

# 直流电化学两步处理精磨硬质合金表面对 CVD 金刚石涂层的影响

Effects of Two-step DC Electrochemical Pretreatment  
Method on Diamond Coatings on Fine Grinding  
Cemented Carbide Surfaces

张湘辉<sup>1,2</sup>, 汪 灵<sup>1,2</sup>, 龙剑平<sup>1,2</sup>, 朱必武<sup>1</sup>, 陈 伟<sup>1</sup>, 冯艳华<sup>1</sup>

(1 成都理工大学 材料与化学化工学院, 成都 610059;

2 成都理工大学 金刚石薄膜实验室, 成都 610059)

ZHANG Xiang-hui<sup>1,2</sup>, WANG Ling<sup>1,2</sup>, LONG Jian-ping<sup>1,2</sup>,

ZHU Bi-wu<sup>1</sup>, CHENG Wei<sup>1</sup>, FENG Yan-hua<sup>1</sup>

(1 College of Materials and Chemistry & Chemical Engineering,

Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China;

2 Key Laboratory of Diamond Film, Chengdu University of

Technology, Chengdu 610059, China)

**摘要:** 经开刃、精磨处理而具实际加工能力的钨钴硬质合金刀具在制备 CVD 金刚石涂层前需进行基体前处理,但常规的化学预处理技术对其规模化应用时,会受到腐蚀效率、工艺重复性的限制。以精磨 YG6 硬质合金铣刀片为研究对象,采用直流弧光放电等离子体 CVD 设备、SEM、激光 Raman 光谱仪、原子吸收光谱仪、表面轮廓仪、洛氏硬度计等,研究了直流电化学两步处理(先直流电化学腐蚀,后酸浸蚀)对精磨硬质合金基体以及对金刚石涂层的影响。结果表明:直流电化学两步处理能有效去除精磨硬质合金基体表面的 WC“表皮”,并降低基体表面 Co 含量;通过改变直流电化学腐蚀时间,可平衡基体表面粗糙度、基体表面 Co 浓度去除以及去 Co 后基体表面硬度的关系,可有效调控 CVD 金刚石涂层从微米向纳米晶型的转变过程,并具有较强的可控性;结合基体/涂层硬度、薄膜品质及膜基附着力等指标,优化了直流电化学两步处理工艺参数为:第一步,在 10% NaOH 电解液中经直流 1A 电化学腐蚀 5min;第二步,王水再腐蚀 90s。

**关键词:** 直流电化学两步处理法;金刚石涂层;化学气相沉积;精磨硬质合金

**中图分类号:** TGTG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2011)11-0089-08

**Abstract:** Due to the fine grinding WC-Co substrate which has been polished to provide a keen/cutting edge must be pretreated before depositing CVD diamond coating. However, conventional chemical etching methods may have the drawbacks of difficulties in corrosion efficiency and process repeatability for its large-scale applications. An investigation had been carried out to study the influence of the two-step DC electrochemical pretreatment (firstly using DC electrolytic etching, and then using acid etching) on the fine grinding cemented carbide substrates and diamond coatings by means of Scanning Electron Microscope (SEM), profilometer, Atom Absorption Spectrometry (AAS), Energy dispersive X-ray diffraction analysis (EDXA) and Rockwell hardness tester respectively. The results showed that the two-step DC electrochemical pretreatment method can effectively remove the “skin” of grinding substrates surface and reduce the Co content. Through changing the electrolytic time, the relationship amongst substrate surface roughness, the substrate surface Co concentration removal and the hardness of substrate surface after Co removed are balanced, and effectively control CVD diamond coating from microcrystalline cubic-octahedron to cauliflower type nanocluster transformation process, which has a good controllability. According to the substrate/coating hardness, coating quality and coating adhesion strength testing results, optimized the best process parameters of the two-step DC electrochemical pretreatment method at fine grinding cemented carbide substrates, which firstly using DC (direct current) 1A electrolytic etching for 5 minutes in 10% sodium hydroxide (NaOH) solution, and then

etched in an aqua regia ( $\text{HNO}_3 : 3\text{HCl} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 1$ ) solution for 90 seconds.

**Key words:** two-step DC electrochemical pretreatment method; diamond coating; chemical vapor deposition; fine grinding cemented carbide

目前,含 Co 量不同的硬质合金( $6\% < \text{Co} < 20\%$  质量)是最重要的机加刀具制备材料<sup>[1]</sup>。但这些工具在加工陶瓷材料时非常容易磨损。而金刚石具有高硬度、耐磨损、导热性好、摩擦系数小及高化学惰性等优异性能,是用来提升硬质合金刀具性能与使用寿命的理想涂层材料。金刚石涂层刀具又被认为是 CVD 金刚石中能最早实现工业化的领域之一<sup>[2]</sup>。目前,限制 CVD 金刚石薄膜涂层刀具大规模工业化应用的主要原因是金刚石薄膜与硬质合金基底之间附着性能较差<sup>[3]</sup>。前人的研究表明,影响 CVD 金刚石涂层附着性能的因素很多,其中最主要的是硬质合金刀具中 Co 相黏结剂的存在,在气相沉积过程中不仅降低了金刚石的形核率,而且会在金刚石薄膜涂层与界面中形成石墨或非金刚石相<sup>[4]</sup>。

为了降低 Co 对附着性能的影响,前人采用化学腐蚀法<sup>[4,5]</sup>、激光照射法<sup>[6]</sup>以及过渡层法<sup>[7]</sup>等多种方法对硬质合金基体表面进行预处理,以减少其表面 Co 含量,其中以化学腐蚀法<sup>[2]</sup>最为常用。根据腐蚀剂与工艺的不同,化学腐蚀法可分为一步法与两步法。一步法是仅使用一种酸或混合酸溶液去除基体表面的 Co。由于一步法对高 Co 硬质合金腐蚀效率较低<sup>[8]</sup>,于是又产生了两步法。两步法是用 Murakami 溶液( $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$ )腐蚀 WC 相,再用酸溶液( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  或  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )去 Co 相。实验结果表明<sup>[3,9]</sup>,两步法不仅可以有效减少基体表面钴含量,而且增加基体表面粗糙度,是一种提高金刚石涂层品质与膜基强度的化学预处理技术。

硬质合金刀具在进行机械加工前,须抛光、精磨以形成切削刃,不可避免地会在其表面上形成结构复杂的“表皮”<sup>[4]</sup>。Shumaker(1998)认为<sup>[4]</sup>,已知的一步酸蚀法无法去除此类“表皮”,从而不能有效减少基体表面 Co 含量,致使精磨后硬质合金基体上 CVD 金刚石涂层的黏结强度及均匀性较差;而常规的两步法对其规模化应用时,会受到腐蚀效率及工艺重复性等方面的限制。于是,他提出了一种新的两步腐蚀法技术:先在 NaOH 电解液中采用电化学方式去除这种“表皮”,然后再用酸溶液( $\text{HCl} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 2$ )浸蚀除 Co,获得了较好效果。但是,目前为止,对于精磨硬质合金表面电化学两步法工艺与特征还缺少系统的研究成果报道。由于电化学有交、直流之分,在前期的研究中发现交流电化学对精磨基体的腐蚀效率较低,处

理后基体表面性能较差,不利于金刚石薄膜的形核与生长。因此本工作以精磨 YG6 硬质合金铣刀片为研究对象,系统研究了直流电化学腐蚀时间对基体表面结构、粗糙度,硬度和金刚石涂层晶体特征、品质与膜基附着性能的影响,制备出了较高品质、膜基附着强度的金刚石涂层,这对于金刚石涂层硬质合金工具制备与应用具有一定意义。

## 1 实验方法

### 1.1 精磨 YG6 硬质合金基体的表面预处理

实验采用自贡硬质合金厂生产的精磨 YG6(WC-6%Co)硬质合金铣刀片(型号为 413108),尺寸规格为  $12\text{mm} \times 13.4\text{mm} \times 4.9\text{mm}$ 。试样在丙酮、去离子水溶液中超声清洗后晾干。第一步采用图 1 所示电化学装置腐蚀精磨硬质合金基体表面,基体作为阳极与电源正极相连,不锈钢片作为阴极与电源负极相连,电解液为 10% 的 NaOH 溶液,电流为直流 1A,腐蚀时间分别为 0~20min;第二步再在王水溶液( $\text{HCl} : \text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 1$  体积比)中浸蚀 90s(根据 EDX 结果确定)。预处理后的试样在丙酮和  $0.5\mu\text{m}$  金刚石微粉混合液中超声振荡 5min 后,再用无水乙醇溶液超声清洗 2min。

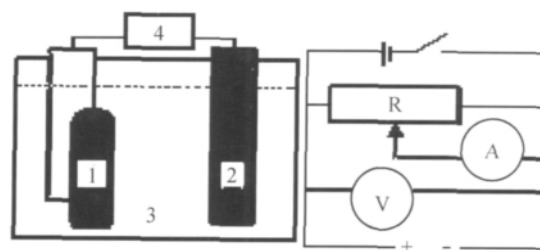


图1 电化学腐蚀装置示意图及电路示意图  
(1)阳极(YG6 硬质合金铣刀);(2)阴极(不锈钢);  
(3)电解池;(4)电源

Fig.1 Schematic diagram of electrolytic etching apparatus  
(1)anode(YG6 cemented carbide milling cutter);  
(2)cathode(stainless steel);(3)electrolytic cell;  
(4)power supply

### 1.2 金刚石薄膜气相沉积实验及性能测试

采用直流弧光放电等离子体镀膜装置<sup>[10-12]</sup>,在经过两步处理后的 YG6 硬质合金刀具表面进行金刚石薄膜沉积实验。气源为氩气、氢气、甲烷。Ar 流量为

600mL/min,  $H_2$  流量为 700mL/min,  $CH_4/H_2$  比为 0.96%, 沉积时间 60min, 反应气压  $3 \times 10^4$  Pa, 工作电压 40~70V, 工作电流 10~15A, 衬底温度 800~1000℃。

采用 HRM-45DT 型布洛氏硬度计测量腐蚀前后试样表面硬度变化与金刚石薄膜涂层刀具的膜基性能; 采用 Perthometer(M3P) 电动轮廓仪测量直流电化学两步处理后试样表面粗糙度变化, 取样长度为 48mm; 采用 Hitachi(S-530) 扫描电子显微镜(附带 EDX 能谱) 分析沉积后的金刚石薄膜的组织形貌以及腐蚀前后试样表面 Co/WC 的变化; 采用 Renishaw Invia 型激光共焦拉曼光谱仪鉴定薄膜品质(氦离子激光器, 波长 514.5 nm)。

酸蚀溶液中 Co 浓度的原子吸收光谱测定方法为<sup>[13]</sup>; 采用  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  试剂配制 Co 标准溶液, 然

后再用其确定校正曲线。以校正曲线为参照, 使用 Hitachi 180-50 原子吸收光谱仪对第二步王水腐蚀试样 90s 后溶液中的 Co 浓度进行定量分析, 测试条件为: 钴光源, 波长 240.7nm, 工作电流 10mA, 光谱带宽 0.4nm, 燃烧器高度 2.27mm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 直流电化学两步腐蚀对精磨基体表面组织的影响

图 2 为不同腐蚀前后精磨 YG6 基体表面组织的 SEM 照片。图 2(a) 为原始基体组织照片, 可观察到基体表面上因研磨而成的“硬皮”, 擦痕清晰可见。图 2(b) 为其经王水腐蚀 40min 后的组织照片, 观察到常规的酸蚀不能去除此“硬皮”, 致使进一步去除基体深部的 Co 相受阻。

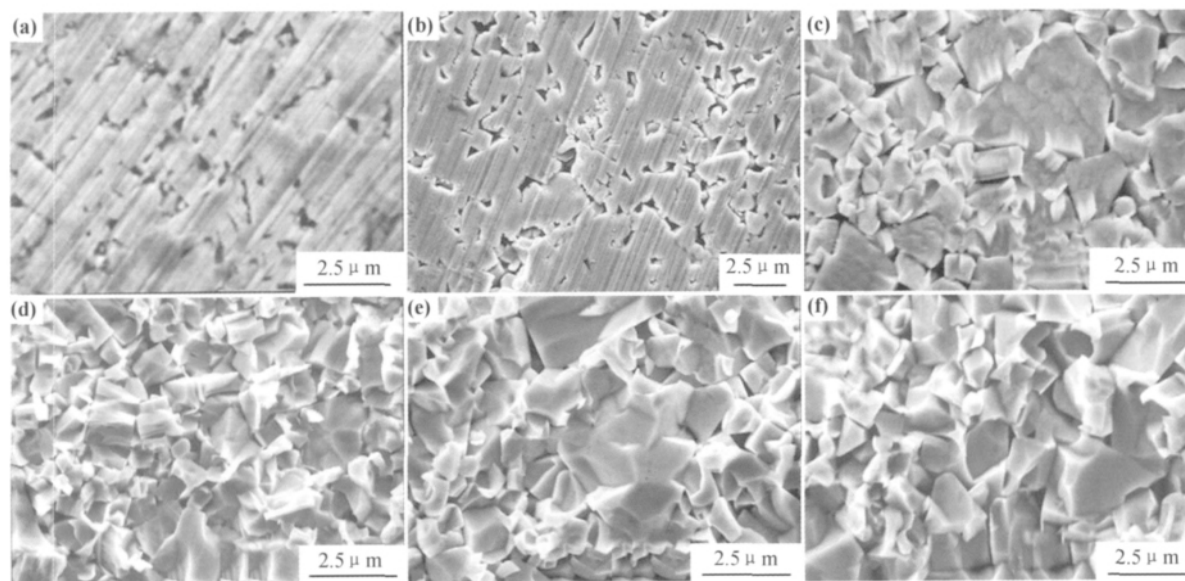


图 2 精磨硬质合金基体 (a)原始;(b)王水腐蚀 40min;直流电化学腐蚀 1min(c), 5min(d), 10min(e), 20min(f)后, 王水再腐蚀 90s 表面 SEM 照片

Fig 2 SEM micrograph of the fine grinding cemented carbide substrates surface after (a)untreated;(b)etching 40min in an aqua regia solution;after etched by firstly using electrolytic etching for 1min(c), 5min(d), 10min(e), 20min(f) and then in an aqua regia solution for 90 seconds

图 2(c), (d), (e), (f) 分别为直流电化学腐蚀 1, 5, 10, 20min, 王水再腐蚀 90s 后基体表面组织的 SEM 照片, 从中可以看出, 电化学腐蚀 1min 后即可去除基体表面的“表皮”。随着电化学腐蚀时间的增加, 加剧了基体表面 WC 晶粒的粗化程度, 增加了 WC 晶粒的晶界数量, 并在其表面产生了较多的微缺陷。

图 3(a) 为原始基体表面的 EDX 谱图, Co/W 约为 6%, 图 3(b) 为上述经直流电化学两步预处理后基体表面的 EDX 谱图 (由于每个样品的 EDX 谱图相

同, 从而只列出一张), 图中显示 Co 峰消失, 证实样品表面的 Co 经王水腐蚀 90s 后已被完全去除。

### 2.2 直流电化学腐蚀时间对精磨基体表面粗糙度的影响

前人研究表明<sup>[14]</sup>, 基体表面粗化有利于提高金刚石涂层的形核密度, 有利于增强金刚石涂层工具膜基强度。但是, 过度粗化的基体表面对金刚石的形核生长及涂层表面粗糙度均有负面作用<sup>[15]</sup>, 因此需要对其粗化程度进行有效控制。理论上电化学腐蚀及酸蚀都

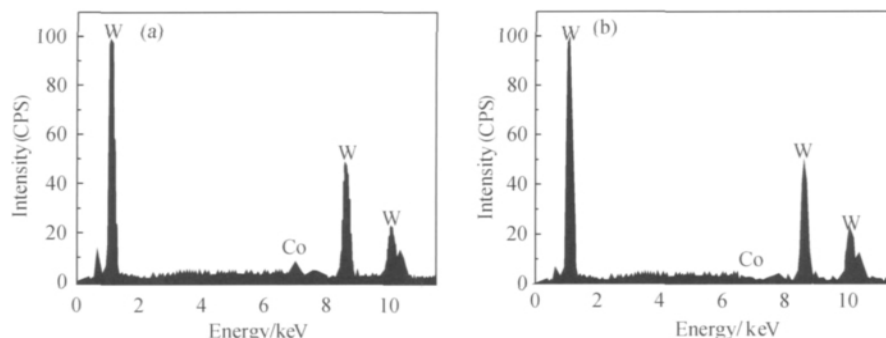


图 3 直流电化学两步预处理前后精磨基体表面能谱图 (a) 预处理前; (b) 预处理后

Fig. 3 EDAX spectra of the fine grinding substrates surface before (a) and after (b) etched by two-step DC electrochemical pretreatment method

可以对基体表面的粗化程度产生影响,但从图 3 可知,王水酸蚀 90s 后就已基本去除基体表面的 Co 相了,且从图 2(b)可知,其对基体表面的 WC 基本不能腐蚀,从而延长其腐蚀时间对基体表面微观轮廓的影响相对于直流电化学腐蚀的而言,基本可以忽略。因此,我们将王水腐蚀时间恒定为 90s,然后系统地研究了直流电化学腐蚀时间对基体表面粗糙度的影响。

图 4 为精磨基体表面粗糙度  $R_a$  (轮廓算术平均偏差)、 $R_z$  (轮廓微观不平度十点高度)随直流电化学腐蚀时间变化关系曲线。从中可以看出,当王水去 Co 时间恒定的情况下(90s),基体表面粗糙度  $R_a$ 、 $R_z$  会随电化学腐蚀时间的延长而逐渐提高,0~20min,  $R_a$  从 0.12 $\mu\text{m}$  增加到 0.47 $\mu\text{m}$ ,而  $R_z$  从 0.79 $\mu\text{m}$  增加到 4.22 $\mu\text{m}$ 。

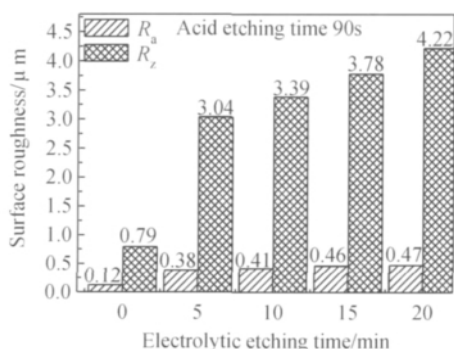


图 4 基体表面粗糙度与电化学腐蚀时间关系图

Fig. 4 The curves of the substrates surface roughness changes with the electrolytic etching time

根据直流电化学腐蚀过程中电极反应原理<sup>[16]</sup>,不锈钢阴极反应方程式:  $\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$ ,  $\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \text{H}_2 \uparrow$ ; 精磨刀具阳极反应方程式:  $\text{WC} + \text{OH}^- \rightarrow \text{WO}_3^{2-} + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ , 可知直流电化学腐蚀实质上是一个电解过程,主要是对精磨基体中 WC 的腐蚀。因此在电解液浓度、成分以及电流密度恒定的情况下,直流电化学腐蚀后基体表面的微观轮廓也就取

决于腐蚀时间。

### 2.3 去钴浓度与直流电化学腐蚀时间、基体硬度的关系

B. Sahoo<sup>[7]</sup>指出,基体经化学法腐蚀后的最佳效果:一方面可以有效增加基体表面粗糙度来增强金刚石与 WC 晶粒间的机械锁合力,另一方面可以有效减少基体表面的 Co 含量来获得高形核密度及高品质金刚石薄膜涂层。从上节的研究结果可知,精磨基体表面微观轮廓(粗糙度)主要取决于直流电化学腐蚀时间;而直流电化学腐蚀时间的不同也会影响到基体表面暴露出来的 Co 含量,进一步影响单位精磨基体表面积内有效减少的 Co 含量,从而影响基体表面硬度:在钨钴硬质合金中,决定刀具硬度的虽为硬质相 WC,但黏结相 Co 被去除到一定程度时,基体中的 WC 颗粒会因失去黏结相支撑而变得疏松脱落,导致基体硬度下降。

因此为了平衡基体表面粗糙度、有效去 Co 及 Co 去除后基体表面硬度间的关系,采用原子吸收光谱仪及洛氏硬度计定量研究了王水酸蚀时间为 90s 时,直流电化学腐蚀时间与去钴浓度、去钴浓度与基体硬度的关系。

图 5 为王水溶液中 Co 浓度与基体表面硬度、直

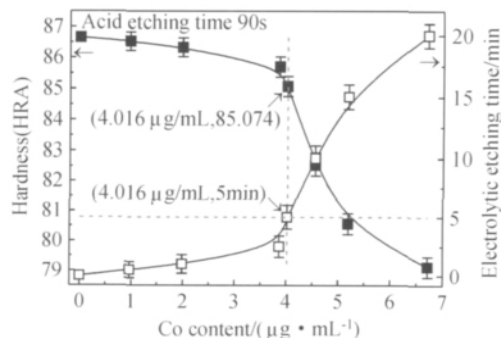


图 5 Co 浓度与基体硬度、电化学腐蚀时间关系图

Fig. 5 Relationship of the substrates surface hardness vs Co concentration and electrolytic etching time

流电化学腐蚀时间的关系曲线。从图中可以看出,王水腐蚀时间恒定的情况下,酸蚀溶液中 Co 浓度也会随电化学腐蚀时间的延长而增加,电化学腐蚀时间0~5min 增幅最快,然后变缓;而基体表面硬度会随去 Co 浓度(程度)的增加而下降,尤其当王水溶液中 Co 浓度大于  $4.016\mu\text{g/mL}$  时,会导致基体硬度急剧下降,而达到这一浓度所对应的电化学腐蚀时间为 5min。因此,为保证精磨基体必要的机械性能,直流电化学的腐蚀时间应在 5min、去 Co 浓度应在  $4.016\mu\text{g/mL}$  以内为最佳。

## 2.4 直流电化学腐蚀时间对金刚石涂层晶体特征及品质的影响

图 6 为经直流电化学腐蚀 0.5~20min、王水再腐蚀 90s 后基体上制备的金刚石薄膜表面形貌的 SEM 照片。为了评价金刚石涂层的品质,采用激光拉曼光谱仪对其进行了研究。图 7 分别为图 6 中样品所对应的激光 Raman 散射光谱图。从图中可以看出,在王水腐蚀时间恒定(90s)时,改变直流电化学腐蚀时间会影响处理后基体上沉积的金刚石薄膜的表面形貌、晶体类型,晶粒尺寸等晶体特征及品质:

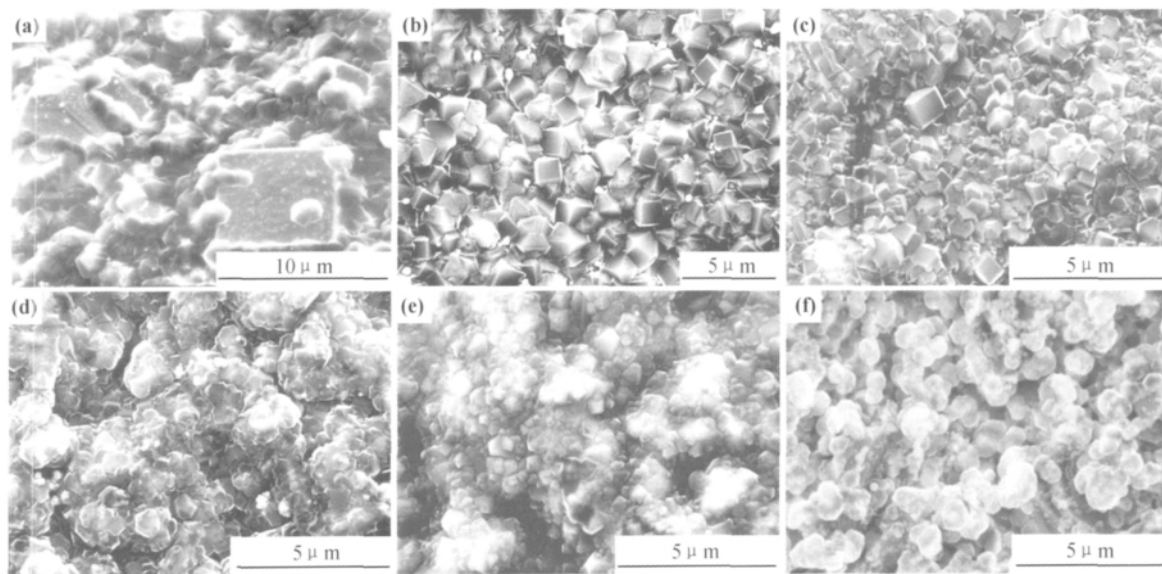


图 6 直流电化学腐蚀 0.5min(a),1min(b),5min(c),10min(d),15min(e),20min(f),王水再腐蚀 90s 后基体上制备的金刚石薄膜表面形貌的 SEM 照片

Fig. 6 SEM micrograph of diamond films deposition on substrates etched by firstly using electrolytic etching for 0.5min(a),1min(b),5min(c),10min(d),15min(e),20min(f),and then in an aqua regia solution for 90 seconds

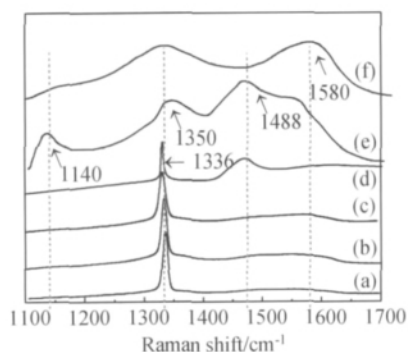


图 7 直流电化学腐蚀 0.5min(a),1min(b),5min(c),10min(d),15min(e),20min(f),王水再腐蚀 90s 后基体上制备的金刚石涂层的激光 Raman 光谱图

Fig. 7 Laser Raman spectra of diamond films deposited on substrates pretreated by firstly using electrolytic etching for 0.5min(a),1min(b),5min(c),10min(d),15min(e),20min(f),and sequent acid etching for 90 seconds

当直流电化学腐蚀时间为 0.5min 时,金刚石的形核密度较低,一定数量的晶粒在基体表面缺陷及沿着 WC 晶界生长,但没有形成连续的涂层(图 6(a));当电化学腐蚀时间为 1min 时,金刚石涂层由立方八面体晶粒组成,主要晶面呈现(100)与(111)混杂取向,晶粒尺寸约为  $2\mu\text{m}$ (图 6(b));当电化学腐蚀时间为 5min 时,涂层变得致密,金刚石成核密度增大,晶粒尺寸减小为  $1.3\mu\text{m}$  左右,晶粒以立方八面体为主(图 6(c))。图 7(a)~(c)分别为图 6(a)~(c)中金刚石涂层对应的 Raman 散射谱,从光谱图中可以看出,当直流电化学腐蚀时间低于 5min 时,图 7(a),(b),(c)中 Raman 散射谱位于  $1336\text{cm}^{-1}$  附近较强的尖峰为  $\text{SP}^3$  杂化金刚石结构的散射特征峰<sup>[17]</sup>,但偏离  $1332\text{cm}^{-1}$  金刚石标准特征峰峰位,且向高波数方向偏移,其最大值的全宽度(FWHM)分别为  $11.4, 9.29, 8.65\text{cm}^{-1}$ ,说明涂层中的压应力随着成核密度、电化学腐蚀时间

的增加而减小<sup>[17]</sup>,其他地方比较平坦,表明微米级金刚石涂层具有较高的品质。

当电化学腐蚀时间为 10min 时,金刚石晶面可以观察到二次形核现象,金刚石成核密度进一步变大,而晶粒尺寸减小为  $0.85\mu\text{m}$ ,晶粒以立方八面体为主(图 6(d));在其对应的拉曼光谱图中(图 7(d)), $1333\text{cm}^{-1}$ 附近的金刚石特征峰减弱,在  $1480\text{cm}^{-1}$ 附近出现了一个附加峰,其对应于纳米金刚石的特征峰<sup>[18]</sup>,揭示了金刚石涂层中微米金刚石(MCD)与纳米金刚石(NCD)的同时生长<sup>[19]</sup>。

当电化学腐蚀为 15min 时,晶粒以二次形核生长为主,薄膜由 60nm 晶粒组成的菜花状晶簇构成(图 6(e));在其对应的拉曼光谱图中(图 7(e)), $1350\text{cm}^{-1}$ 与  $1488\text{cm}^{-1}$ 峰变宽,与此同时,在  $1140\text{cm}^{-1}$ 附近出现了另一个宽峰。 $1140\text{cm}^{-1}$ 与  $1488\text{cm}^{-1}$ 处的峰被认为与纳米金刚石<sup>[20]</sup>或无序的  $\text{SP}^3$  结构的碳有关<sup>[21]</sup>,而  $1333\text{cm}^{-1}$ 处金刚石的特征峰变宽,这被认为是其晶粒度减小到纳米度<sup>[22]</sup>,证实了金刚石涂层的结构从微米级(MC)过渡到纳米级(NC)。

当直流电化学腐蚀为 20min 时,基体表面为白色球状物所覆盖,但不连续(图 6(f));在其对应的拉曼光谱图中(图 7(f))中最明显的改变是, $1140\text{cm}^{-1}$ 与  $1488\text{cm}^{-1}$ 处的峰消失了,但是  $1580\text{cm}^{-1}$ 为中心的峰变得突出,与极高的无序的  $\text{sp}^2$  杂化的碳原子有关<sup>[23]</sup>,表明图中的球形物质为非金刚石碳相,判断为沉积过程中 Co 相迁移促金刚石石墨化所致<sup>[24]</sup>。

根据以上 SEM 与 Raman 光谱的分析结果可知,

当王水腐蚀时间恒定,直流电化学腐蚀时间从 0.5~15min 增加时,预处理后基体上沉积的金刚石涂层变得致密,成核密度得到明显提高,晶粒尺寸逐渐从微米级减少为纳米级,而晶粒类型从立方八面体转变为纳米晶簇,与此同时,微米级金刚石涂层中的应力逐渐减小。其主要原因是,如图 2 所示,直流电化学腐蚀时间的增加,加剧了基体表面晶粒的粗化程度,增加了晶界数量,并在基体表面产生了较多凹型缺陷。根据前人的研究<sup>[15]</sup>,基体表面粗化可以增大比表面积、表面能,有利于增加金刚石晶粒与基体之间的浸润角,促进金刚石的形核;而划痕、位错和晶界微缺陷处的能量较高,从而增加金刚石的形核位、降低形核势垒,有利于金刚石薄膜形核密度的提高。此外,细小的金刚石颗粒作为籽晶也容易镶嵌在这些具有表面缺陷的基体表面,增强了 CVD 金刚石在这些金刚石微粉上的异质外延作用,从而也会提高金刚石的形核密度。而金刚石形核密度的提高,会降低金刚石晶粒的生长速度,导致晶粒尺寸减小、涂层中应力得以减小。另一方面,当直流电化学腐蚀时间大于 20min 时,金刚石涂层的品质与形核密度变差,主要由于电化学腐蚀时间的增加加重了 WC 晶粒的过度腐蚀,从而不利于金刚石的形核生长<sup>[15]</sup>,同时,增加了 Co 相迁移进入基体表面的通道数量。

## 2.5 直流电化学腐蚀时间对金刚石涂层附着力的影响

为了评价基体硬度及金刚石涂层的附着性能,采用洛氏硬度计对其进行了研究,每个金刚石涂层的沉积条件及厚度基本相同。图 8(a)~(f)为经直流

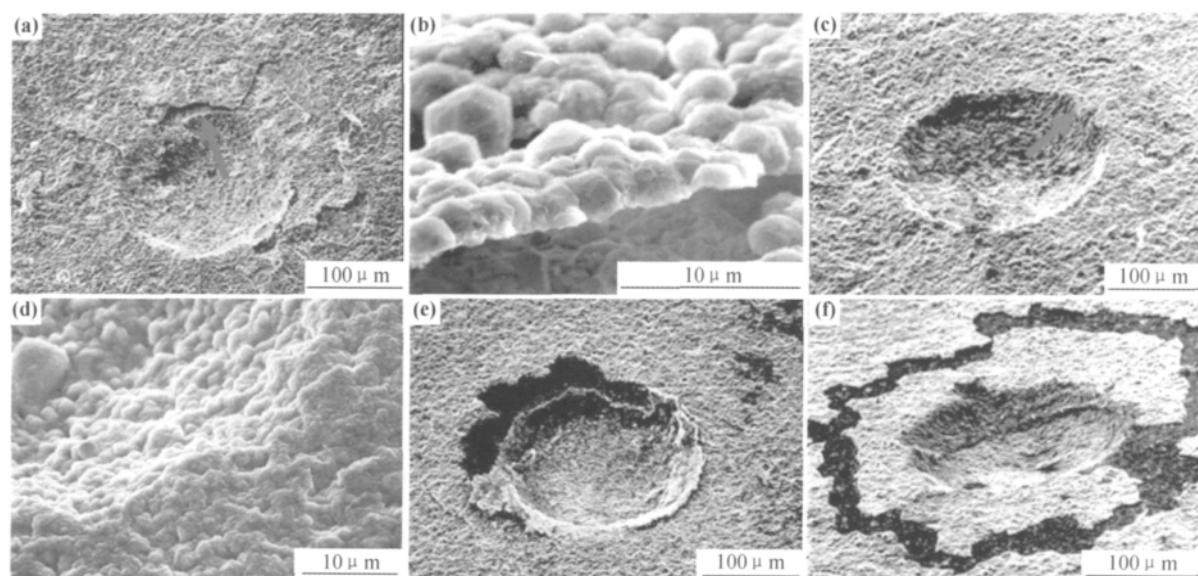


图 8 直流电化学腐蚀 1min((a),(b)),5min((c),(d)),10min(e),15min(f),王水再腐蚀 90s 后基体上制备的金刚石薄膜的压痕形貌 SEM 照片

Fig. 8 SEM micrograph of the indentation cracks of diamond films deposition on substrates etched by firstly using electrolytic etching for 1min((a),(b)),5min((c),(d)),10min(e),15min(f),and then in an aqua regia solution for 90 seconds

电化学腐蚀分别腐蚀 1, 5, 10, 15min, 王水再腐蚀 90s 后基体上制备的金刚石薄膜的压痕形貌 SEM 照片。

当直流电化学腐蚀时间为 1min 时(图 8(a)), 在载荷为 45kg 时, 压痕周围就出现了严重的裂纹扩展以及薄膜剥落现象, 右边箭头所指的局部压痕的放大图(图 8(b))显示出金刚石涂层已经从基体表面剥落掉, 表明涂层膜基性能较差; 当直流电化学腐蚀时间为 5min 时(图 8(c)), 在载荷 60kg 作用下, 金刚石薄膜完好无损, 压痕深度较浅, 压痕周围没有出现任何裂纹扩展以及薄膜剥落现象, 右边箭头所指的局部压痕的放大图(图 8(d))显示出金刚石涂层仍然较好的与基体黏结在一起, 证明涂层具有良好的膜基性能; 当直流电化学腐蚀时间为 10min 时(图 8(e)), 在 60kg 载荷作用下, 虽然压痕周围虽然没有出现裂纹扩展, 但是在左上角处出现了崩塌现象, 且压痕较深, 表明涂层附着强度不差, 但基体强度较差; 当直流电化学腐蚀时间为 15min 时(图 8(f)), 在 60kg 载荷作用下, 出现了较大直径的裂纹扩展, 且压痕较深, 表明基体强度及涂层附着强度都较差。

由于金刚石涂层刀具在切削中主要承受水平方向的塑性压力的作用, 金刚石颗粒与基体 WC 晶粒间(机械锁合力)以及基体中 WC 与 WC 晶粒间产生的弹性阻力之和就成为其反作用力, 当塑性压力大于弹性阻力时, 薄膜沿晶面滑移<sup>[25]</sup>, 导致金刚石薄膜剥落, 从而引起金刚石涂层剥落的最大临界载荷也就是金刚石晶粒与基体 WC 晶粒间的机械锁合力。

实验表明, 延长直流电化学腐蚀时间会提高基体表面粗糙度  $R_a, R_z$ (图 4), 从而增强金刚石涂层与 WC 晶粒之间的“机械锁合”效应, 有利于提高金刚石涂层刀具的膜基强度(图 8(c))。然而, 直流电化学腐蚀时间的延长也有其负面作用, 当直流电化学腐蚀时间大于 5min、王水溶液中去 Co 浓度大于达到  $4.016\mu\text{g/mL}$  时, 会导致基体硬度显著下降(图 5)。此类硬度不佳的基体在载荷的作用下, 会向下产生较大的径向位移, 从而带动金刚石涂层产生横向移动, 于是出现涂层塌陷(图 8(e)所示)及圆形的裂纹扩展(图 8(f))。

综上所述, 当直流电化学腐蚀 5min、王水再腐蚀 90s 时, 在其处理后的基体上获得的精磨 YG6 金刚石涂层刀具的膜基性能、基体硬度以及涂层品质较好。

### 3 结论

(1) 直流电化学腐蚀可有效去除精磨 YG6 合金基体表面 WC“表皮”, 在此基体上, 再用王水浸蚀可以有效减少基体表面的 Co 含量。

(2) 增加直流电化学腐蚀时间, 可提高精磨基体表面粗糙度, 0~20min, 使  $R_a$  从  $0.12\mu\text{m}$  增加到  $0.47\mu\text{m}$ ,  $R_z$  从  $0.79\mu\text{m}$  增加到  $4.22\mu\text{m}$ 。但直流电化学腐蚀时间大于 5min 时, 会导致基体硬度显著下降。

(3) 改变直流电化学腐蚀时间会影响处理后基体上沉积的金刚石薄膜的表面形貌、晶体类型以及晶粒尺寸等晶体特征。增加电化学腐蚀时间, 可提高基体上金刚石涂层的成核密度, 使金刚石晶粒尺寸从微米级减少为纳米级, 晶粒类型从立方八面体转变为纳米晶簇, 减小微米金刚石涂层中的应力。

(4) 直流电化学腐蚀时间对金刚石涂层附着力产生明显影响。以涂层品质、基体硬度与膜基附着力为指标, 确定直流电化学两步预处理最佳工艺为: 第一步直流 1A 直流电化学腐蚀 5min, 第二步王水再腐蚀 90s。

### 参考文献

- [1] CAPPELLI E, PINZARI F, ASCARELLI P, et al. Diamond nucleation and growth on different cutting tool materials; Influence of substrate pre-treatments[J]. *Diamond and Related Materials*, 1996, 5: 292—298.
- [2] SARANGI S K, CHATTOPADHYAY A K. Effect of pretreatment, seeding and interlayer on nucleation and growth of HFCVD diamond films on cemented carbide tools[J]. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2008, 26: 220—231.
- [3] 吕反修. 金刚石膜的产业化应用与目前存在的问题[J]. *新材料产业*, 2003, (7): 63—67.
- [4] SHUMAKER C, LOCKHART D, MILLER H. Method of making cemented carbide substrate[P]. USA Patent; 5650059, 1997-07-22.
- [5] HOSOMI S, YOSHIDA I. Diamond CVD researches as patent applied, application of diamond films and related materials[A]. *Proceedings of Auburn University Conference*[C]. Auburn, Alabama; Elsevier Science Publishers B V, 1991. 15—24.
- [6] HUANG S M, LU Y F, SUN Z. Conversion of diamond clusters from a polymer by Nd: YAG pulsed laser (532 nm) irradiation[J]. *Applied Surface Science*, 1999, 151(3—4): 244—250.
- [7] SAHOO B, CHATTOPADHYAY A K. On effectiveness of various surface treatments on adhesion of HF-CVD diamond coating to tungsten carbide inserts [J]. *Diamond and Related Materials*, 2002, 11: 1660—1669.
- [8] MALLIKA K, KOMANDURI R. Diamond coating on cemented tungsten carbide tools by low-pressure microwave CVD [J]. *Wear*, 1999, 224(2): 245—266.
- [9] PETERS M G, CUMMINGS R H. Methods for coating adherent diamond films on cemented tungsten carbide substrates [P]. *European Patent*; 0519587 A1. 1992.
- [10] 傅慧芳, 张湘辉, 颜恩涛, 等. 低压气相金刚石中杂质氢的红外光谱研究[J]. *科学通报*, 1999, 44(9): 998—1001.
- [11] 张湘辉, 汪灵, 龙剑平, 等. 氩气对直流弧光放电 PCVD 金刚石薄



- 膜晶体特征的影响[J]. 人工晶体学报, 2010, 39 (1): 130—134.
- [12] 张湘辉, 汪灵, 龙剑平, 等. 直流弧光放电 PCVD 金刚石薄膜制备中基底控温系统的研制与应用 [J]. 人工晶体学报, 2011, 40 (1): 75—82.
- [13] 龙剑平, 汪灵, 张湘辉, 等. 金刚石镀膜 YG 类硬质合金酸蚀特性及去钴深度的定量测试[J]. 材料工程, 2008, (2): 40—45.
- [14] KAMIYA S, TAKAHASHI H, POLINI R, et al. Effect of WC-Co substrates pretreatment and micro-structure on the adhesive toughness of CVD diamond [J]. *Diamond and Related Materials*, 2001, 10: 786—789.
- [15] MARINKOVIC S, BUCK V, DEUERLER F. Enhanced nucleation of diamond films on pretreated substrates [J]. *Diamond and Related Materials*, 1998, 7: 1544—1552.
- [16] 曹楚南. 腐蚀直流电化学原理[M]. 3 版. 北京: 化学工业出版社. 2008.
- [17] SAILSA S R, GARDINER D J. Monitoring the quality of diamond films using Raman spectra excited at 514.5 nm and 633 nm [J]. *Diamond and Related Materials*, 1996, 5: 589—591.
- [18] YOSHIKAWA H, MORAL C, KOGA Y, et al. Synthesis of nanocrystalline diamond films using microwave plasma CVD[J]. *Diamond and Related Materials*, 2001, 10: 1588—1591.
- [19] LIU Y, TENG Y, LIU C. Growth of microcrystalline and nanocrystalline diamond films by microwave plasmas in a gas mixture of 1% methane/5% hydrogen/94% argon[J]. *Diamond and Related Materials*, 2004, 13: 859—1864.
- [20] YARGROUGH W A, MESSIER R. Current issues and problems in the chemical vapor deposition of diamond [J]. *Science*, 1990, 247: 688—696.
- [21] PFEIFFER R, KUZMANY H, KNOLL P, et al. Evidence for trans-polyacetylene in nano-crystalline diamond films[J]. *Diamond and Related Materials*, 2003, 12: 268—271.
- [22] FERRARI A C, ROBERTSON J. Origin of the 1150cm<sup>-1</sup> Raman mode in nanocrystalline diamond[J]. *Physical Review B*, 2001, 63(12): 1405—1409.
- [23] KNIGHT D, WHITE W J. Characterization of diamond films by Raman spectroscopy[J]. *Journal of Materials Research*, 1989, (4): 385—389.
- [24] DONNET J B, PAULMIER D, OULANTI H, et al. Diffusion of cobalt in diamond films synthesized by combustion flame method [J]. *Carbon*, 2004, 42 (11): 2215—2221.
- [25] 陈日耀. 金属切削原理[M]. 2 版. 北京: 机械工业出版社, 2000.
- 基金项目: 国家自然科学基金项目(50974025, 40572030); 四川省科技厅重点科技攻关项目(05GG021-001); 四川省教育厅自然科学科研项目(2003A142, 07ZB009); 成都理工大学研究基金项目(2005GY02)
- 收稿日期: 2010-07-22; 修订日期: 2011-06-20
- 作者简介: 张湘辉(1971—), 男, 博士, 研究方向为 CVD 金刚石薄膜相关材料及设备研制, 联系地址: 成都理工大学材料与化学化工学院(610059), E-mail: zhxh@cdu.edu.cn

\*\*\*\*\*

(上接第 88 页)

H 涂层不同, 它孔隙大多出现在层间, 孔隙较容易集中形成微裂纹, 有研究表明<sup>[6,7]</sup>微裂纹的存在对腐蚀性能有较大影响。

### 3 结论

(1) HVOF 喷涂具有亚微米结构 WC 颗粒的 G 粉末, 获得的涂层呈典型的层状结构, 涂层硬度更高, 孔隙率更低, 同时涂层断裂韧性较大, 但是层间结合力低, 脱碳趋势较大。

(2) 对于 WC 颗粒粒径较大的 H 粉末, 在喷涂过程中喷丸效应显著, 涂层层状结构减弱, 涂层结合强度提高, 表面残余压应力较大, 耐蚀性能更好。

#### 参考文献

- [1] IBRAHIM A, BEMDT C C. Fatigue and deformation of HVOF sprayed WC-Co coatings and hard chrome plating [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2007, 456(1-2): 114—119.
- [2] PICAS J A, FORNA A, MATTHAUS G. HVOF coatings as an

alternative to hard chrome for pistons and valves [J]. *Wear*, 2006, 261: 477—484.

- [3] 杨雪, 叶福兴, 崔崇, 等. HVOF 喷涂亚微米级 WC-12Co 涂层物相变化与耐磨损性能[J]. 热喷涂技术, 2009, 1(2): 53—57.
- [4] CHIVAVIBUL P, WATANABE M, SEIJI K, et al. Effects of carbide size and Co content on the microstructure and mechanical properties of HVOF-sprayed WC-Co coatings[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2007, 202(3): 509—521.
- [5] EVANS A G, WILSHAW T R. Quasi-static solid particle damage in brittle solids. Part 1, observations, analysis and implications[J]. *Acta metall*, 1976, 24(10): 939—956.
- [6] GUILMANY J M, CINCA N, DOSTA S, et al. Corrosion behaviour of thermal sprayed nitinol coatings[J]. *Corrosion Science*, 2009, 51(1): 171—180.
- [7] VERDIAN M M, RAEISSI K, SALEHI M. Corrosion performance of HVOF and APS thermally sprayed NiTi intermetallic coatings in 3.5% NaCl solution[J]. *Corrosion Science*, 2010, 52 (3): 1052—1059.

收稿日期: 2010-12-09; 修订日期: 2011-07-05

作者简介: 崔永静(1984—), 男, 硕士研究生, 从事热喷涂技术方面的研究工作, 联系地址: 北京航空材料研究院表面腐蚀与防护研究室(100095), E-mail: cuiyongjing@126.com