	W	Co
未处理	12.28	79.77	7.95
两步法	67.23	32.77	0
三步法	68.20	31.80	0

2.2 化学前处理对金刚石涂层的影响

图4为经两步法化学前处理后沉积金刚石涂层

的截面形貌和成分深度分布。从图 4(a)截面图可观察到,基材表面沉积了厚约 5—6 μm 的金刚石涂层,在金刚石涂层与硬质合金基材之间出现了 1—2 μm 的脱 Co 脆性层(见图 4(a)箭头标识处),脱 Co 脆性层的存在会影响涂层与基体之间的界面,从而使涂

层结合较差。从图 4(b)EDS 成分线扫描可知,经过两步化学刻蚀法后,在深度为 10 μm 处的基材(除去涂层厚度,实际为基材约 4—5 μm 次表层)Co 含量较高。

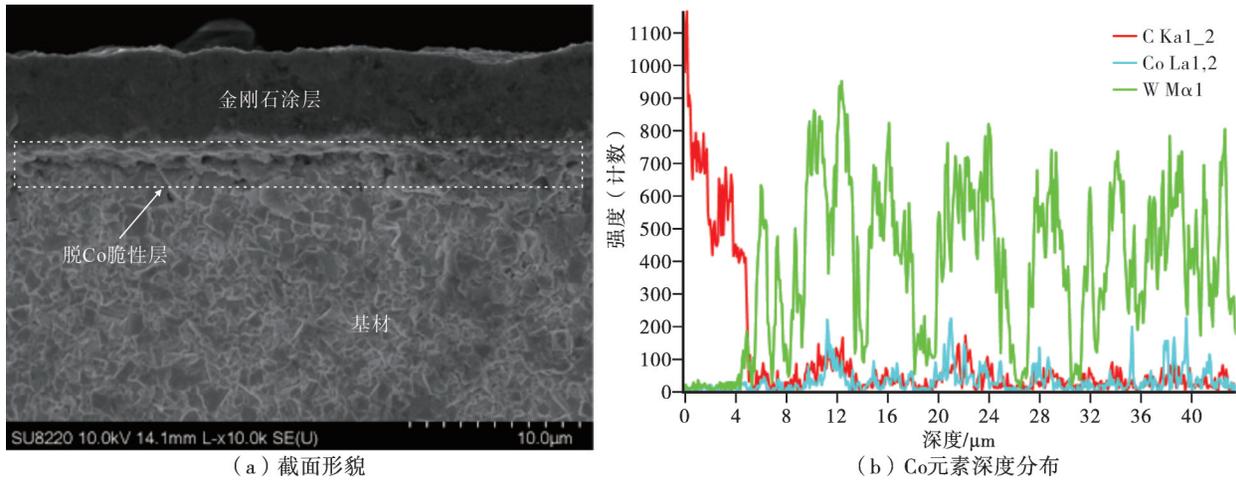


图 4 两步法化学前处理后沉积金刚石涂层

Figure 4 Deposited diamond coating after two-step chemical pretreatment

图 5 为经三步法化学前处理后沉积金刚石涂层的截面形貌和成分深度分布。从图 5(a)截面图可见,试样表面沉积了约 5—6 μm 的金刚石涂层,在金刚石涂层与硬质合金基材之间不存在脱 Co 脆性层。从图 5(b)EDS 成分线扫描可见,经过三步化学刻蚀法后,在深度为 20 μm 处的基材(除去涂层厚度,实

际为基材约 14—15 μm 次表层)的 Co 含量才明显高了起来。说明三步法有效去除 Co 的深度更深且不形成脆性层,这有利于减少在沉积金刚石涂层过程中次表层中的 Co 扩散至表面膜/基界面处,从而有利于表面金刚石的形核和生长。

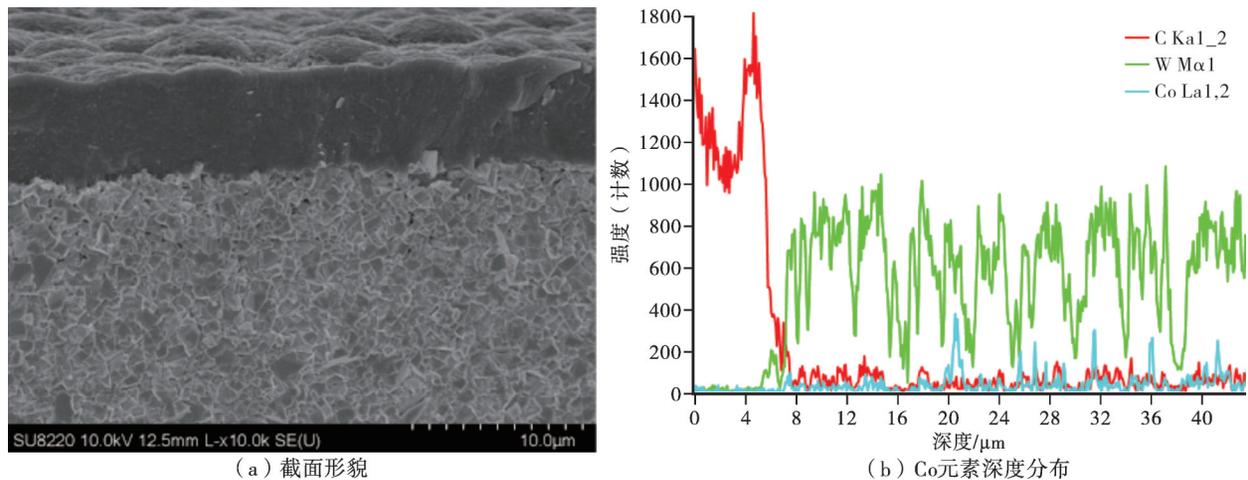


图 5 三步法化学前处理后沉积金刚石涂层

Figure 5 Deposited diamond coating after three-step chemical pretreatment

利用砂粒冲蚀试样表面直至露出基材时停止,图 6 为不同化学前处理下沉积金刚石涂层经砂粒冲蚀后的形貌。从图 6 可见:两步法化学前处理下沉

积的金刚石涂层,经砂粒冲蚀 124 s 后出现脱落且脱落区宽度为 0.41 mm;三步法化学刻蚀前处理下沉积的金刚石涂层,经砂粒冲蚀 540 s 后出现脱落且脱

落区宽度仅为0.05 mm。由此可见,经三步法化学前处理后沉积的金刚石涂层,抗砂粒冲蚀时间为两步法化学前处理的4倍以上,并且涂层脱落区域仅

为两步法化学前处理的1/8,表明三步法化学前处理后沉积的金刚石涂层的耐磨性和结合强度远高于两步法化学前处理的。

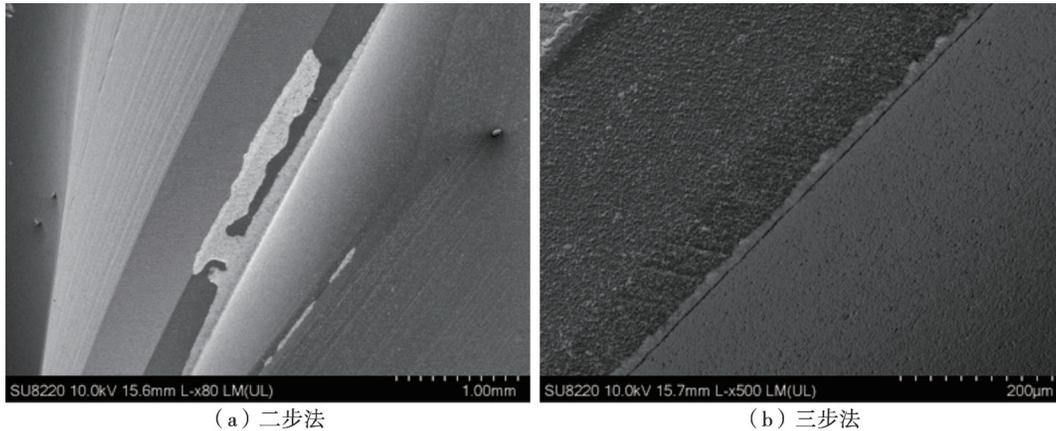


图6 不同化学前处理下沉积的金刚石涂层经砂粒冲蚀后形貌

Figure 6 Sand erosion morphology of diamond coatings deposited under different chemical pretreatment

3 结论

利用热丝化学气相沉积技术在YG6硬质合金表面制备金刚石涂层,并研究两步法和三步法化学前处理对基材和涂层性能的影响。

(1)两步法前处理去除Co的深度约4—5 μm,且形成了约1—2 μm厚的脱Co脆性层。

(2)三步法前处理去除Co的深度约14—15 μm,且没有出现脱Co脆性层。

(3)三步法化学前处理后沉积的金刚石涂层,其抗砂粒冲蚀时间为两步法化学前处理的4倍以上,并且涂层脱落区宽度仅为两步法化学前处理的1/8,表明三步法化学前处理后所沉积的金刚石涂层体现出更好的性能。

参考文献:

[1] 戴达煌,周克崧,袁振海,等.现代材料表面技术科学[M].北京:冶金工业出版社,2004.

[2] XU Y C, CHEN K H, WANG S Q, et al. Performance of AlTiN and diamond-coated carbide tools in dry high-speed milling of electro discharge machining graphite [J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part B Journal of Engineering Manufacture, 2018, 232(5): 766-775.

[3] CHAKRAVARTHY G V, CHANDRAN M, BHATTACHARYA S S, et al. A comparative study on wear behavior of TiN and diamond coated WC-Co substrates against hypereutectic Al-Si alloys [J].

Applied Surface Science, 2012, 261: 520-527.

[4] FEITO N, DÍAZ-ÁLVAREZ J, DÍAZ-ÁLVAREZ A, et al. Experimental analysis of the influence of drill point angle and wear on the drilling of woven CFRPs [J]. Materials, 2014, 7(6): 4258-4271.

[5] 吕反修.金刚石膜制备与应用[M].北京:科学出版社,2014.

[6] WANG H, YANG J, SUN F. Cutting performances of MCD, SMCD, NCD and MCD/NCD coated tools in high-speed milling of hot bending graphite molds [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2020, 276:116401.

[7] 范舒瑜,匡同春,林松盛,等.WC-Co硬质合金/CVD金刚石涂层刀具研究现状[J].材料导报,2023(8):1-18.

[8] XU Y, WANG T, CHEN B, et al. Interface design to tune stress distribution for high performance diamond/silicon carbide coated cemented carbide tools [J]. Surface Coating and Technology, 2020, 397: 125975.

[9] PRIESKE M, HASSELBRUCH H, MEHNER A, et al. Friction and wear performance of different carbon coatings for use in dry aluminum forming processes [J]. Surface Coating and Technology, 2019, 357: 1048-1059.

[10] POLLOCK T M, LIPKIN D M, HEMKER K J. Multifunctional coating interlayers for thermal-barrier systems [J]. Mrs Bulletin, 2012, 37(10): 923-931.

[11] SHEN Z Y, LIU G X, ZHANG R J, et al. Thermal property and failure behavior of LaSmZrO thermal barrier coatings by EB-PVD [J]. Iscience, 2022, 25(4) 104106.

[12] SHEN Z Y, LIU G X, HE L M, et al. Thermal

- property and failure behaviors of Gd doped LaZrCeO coatings with feathery microstructure [J]. NPJ Materials Degradation, 2022, 6(1):17.
- [13] SHEN Z Y, LIU G X, DAI, J W, et al. Thermal property and failure mechanism of LaDyZrO thermal barrier coatings by electron beam physical vapor deposition [J]. Materials Today Physics, 2022, 24: 100696.
- [14] LI X, HE L, LI Y, et al. Diamond deposition on iron and steel substrates: A review [J]. Micromachines, 2020, 719(11): 1-21.
- [15] RANA R, KRISHNIA L, WALIA R S, et al. CVD diamond coated tungsten carbide (WC) tool inserts [J]. Journal of Engineering Research, 2021, 9(48-54): S1.
- [16] JOSHI P, HAQUE A, GUPTA S, et al. Synthesis of multifunctional microdiamonds on stainless steel substrates by chemical vapor deposition [J]. Carbon, 2021, 171: 739-749.
- [17] YI M K, DENG B, XIAO H, et al. Gaseous boronizing pretreatment for the deposition of nanocrystalline diamond films on cemented carbide substrates. [J]. Materials Research Express, 2019, 6 (7): 76404.
- [18] RUGÓCZKY P, MURÁNSZKY G, LASSÚ G, et al. Formation and characterisation of cobalt depleted outermost layer of WC-Co composite materials [J]. Journal of Physics: Conference Series, 2020, 1527 (1): 12025.

Effects of Chemical Pretreatment on Properties of Cemented Carbide Substrates and Diamond Coatings

FU Shang¹, LIN Songsheng^{2*}, FAN Suyu², SU Yifan², ZENG Ruilin¹, SHI Qian², DAI Mingjiang²

(1. State Key Laboratory of Cemented Carbide, Zhuzhou Cemented Carbide Group Co. Ltd., Zhuzhou 412000, China; 2. Institute of New Materials, Guangdong Academy of Sciences/National Engineering Laboratory of Modern Materials Surface Engineering Technology/Guangdong Provincial Key Laboratory of Modern Surface Engineering Technology, Guangzhou 510651, China)

Abstract: To improve the suitability of diamond coating on cemented carbide substrates, diamond coatings were prepared on YG6 cemented carbide by hot filament chemical vapor deposition. Scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy, atomic force microscopy and solid particle erosion tester were used to analyze the surface morphology, composition depth distribution, surface roughness and sand erosion resistance of the samples. The effects of different chemical pretreatment on the substrate and coating properties were studied. The results show that the depth of cobalt removed by the two-step pretreatment is about 4—5 μm , and a brittle layer of about 1—2 μm is formed. By comparison, the depth of cobalt removed by three-step pretreatment is about 14—15 μm , and no cobalt-depleted brittle layer is formed. The sand erosion resistance time of the diamond coating deposited after three-step chemical pretreatment is more than 4 times that of the two-step chemical pretreatment, and the width of the coating shedding area deposited after three-step chemical pretreatment is only 1/8 of that of the two-step chemical pretreatment. The diamond coating deposited by three-step chemical pretreatment shows better performance than that by two-step chemical pretreatment.

Keywords: chemical pretreatment; cemented carbide; diamond coating; hot filament chemical vapor deposition

(学术编辑:褚欣)