

细晶粒硬质合金预处理工艺优化及金刚石涂层性能研究

王倚倩^{1,2}, 苏一凡², 张聿铭², 张程², 林松盛², 代明江², 孙志鹏¹, 石倩²

(1. 广东工业大学 材料与能源学院, 广东 广州 510006)

(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 510651)

摘要: 为了进一步拓展金刚石涂层刀具的产业化应用, 提升金刚石涂层刀具的结合力性能, 本文开展了细晶粒钨钴类硬质合金的化学预处理研究, 考察了三步法预处理工艺对不同 WC 晶粒大小的基体形貌和成分的影响, 实现了金刚石涂层与基体的高结合强度。利用扫描电子显微镜和 EDS 能谱仪对预处理后基体的表面形貌和钴含量以及涂层形貌进行分析, 采用拉曼光谱、X 射线衍射光谱对涂层物相结构进行分析表征, 并采用固体颗粒冲刷测试间接评价金刚石涂层的抗冲刷性能。结果表明: 酸处理对 Co 的去除起着重要作用, WC 晶粒越小所需酸处理的时间越长, 碱溶液刻蚀 WC 的速度呈先上升后下降的趋势, 碱处理 3 min 时基体表面暴露的 Co 含量最多。预处理不仅可以改变基体内部 WC 和 Co 的含量, 还能改变基体表面的粗糙度, 粗糙度的变化与基体表面 Co 含量的变化规律相一致。由此确定了 WC-6%Co(0.2 μm)基体的最佳工艺为 A10+M3+A10 s, WC-6%Co(0.4 μm)基体的最佳工艺为 A6+M3+A30 s, WC-6%Co(1 μm)基体的最佳工艺为 A2+M3+A2。且基体经三步法预处理后沉积的金刚石涂层致密, 结晶性较好, 抗冲刷性能、结合力性能均优于两步法处理工艺, 尤其是 WC-6%Co(1 μm)基体上的金刚石涂层抗冲刷性能最好。

关键词: 硬质合金; 金刚石涂层; 晶粒度; 结合力

中图分类号: TG74

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)04-1138-11

金刚石涂层具有耐磨性好、高导热性、摩擦系数小等优异的特性, 同时钨钴类硬质合金硬度高、韧性好、热稳定性好、热膨胀系数小^[1-2], 因此在钨钴类硬质合金基体(YG)上沉积金刚石而制成的金刚石涂层刀具是加工高硬度和耐磨材料的理想选择, 在刀具工业中得到了广泛应用^[3]。然而, YG 类硬质合金中粘结剂 Co 的存在会阻碍金刚石的成核和生长, 降低膜/基体的结合强度, 造成涂层过早地脱落^[4]。为了去除硬质合金中的粘结剂 Co, 研究人员提出了各种预处理技术, 包括等离子蚀刻^[5]、化学处理^[6]、添加中间过渡层^[7]和元素渗透法^[8]等等。化学预处理由于操作简单, 经济实惠, 易批量化生产成为主流的预处理方法^[9-11]。早在 20 世纪 90 年代中期就有研究者提出两步刻蚀法: 先用 Murakami 试剂刻蚀 WC, 将 Co 元素充分暴露, 后用酸试剂刻蚀钴, 这样不仅可以有效地去除硬质合金内部的粘结剂钴, 而且可以显著地粗化硬质合金基

体表面^[12-14]。但是经研究发现, 使用两步法预处理工艺去除基体内部的 Co 所需时间过长, 并且随着钴的去除, 还使得基体疏松层过厚, 降低了基体的机械性能, 涂层更易脱落。因此, 有研究人员在此基础上提出了三步法(Acid-Murakami-Acid, AMA), 许晨阳^[15]等人报道了在 WC-6%Co 基体上进行三步法预处理工艺, 不仅可以有效地缩减后期的碱处理时间和酸处理时间, 还使金刚石涂层生长均匀致密, 晶粒取向更好, 涂层与基体结合力优于两步法预处理工艺。

新的三步法在两步法的基础上不仅大大缩短处理时间, 提高基体预处理的效率, 而且避免了过度损害基体的机械性能^[16]。然而, 目前对三步法的应用研究鲜有报道, 尤其是针对细晶粒的 YG 类硬质合金。YG 类硬质合金中, WC 的晶粒越小, 硬质合金的整体硬度和耐磨性就会越高, 细晶粒的硬质合金在铸铁、有色金属、耐热合金、钛合金的精加工到轻载粗加工方

收稿日期: 2023-04-28

基金项目: 广东省重点领域研究发展计划(2020B010185001); 广东省特支计划(2019BT02C629); 广东省科技攻关项目(2022GDASZH-2022010109, 2020GDASYL-20200103109)

作者简介: 王倚倩, 女, 1998 年生, 硕士生, 广东工业大学材料与能源学院, 广东 广州 510006, 电话: 020-39322570, E-mail: 2112002118@mail2.gdut.edu.cn

面有着广阔的应用^[16]。因此, 细致、系统地研究三步法预处理工艺对细晶粒硬质合金的影响, 不仅可以得到最佳的预处理工艺参数, 提高金刚石涂层刀具的结合力, 制备出性能优异的金金刚石涂层刀具, 还在促进 CVD 金刚石涂层刀具的产业化应用方面有着非常重要的意义。

本实验中研究了不同 WC 晶粒大小 (0.2, 0.4, 1.0 μm) 基体的最佳预处理工艺, 探讨刻蚀工艺对基体成分、涂层质量及结合力性能的影响。通过适当的预处理工艺在不同 WC 晶粒基体上沉积致密、结合力性能优异的金金刚石涂层。

1 实验

实验所用的基体为 $\Phi 3.175\text{ mm} \times 40\text{ mm}$ ，平均 Co 含量（质量分数，下同）为 6%，WC 晶粒大小分别为 0.2, 0.4, 1.0 μm 的 3 种硬质合金棒料。采用三步法浸蚀方案进行化学脱钴预处理。采用酸试剂 ($V(\text{HCl}):V(\text{HNO}_3)=16:65$) 用以将 Co 从表层去除，为后续的 WC 腐蚀打开通道，Murakami 试剂

($\omega(\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]):\omega(\text{KOH}):\omega(\text{H}_2\text{O})=1:1:10$) 用来腐蚀基体表面的 WC, 暴露出内表面的 Co, 以及在第三步通过酸刻蚀去除深层的 Co。经过前期实验发现, 第一步酸处理去除细晶粒基体表面的钴时速度较慢, WC 晶粒越大, 酸溶液作用得越快速, 而碱溶液刻蚀的速度比较稳定, 不受晶粒尺寸影响, 因此为了清晰地反映出酸碱溶液刻蚀基体导致的成分变化趋势, 针对不同 WC 晶粒大小 (0.2, 0.4, 1.0 μm) 的试样, 设置了不同的时间间隔, 具体处理工艺参数如表 1 所示。基体在沉积前依次进行超声波清洗以去除表面油污以及三步法预处理和金刚石悬浮液结晶。采用热丝化学气相沉积 (HFCVD) 在硬质合金基体上沉积金刚石涂层^[17]。将 120 cm^3/min 的 H_2 (纯度为 99.999%) 和 CH_4 (纯度为 99.99%) 的混合气体通入反应室, 钨丝作为热丝, 温度保持在 2200 ± 50 $^\circ\text{C}$, 热丝与样品的距离为 20 mm, 腔内总压力保持在 1000 Pa, 沉积时间为 8 h。

采用 Zeiss Sigma 300 型的场发射扫描电子显微镜 (SEM) 观察基体及涂层的表面形貌及冲刷试验后涂层的显微形貌, 采用能量分散谱 (EDS) 分析基体

表 1 三步法预处理工艺

Table 1 Factors and levels for the AMA treatment parameter

WC size/ μm	Pretreatment	Conditions
0.2	Acid solution	Acid solution 2 min
		Acid solution 4 min
		Acid solution 6 min
		Acid solution 8 min
		Acid solution 10 min
	Murakami solution	Acid solution 10 min + Murakami solution 1 min
		Acid solution 10 min + Murakami solution 2 min
		Acid solution 10 min + Murakami solution 3 min
		Acid solution 10 min + Murakami solution 4 min
Acid solution	Acid solution 10 min + Murakami solution 3 min + acid solution 10 s	
	Acid solution 10 min + Murakami solution 3 min + acid solution 30 s	
	Acid solution 10 min + Murakami solution 3 min + acid solution 60 s	
0.4	Acid solution	Acid solution 1 min
		Acid solution 2 min
		Acid solution 3 min
		Acid solution 4 min
		Acid solution 6 min
	Murakami solution	Acid solution 6 min + Murakami solution 1 min
		Acid solution 6 min + Murakami solution 2 min
		Acid solution 6 min + Murakami solution 3 min
		Acid solution 6 min + Murakami solution 4 min
Acid solution	Acid solution 6 min + Murakami solution 3 min + acid solution 10 s	
	Acid solution 6 min + Murakami solution 3 min + acid solution 30 s	
	Acid solution 6 min + Murakami solution 3 min + acid solution 60 s	
1	Acid solution	Acid solution 10 s
		Acid solution 30 s
		Acid solution 60 s
		Acid solution 90 s
		Acid solution 120 s
	Murakami solution	Acid solution 120 s + Murakami solution 1 min
		Acid solution 120 s + Murakami solution 2 min
		Acid solution 120 s + Murakami solution 3 min
		Acid solution 120 s + Murakami solution 4 min
Acid solution	Acid solution 120 s + Murakami solution 3 min + acid solution 60 s	
	Acid solution 120 s + Murakami solution 3 min + acid solution 90 s	
		Acid solution 120 s + Murakami solution 3 min + acid solution 120 s

的成分变化。采用 Smartlab 9kW 型的高分辨 X 射线衍射仪分析基体及涂层物相结构。仪器工作电压为 40 kV, 工作电流为 100 mA, 使用 Cu 靶, 衍射束为 $K\alpha$ 射线, 衍射范围为 $20^\circ\sim 90^\circ$, 扫描速度为 $10^\circ/\text{min}$, 步长为 0.01° 。采用 Senterra R200-L 拉曼光谱仪对金刚石结构进行测量, 激发波长为 532 nm。采用三维轮廓仪测量基体的表面粗糙度。利用喷砂实验机间接评价金刚石涂层结合力, 固体颗粒粒径约为 $183\ \mu\text{m}$, 气压为 0.3 MPa 的压力冲击样品, 样品与喷嘴的距离为 10 mm, 角度为 90° 。

2 结果与讨论

2.1 酸处理后基体表面形貌及成分分析

图 1 为不同浸蚀时间下三步法酸溶液刻蚀基体表面形貌图。由图可知, 与未处理的基体相比, 经酸处理后 WC 晶粒间出现少量的孔隙。从图 1a-1 中的 EDS 结果可以看出, WC-6%Co($0.2\ \mu\text{m}$)基体在酸处理 2 min 后, 钴含量由原来的 6.8%降低到 2.8%, 随着酸处理时间的延长, 钴含量不断降低, 在酸处理达 10 min (图 1a-5) 时, 基体表面的钴含量仅为 0.6%。通过对 WC-6%Co($0.2\ \mu\text{m}$)基体进行不同时间的酸处理研究表明, 酸溶液对基体有一定的腐蚀作用, 主要是对 WC 的粘结相 Co 有一定的去除作用, 并且酸处理时间越长, 去除粘结剂 Co 的效果越好。因此, 针对 WC-6%Co($0.2\ \mu\text{m}$)的基体, 第一步酸处理时间为 10 min 可达到去除表面 Co 的目的。而 WC-6%Co($0.4\ \mu\text{m}$)基体与酸溶液作用 1 min 后, 表面形貌无明显变化 (图 1b-1), 表面 Co 含量从 6.9%降低至 2.9%, 酸处理 2 min 后 Co 含量降低到 2.3% (图 1b-2), 继续延长酸处理时间, Co 含量不断降低, 在酸处理达 6 min 时, WC-6%Co($0.4\ \mu\text{m}$)基体表面的钴含量仅为 0.5% (图 1b-5)。通过对 WC-6%Co($0.4\ \mu\text{m}$)基体进行不同时间的酸处理后发现, 第一步酸处理时间足够长时, 可基本去除表面的粘结剂 Co。因此针对 WC-6%Co($0.4\ \mu\text{m}$)基体, 酸处理 6 min 时可去除基体表面的 Co。对于 WC 晶粒较大的 WC-6%Co($1\ \mu\text{m}$)基体, 酸处理 10 s 后钴含量由原始的 6.9%降低到 5.3% (图 1c-1), 延长酸处理时间到 60 s 时, 钴含量降低到 2.1% (图 1c-3), 当酸处理时间为 120 s 时, WC-6%Co($1\ \mu\text{m}$)基体表面的钴含量为 0.6% (图 1c-5), 满足沉积金刚石的要求。并且从图中可以观察到, 随着酸处理时间的增加, WC 晶粒越大的基体表面越粗糙, 表面出现的孔洞数量也越来越多。晶粒大的基体表面去除 Co 的速度比细晶粒的基体更快, 这可能是由于 WC 晶粒尺寸小, 基体致密度高, 导致粘结金属 Co 去除更困难。因此对于细晶粒的基体需要延

长酸处理的时间达到去除表面钴的要求。

2.2 碱处理后基体表面形貌及成分分析

对于 WC-6%Co($0.2, 0.4, 1.0\ \mu\text{m}$)基体, 确定三步法预处理工艺中第一步酸处理的最佳时间分别为 10, 6, 2 min 后, 继续进行后续的碱处理工艺研究。图 2 是不同浸蚀时间下三步法碱溶液刻蚀基体表面形貌图。从图中可以看出经碱处理后, 基体的表面呈现致密的片状形貌, 并随着处理时间的延长, 鳞片状的形貌越来越密集, 此外, 细晶粒的硬质合金基体中 WC 颗粒明显细化, 基体表面更粗糙。WC-6%Co($0.2\ \mu\text{m}$)基体在碱处理 1 min 后 (如图 2a-1), WC 晶粒被碱溶液不彻底地腐蚀, 暴露了 23.7%的 Co, 随着碱处理时间逐渐延长, 晶粒细化程度加深, 表面出现了密集的鳞片状形貌。虽然表面暴露的 Co 含量继续增加, 但是速度有所下降, 当碱处理 3 min 后, 此时基体表面的 Co 含量为最高值 38.5% (图 2a-3), 需要注意的是当碱处理时间为 4 min 时 (图 2a-4), 表面的孔洞数量减少, Co 含量也下降到 37.1%。由此可以确定对于 WC-6%Co($0.2\ \mu\text{m}$)基体三步法中碱处理的最佳时间为 3 min。从图 2 中可以清楚地观察到 WC-6%Co($0.4\ \mu\text{m}$)基体经过不同时间的碱处理后表面形貌和钴含量的变化。碱处理 1 min 时基体表层的 WC 颗粒被轻度刻蚀, 表面暴露的 Co 含量为 1.6%, 大量的黏结剂 Co 仍然包覆和黏结于 WC 颗粒之间 (如图 2b-1)。碱处理 2 min 后表面暴露的 Co 含量迅速升至 18.9% (图 2b-2), 当碱处理继续延长到 3 min 时 (图 2b-3), 表面的 Co 含量缓慢增加到 27%, 此时的基体表面孔洞数量大幅增多。当碱溶液腐蚀时间达到 4 min 时, 基体表面一定深度的 WC 已经被腐蚀掉, 表面的孔洞数量减少, 从 EDS 能谱数据看 Co 含量也下降到 25.3%, 综合表面形貌和表面成分来看, 碱溶液在 3 min 内, 就达到了粗化 WC-6%Co($0.4\ \mu\text{m}$)基体表面的效果。结合 SEM 和 EDS 结果可以看到, WC-6%Co($1\ \mu\text{m}$)基体通过碱处理后 WC 颗粒充分显露出来, 分布松散。原本大块平整的 WC 晶粒呈现了鳞片状, 随着碱处理时间的延长, WC-6%Co($1\ \mu\text{m}$)基体表面的 Co 含量缓慢升高, 由碱处理 1 min 后的 31.7%上升到 36% (3 min 后), 碱处理 4 min 后钴含量为 35.7%, 说明延长碱处理的时间 Co 含量没有明显的提升, 由此可以确定 WC-6%Co($1\ \mu\text{m}$)基体三步法中碱处理的最佳时间为 3 min。综合上述碱溶液对 WC-6%Co($0.2, 0.4, 1.0\ \mu\text{m}$)基体的成分及形貌的影响, 结果表明 Murakami 试剂蚀刻 WC-6%Co($0.2, 0.4, 1.0\ \mu\text{m}$)基体的最适时间为 3 min。碱溶液可以有效地蚀刻 WC 并暴露粘结剂 Co, 并且暴露的 Co 含量在一定范围内呈先上升后下降的趋势, 当碱溶液处理一段时间后, Co 不

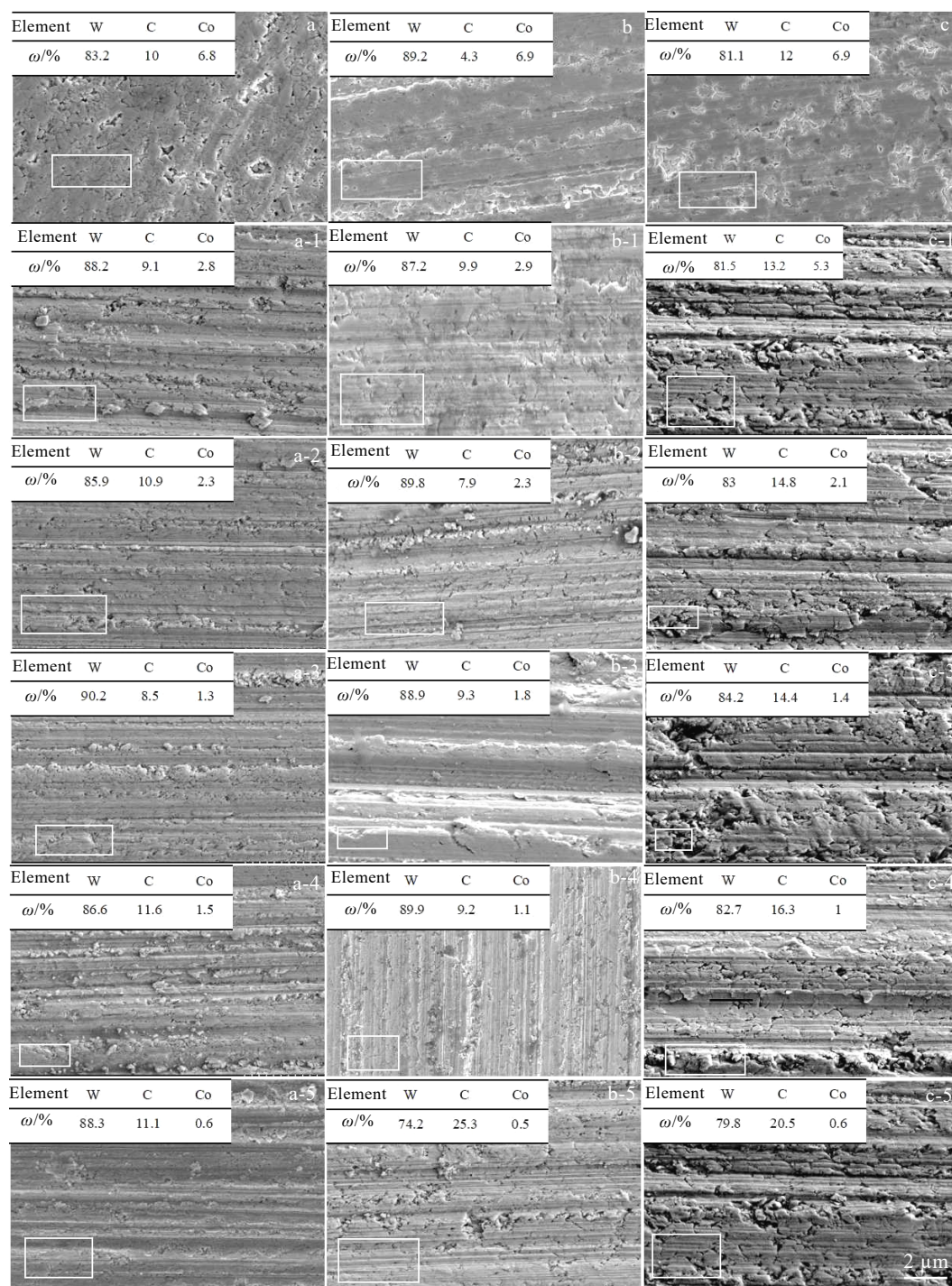


图 1 酸溶液在不同时间下浸蚀 WC-6%Co(0.2, 0.4, 1.0 μm)基体的表面 SEM 形貌及 EDS 分析

Fig.1 SEM surface morphologies and EDS analyses of WC-6%Co (0.2 μm) at A0 (a), A2 (a-1), A4 (a-2), A6 (a-3), A8 (a-4), A10 (a-5); WC-6%Co (0.4 μm) at A0 (b), A1 (b-1), A2 (b-2), A3 (b-3), A4 (b-4), A6 (b-5); WC-6%Co (1 μm) at A0 (c), A10 s (c-1), A30 s (c-2), A60 s (c-3), A90 s (c-4), A120 s (c-5)

再持续上升，这可能是由于碱溶液刻蚀 WC 的能力在某一温度下具有饱和性。基体表面的 Co 含量下降可能是碱腐蚀时间过长，导致表面 WC 层疏松，基体表面部分孤立的金属 Co 易随之脱落。

2.3 三步法预处理后基体表面形貌分析

确定了针对 WC-6%Co(0.2, 0.4, 1.0 μm)基体三步法中第二步碱处理的最佳时间为 3 min 后，继续进行第三步酸处理的研究。WC-6%Co(0.2, 0.4, 1.0 μm)

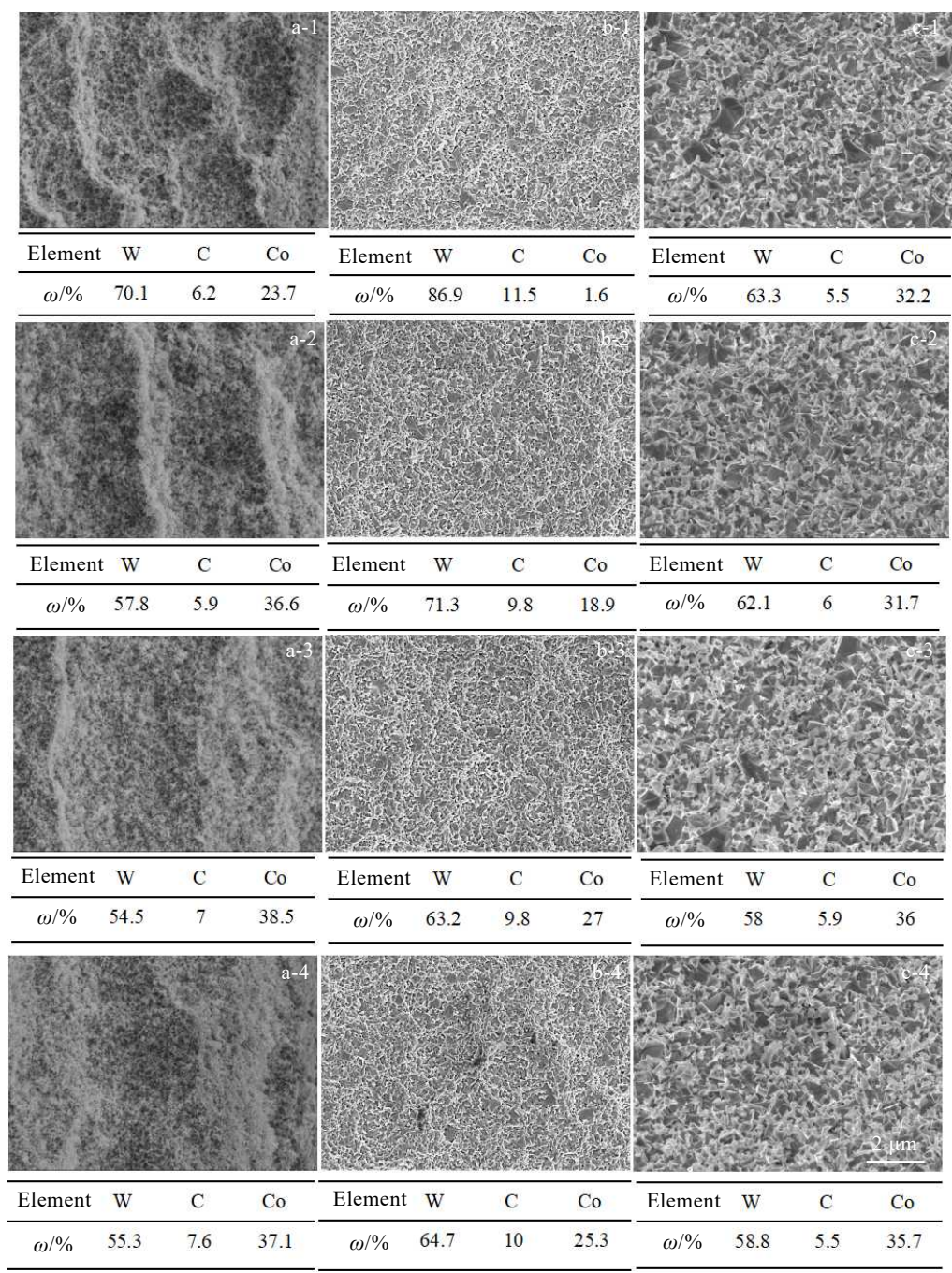


图 2 碱溶液在不同时间下浸蚀 WC-6%Co(0.2, 0.4, 1.0 μm)基体的表面 SEM 形貌

Fig.2 SEM surface morphologies of WC-6%Co (0.2 μm) (a-1, a-2, a-3, a-4), WC-6%Co (0.4 μm) (b-1, b-2, b-3, b-4) and WC-6%Co (1.0 μm) (c-1, c-2, c-3, c-4) at M1 (a-1, b-1, c-1), M2 (a-2, b-2, c-2), M3 (a-3, b-3, c-3), and M4 (a-4, b-4, c-4)

基体经过三步法预处理工艺后的表面形貌和成分含量如图 3 所示。WC-6%Co(0.2 μm)基体经过 A10+M3 处理后，基体表面的钴含量为 38.5%，当第三步酸处理 10 s 后，基体上的 Co 金属骨架被快速去除，Co 含量迅速降至 0.5%（图 3a-1），当酸处理时间延长至 30 s 时，基体表面的 Co 含量下降至 0.3%，基体表面出现较多的孔洞，将酸刻蚀时间延长到 60 s 时，基体表面钴含量

为 0.2%，孔洞数量增加，且出现了深坑，表明基体内一定深度的 Co 已经被去除（图 3a-3）。这说明 WC-6%Co (0.2 μm)基体经 A10+M3+A10 s 处理后可达到沉积金刚石的要求。从图可知，WC-6%Co(0.4 μm)基体随着酸溶液蚀刻时间的延长，Co 迅速从基体表层剥离，内层 WC 颗粒间出现孔隙。经过 10 s 的酸处理后，WC-6%Co 基体的 Co 金属骨架被迅速去除，Co 含

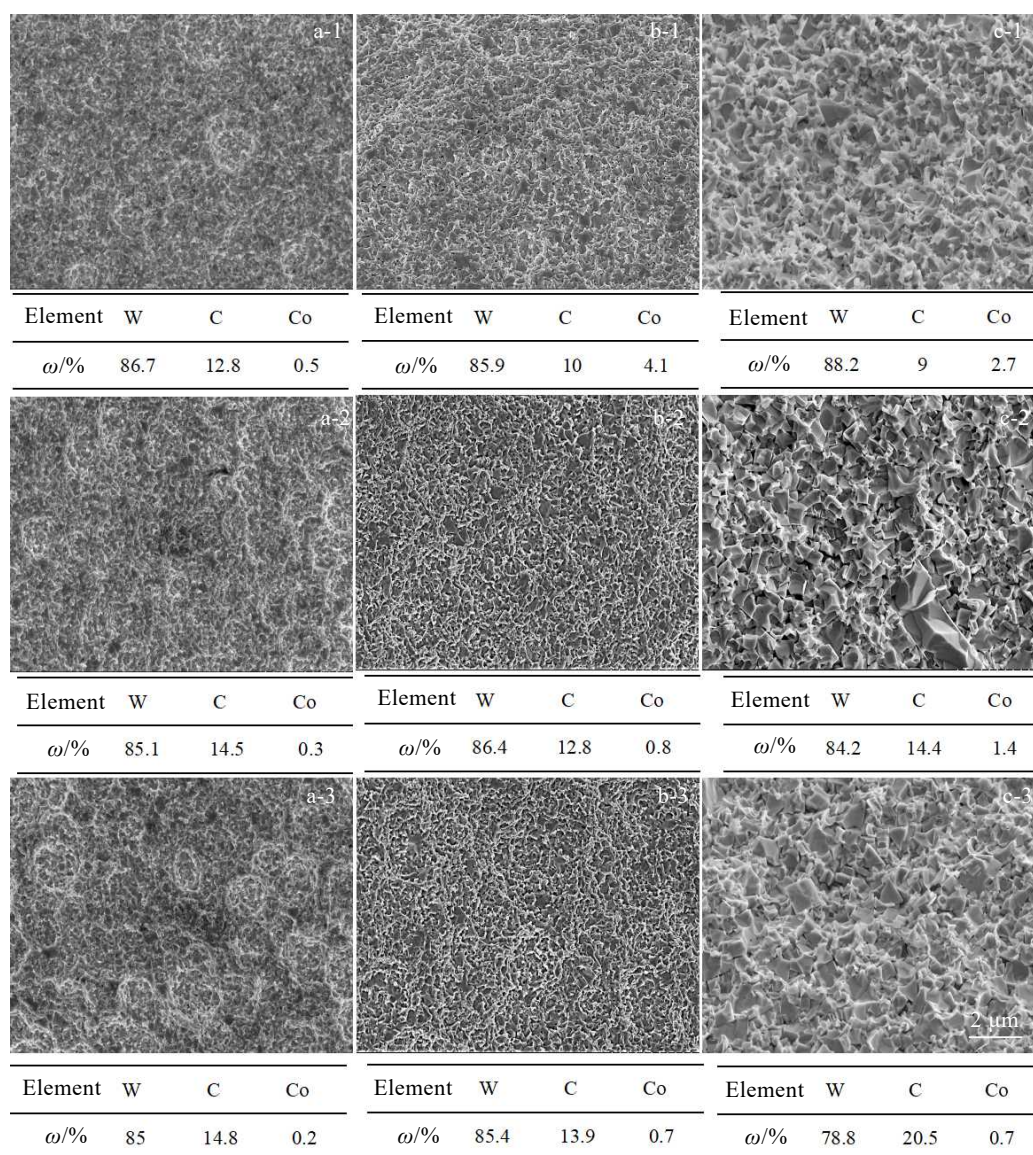


图3 WC-6%Co(0.2, 0.4, 1.0 μm)基体经过三步法预处理后的表面形貌

Fig.3 SEM surface morphologies of WC-6%Co (0.2 μm) treated by A10+M3+A10 s (a-1), A10+M3+A30 s (a-2), A10+M3+A60 s (a-3); WC-6%Co (0.4 μm) treated by A6+M3+A10 s (b-1), A6+M3+A30 s (b-2), A6+M3+A60 s (b-3); WC-6% (1.0 μm) treated by A120 s +M3+A60 s (c-1), A120 s+M3+A90 s (c-2), A120 s+M3+A120 s (c-3)

量降至 4.1% (图 3b-1)。当酸处理时间延长到 30 s 时, 基体表面的 Co 减少到 0.8%, WC 颗粒明显暴露, 当基体在酸溶液中蚀刻 60 s (图 3b-3) 时, Co 元素保持在 0.7%。这说明 WC-6%Co(0.4 μm)基体经 A6+M3+A30 s 处理后便达到沉积金刚石的要求。从图中可以看出, 随着酸溶液浸蚀时间的延长, WC-6%Co(1 μm)基体表层暴露的 Co 被迅速去除, 较里层的 WC 颗粒显露出来, WC 颗粒间出现少量的孔洞。结合 EDS 数据知, 酸浸蚀 60 s 时, 基体表面的金属 Co 骨架被迅速去除, WC 颗粒显露出来, Co 含量下降到 2.7%, 酸处理 90 s 后 Co 含量下降到 1.4%, 当酸浸蚀时间延长到 120 s 时,

WC 晶粒间隙分布松散, 基体表面的 Co 含量仅为 0.7%, 由此可以确定 WC-6%Co(1 μm)基体经过 A2+M3+A2 处理后符合沉积金刚石的要求。

2.4 预处理后基体表面粗糙度分析

酸、碱处理对硬质合金表面粗糙度的影响如图 4 所示。从图 4a 可以看出, 硬质合金表面粗糙度经酸反应后都呈先上升后下降的趋势。WC-6%Co(0.2, 0.4, 1.0 μm)基体表面粗糙度分别从原始的 0.169 μm 经酸处理后逐渐增加到 0.199 μm, 从 0.17 μm 经酸处理后逐渐增加到 0.341 μm, 从 0.232 μm 经酸处理后逐渐增加到 0.301 μm, 这可能是在酸反应初期, 表面暴露出来的 Co 与酸溶液

快速反应使得硬质合金表面粗糙度增加。延长酸反应时间后, WC-6%Co(0.2, 0.4, 1.0 μm)基体表面粗糙度分别逐渐下降到 0.057, 0.238, 0.233 μm , 这可能是由于酸去除 Co 的速度减缓而导致表面粗糙度降低。从图 4b 中可以看出, 硬质合金基体经碱处理后表面粗糙度呈先增加后降低的趋势。WC-6%Co(0.2 μm)基体表面粗糙度经碱处理 1 min 后, 由 0.057 μm 迅速升至 0.477 μm , 随着碱处理时间增加到 3 min 时, 表面粗糙度由 0.477 μm 增加到 0.817 μm , 当碱处理时间为 4 min 时, 表面粗糙度反而下降到 0.602 μm 。WC-6%Co(0.4 μm)基体经碱处理后表面粗糙度由 0.238 μm 升至 0.276 μm , 随着碱处理时间增加到 3 min 时, 表面粗糙度也由 0.276 μm 增加到 0.437 μm , 而碱处理为 4 min 时, 表面粗糙度下降到 0.414 μm 。WC-6%Co(1 μm)基体的表面粗糙度在不同碱处理时间下的变化规律与上述基体一致, 当碱处理 1 min 后, 粗糙度由 0.233 μm 升至 0.246 μm , 随着碱处理时间增加到 3 min, 粗糙度也随之增加到 0.425 μm , 在碱处理 4 min 后, 表面粗糙度为 0.362 μm 。结合 EDS 数据可知, 当表面暴露的 Co 含量越多时, 基体表面粗糙度也随之呈上升趋势, 当表面暴露的 Co 含量减少后, 表面粗糙度将会下降。这表明基体表面的粗糙度与 Co 含量的变化是相对应的, 酸溶液去除 Co 的速度越快, 表面粗糙度越大; 基体表面暴露出来的 Co 越多, 表面粗糙度越大, 而疏松层脱落导致 Co 含量有所下降, 那么表面粗糙度也有所降低, 与表面形貌的特征变化一致。综上, 酸碱预处理不仅可以改变基体表面的 WC 和 Co 的含量, 还能在刻蚀过程中使表面粗糙度增加, 有利于后续金刚石涂层的沉积。

2.5 涂层表面及截面形貌分析

基体沉积金刚石后的表面形貌如图 5a-1, 5b-1, 5c-1 所示。WC-6%Co(0.2, 0.4, 1.0 μm)基体上沉积的金刚石棱角清晰, 晶粒堆积致密, 结晶性较好。WC-6%Co(0.2 μm)基体上沉积的金刚石晶粒尺寸较大, 晶粒大小约为 3 μm , 呈六面体与八面体混合状(图 5a-1)。WC-6%Co(0.4 μm)基体上沉积的金刚石晶粒大小不均匀, 为 1~2 μm , 晶粒间堆叠紧密, 呈六面体与八面体混合状(图 5b-1)。而 WC-6%Co(1 μm)基体上沉积的金刚石涂层晶粒尺寸约为 2 μm , 呈棱角清晰的八面体形, 大小均匀, 结晶性较好(图 5c-1)。推测金刚石涂层形态上的差异可能与不同 WC 尺寸基体的粗糙表面有关, 基体的粗糙表面影响金刚石的成核及生长, 使得金刚石晶体沿(111)或(220)晶面择优生长, 导致在同一沉积条件下金刚石涂层的形貌和晶粒尺寸并不完全一致。另外, 从金刚石涂层的截面形貌可以看出(图 5a-2, 5b-2, 5c-2), 涂层和基体呈现出紧密的机械互锁柱

状结构, 界面间没有观察到明显的缝隙, 说明基体和涂层结合良好^[18]。利用 EDS 的线扫描方式, 可以准确观察硬质合金表面去除 Co 的效果。可以看出, 金刚石涂层中没有 Co 元素的出现, 涂层与基体之间的界面也没有出现过厚的脆性多孔贫 Co 层, 这说明经过三步法处理后, 最外层的 Co 被完全去除且不影响基体的机械性能。综上所述, 三步法高效快速地将基体表面的 Co 去除, 有效地阻止了 Co 在金刚石沉积过程中从衬底内部向表面扩散, 促进了金刚石晶体的成核和生长, 提高了金刚石涂层的结合力性能。

2.6 金刚石涂层结构分析

图 6 是金刚石涂层的 XRD 图谱和 Raman 光谱。从 WC-6%Co(0.2, 0.4, 1.0 μm)基体上的金刚石涂层的 XRD 图谱可以看出, 金刚石(111)面和(220)面的高强度衍射峰出现在 2θ 为 43.7° 和 75.2° 处^[19], 说明金刚石涂层主要呈现(111)和(220)晶面取向, 且具有清晰的晶粒取向。值得注意的是, 不同 WC 尺寸的基体上(111)和(220)晶面的峰强比不同, 这可能是晶体在生长时沿衍射峰对应的晶面择优生长。同时也由于金刚石涂层容易被穿透, 可观察到位于 31.2° 、 35.3° 、 48.3° 、 63.9° 、 65.6° 、 72.8° 、 76.8° 和 83.8° 处的 WC 相。从 WC-6%Co(0.2, 0.4, 1.0 μm)基体上的金刚石涂层的 Raman 图谱中可以看出, 在 1340 cm^{-1} 处出现了金刚石特征峰, 其相对于天然金刚石的标准峰 (1332 cm^{-1})

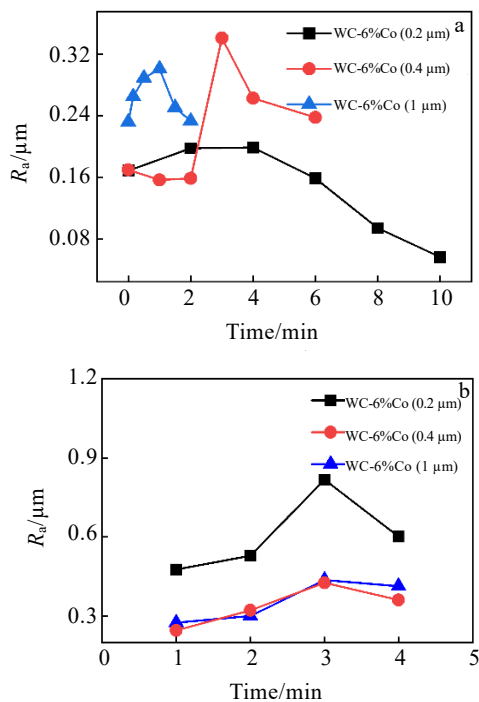


图 4 不同时间下酸处理、碱处理对基体粗糙度的影响
Fig.4 Influence of acid (a) and Murakami (b) treatment on substrate roughness at different time

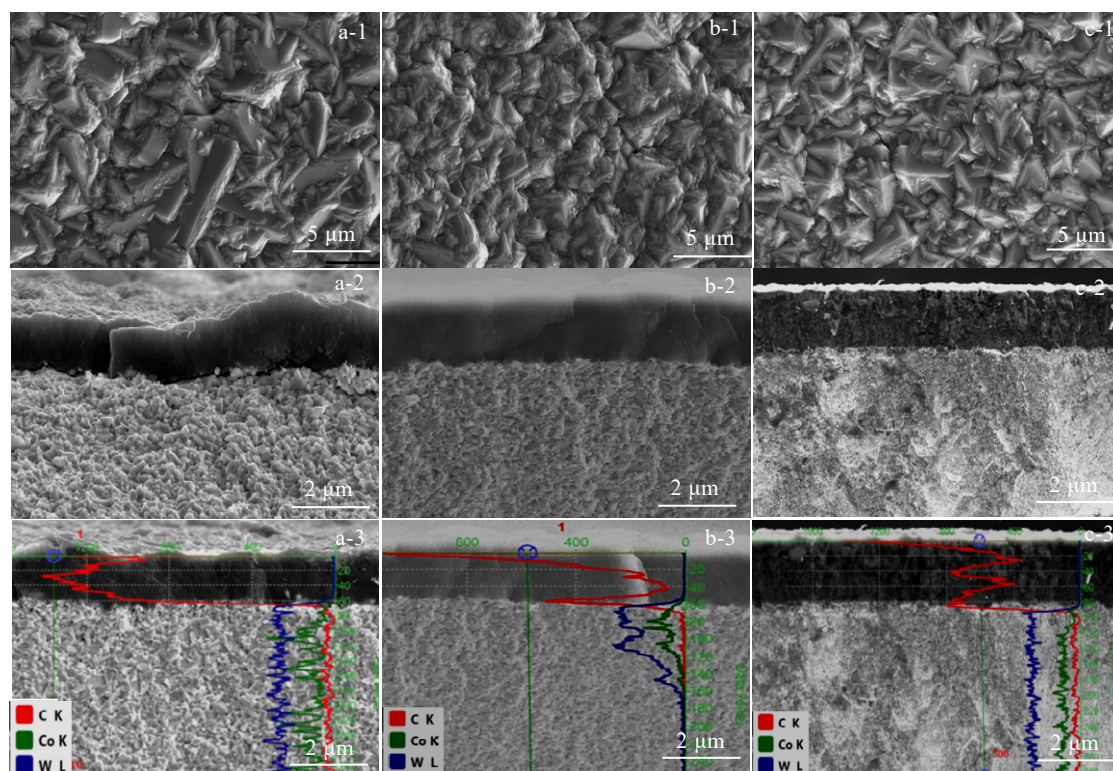


图5 沉积在 WC-6%Co(0.2 μm), WC-6%Co(0.4 μm), WC-6%Co(1.0 μm)基体上金刚石涂层表面、截面形貌和 EDS 线扫描谱图
Fig.5 Surface (a-1, b-1, c-1) and cross-section (a-2, b-2, c-2) morphologies, and EDS spectra (a-3, b-3, c-3) of deposited diamond coatings on WC-6%Co (0.2 μm) (a-1, a-2, a-3), WC-6%Co (0.4 μm) (b-1, b-2, b-3), WC-6%Co (1.0 μm) (c-1, c-2, c-3)

向右偏移, 说明金刚石涂层中存在压应力。此外在约 1490 cm^{-1} 处有一反式聚乙炔峰, 以及在 1570 cm^{-1} 处有一石墨碳带 (G 带), 它是由非晶碳成分中 sp^2 键结构散射形成的 G 特征峰^[20], 这说明金刚石涂层中含有少量的石墨及非晶碳。但金刚石的特征峰半峰宽窄, 峰形较尖锐, 表明经三步法预处理后 WC-6%Co(0.2, 0.4, 1.0 μm)基体上沉积了具有典型的微米金刚石特征的金刚石涂层。同时, 利用检测样品与天然纯金刚石之间的拉曼位移差可以计算出金刚石涂层中的残余应力^[21]。残余应力值可表示为:

$$\sigma = -0.567[v_m - v_0] \quad (1)$$

其中, σ 为残余应力, v_m 为光谱中金刚石峰的拉曼位移, v_0 为天然金刚石的拉曼位移。计算可知, 基体的残余应力为 4.536 GPa。

2.7 涂层结合力性能分析

为了研究金刚石涂层与基体间的结合力, 采用固体颗粒冲刷测试, 即固体颗粒在工件表面重复冲击, 从而使涂层材料逐渐从基体表面去除的方式判定金刚石涂层的抗冲刷性能。图 7 为 WC-6%Co(0.2, 0.4, 1.0 μm)基体上沉积的金刚石涂层被一定速率的砂粒冲击,

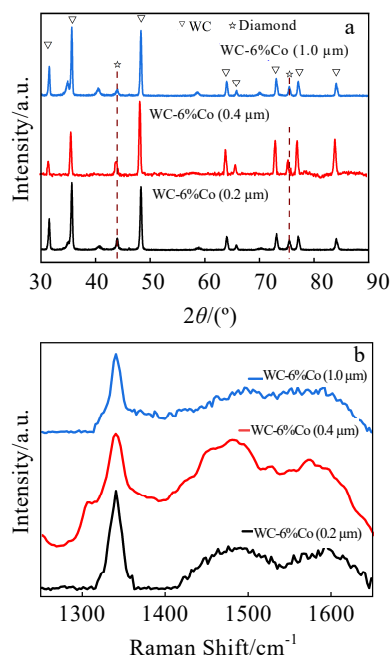


图6 金刚石涂层的 XRD 图谱和拉曼图谱
Fig.6 XRD patterns (a) and Raman spectra (b) of deposited diamond coatings on WC-6%Co (0.2, 0.4, 1.0 μm) substrates

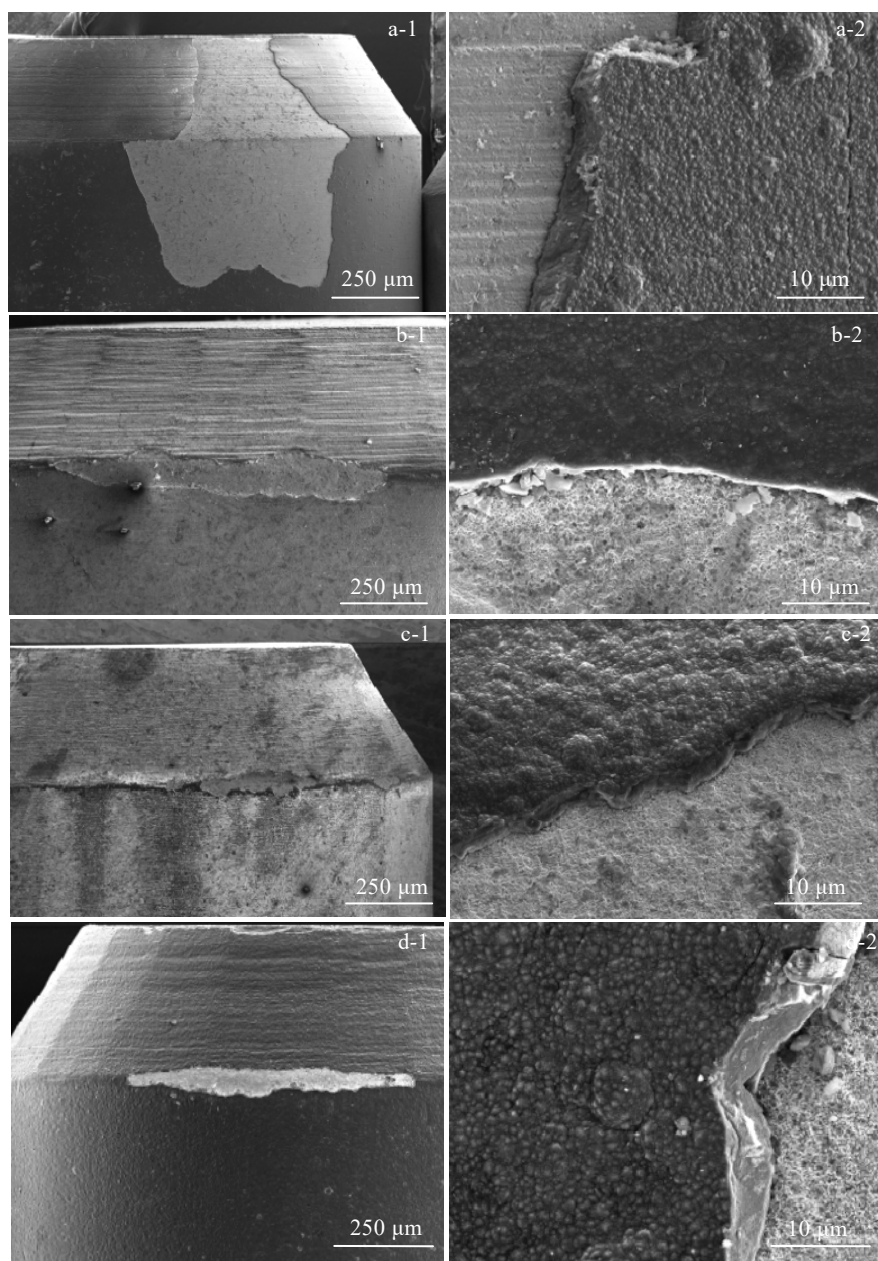


图 7 冲刷后显微形貌

Fig.7 SEM images after scour and edge magnification on WC-6%Co (1 μm) after two-step pretreatment process (a-1, a-2) and on WC-6%Co (0.2 μm) (b-1, b-2), WC-6%Co (0.4 μm) (c-1, c-2), WC-6%Co (1 μm) (d-1, d-2) after three-step pretreatment process

然后在扫描电镜下观察到的冲刷后显微形貌。可以观察到, 经过三步法预处理工艺的 WC-6%Co(0.2, 0.4, 1.0 μm) 基体上沉积的金刚石涂层冲刷 150 s 后, 涂层均出现一定程度的损伤。经 A10+M3+A10 s 处理后 WC-6%Co(0.2 μm) 基体上的金刚石涂层冲刷宽度约为 164.6 μm ; 经 A6+M3+A30 s 处理后 WC-6%Co (0.4 μm) 基体上的金刚石涂层冲刷宽度约为 155.1 μm ; 经 A2+M3+A2 处理后 WC-6%Co(1.0 μm) 基体上的金刚石涂层冲刷宽度约为 111.3 μm 。值得注意的是 WC-6%Co

(0.4 μm) 基体上的金刚石涂层的冲刷宽度比 WC-6%Co (0.2 μm) 基体上的金刚石涂层的冲刷宽度小, 而 WC-6%Co(1 μm) 基体上的金刚石涂层的冲刷宽度最小, 这说明 WC-6%Co(1 μm) 基体上的金刚石涂层的抗冲刷性能最好, WC-6%Co(0.4 μm) 基体上的金刚涂层次之。结合 SEM 结果分析, 这可能是金刚石涂层的晶粒尺寸及晶粒择优生长对涂层的抗冲刷性能有一定的影响。从图 7b-2, 7c-2, 7d-2 中可以看出, WC-6%Co(0.2, 0.4, 1.0 μm) 基体上的金刚石涂层均未出现严重的分层剥落, 剥落区

域均未超出固体颗粒的冲刷范围, 且涂层晶界内没有明显裂纹, 脱落区域的边缘均呈环形裂纹状, 说明金刚石涂层被固体颗粒冲刷时首先在涂层表面形成环形裂纹, 受固体颗粒冲击后逐渐侵蚀, 这表明涂层具有较好的韧性, 抗冲刷性能优异, 适合用于受力较大的加工条件。而通过两步法(A10+M1)处理后的 WC-6%Co(1 μm)基体经过 150 s 的冲刷后, 冲刷宽度高达 743.6 μm , 且涂层出现大面积的脱落。从图 7a-2 可以看出, 涂层有径向裂纹出现并延伸扩展, 这表明在固体颗粒持续冲击下, 涂层结合力不佳, 导致裂纹扩展且发生大面积的涂层脱落。对比可知, 在相同的冲刷时间下, 三步法预处理后基体表面金刚石涂层的冲刷宽度小, 无裂纹扩展现象, 涂层与基体结合力优于两步法预处理工艺。

3 结 论

1) 确定了 WC-6%Co(0.2 μm)基体三步法最佳预处理工艺是先采用酸溶液腐蚀 10 min, 再用碱溶液腐蚀 3 min, 最后用酸溶液腐蚀 10 s; WC-6%Co(0.4 μm)基体三步法最佳预处理工艺是先用酸溶液腐蚀 6 min, 再用碱溶液腐蚀 3 min, 最后用酸溶液腐蚀 30 s; WC-6%Co(1 μm)基体三步法最佳预处理工艺是先用酸溶液腐蚀 2 min, 再用碱溶液腐蚀 3 min, 最后用酸溶液腐蚀 2 min。

2) 经三步法处理工艺后, WC-6%Co(0.2 μm)基体上沉积的金刚石晶粒大小约为 3 μm , 晶形为六面体与八面体混合状; WC-6%Co(0.4 μm)基体上沉积的金刚石晶粒大小为 1~2 μm , 晶粒间堆叠紧密; WC-6%Co(1 μm)基体上沉积的金刚石涂层呈棱角清晰的八面体形, 大小均匀, 晶粒尺寸为 2 μm 。

3) 冲刷 150 s 后, WC-6%Co(1 μm)基体上的金刚石涂层的冲刷宽度最小, 表明 WC-6%Co(1 μm)基体上的金刚石涂层抗冲刷性能最好。且对比发现, 经酸-碱-酸三步法处理后的金刚石涂层抗冲刷性能、结合力性能明显优于两步法预处理工艺。

参考文献 References

- [1] Donnet J B, Paulmier D, Oulanti H *et al.* *Carbon*[J], 2004, 42(11): 2215
- [2] Zhao T Q, Wang X C, Sun F H. *Surface Review & Letters*[J], 2018, 25(4): 1850039
- [3] Gomez H, Durham D, Xiao X *et al.* *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2012(2): 212

- [4] Azadfar P, Ghoranneviss M, Elahi S M *et al.* *Journal of Crystal Growth*[J], 2015, 415: 166
- [5] Saito Y, Sato K, Matuda S *et al.* *Journal of Materials Science*[J], 1991, 26: 2937
- [6] Shen X T, Wang X C, Sun F H *et al.* *Diamond & Related Materials*[J], 2017, 73: 7
- [7] Haubner R, Kalss W. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 2010, 28(4): 475
- [8] Xu Y, Wang T, Chen B *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2020, 397: 125975
- [9] Zeng Yihui(曾谊晖), Liu Zhong(刘 忠), Luo Feixia(罗飞霞) *et al.* *Diamond & Abrasives Engineering*(金刚石与磨料磨具工程)[J], 2004(1): 31
- [10] Ying Huijun(殷惠军), Ding Zhi(丁 志), Yang Haidong(杨海东) *et al.* *Mechanical Engineer*(机械工程师)[J], 2006(5): 24
- [11] Wang Sigen(王四根), Tang Weizhong(唐伟忠), Lv Fanxiu(吕反修) *et al.* *Chinese Journal of Engineering*(工程科学学报)[J], 1998, 20(2): 143
- [12] Ma Lei, Yu Xiang, Peng Zhijian *et al.* *IEEE Transactions on Plasma Science*[J], 2011, 39(11): 3072
- [13] Chae K W, Park J K, Lee W S *et al.* *Diamond Related Mater*[J], 2007, 16(11): 1992
- [14] Sun F H, Ma Y P, Shen B *et al.* *Diamond & Related Materials*[J], 2009, 18(2-3): 276
- [15] Xu Chenyang(许晨阳), Xie Yajuan(解亚娟), Deng Fuming(邓福铭) *et al.* *Journal of Synthetic Crystals*(人工晶体学报)[J], 2017, 46(5): 890
- [16] Fan S Y, Kuang T C, Xu W *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2021, 101: 105687
- [17] Zhang T, Feng Q, Yu Z Y *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2019, 84: 105016
- [18] Wang X C, Wang C C, He W K *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2018, 28(3): 469
- [19] Li Kaishen(李开深), Cao Ruijun(曹瑞军), Xie Xingcheng(谢兴铖) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(10): 3835
- [20] Abreu C S, Oliveira F J, Belmonte M *et al.* *Tribology Letter*[J], 2006, 21(2): 141
- [21] Ramamurti R, Shanov V, Singh R N *et al.* *Journal of Vacuum Science & Technology A Vacuum Surfaces & Films*[J], 2006, 24(2): 179

Optimization of Pretreatment Process of Fine Grained Cemented Carbide and Properties of Diamond Coating

Wang Yiqian^{1,2}, Su Yifan², Zhang Yuming², Zhang Cheng², Lin Songsheng², Dai Mingjiang², Sun Zhipeng¹, Shi Qian²

(1. School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

(2. National Engineering Laboratory of Modern Materials Surface Engineering Technology, Guangdong Provincial Key Laboratory of Modern Surface Engineering Technology, Institute of New Materials, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510651, China)

Abstract: In order to expand the industrial application of diamond coating tool and improve the adhesive strength of diamond coating tool, the “Acid-Murakami-Acid” (AMA) three-step pretreatment process for cemented carbide with different WC grain size of 0.2, 0.4, 1.0 μm was studied. The surface morphology of the pretreated substrate, cobalt content and coating morphology were analyzed by scanning electron microscope and EDS spectrometer. The phase structure of the coating was analyzed and characterized by Raman spectroscopy and X-ray diffraction spectroscopy. The scour resistance of the diamond coating was tested by dynamic impact experiments. The results show that the acid treatment plays an important role in removing Co. The smaller the grain size of WC, the longer the acid treatment time is required. The etching capacity of WC by Murakami treatment increases at first and then decreases, and the maximum Co exposure is reached at 3 min. Pretreatment can not only change the substrate internal WC and Co content, but also change the roughness of the substrate surface, which is consistent with the change rule of substrate surface Co content. Therefore, the best pretreatment process of WC-6%Co (0.2, 0.4, 1.0 μm) substrates were determined. The optimal process for WC-6%Co (0.2 μm) substrate was determined as A10+M3+A10 s, the optimal process for WC-6%Co (0.4 μm) substrate as A6+M3+A30 s, and the optimal process for WC-6%Co (1 μm) substrate as A2+M3+A2. After the three-step method, the substrates obtain uniform and compact diamond coatings, excellent scouring resistance and great adhesion strength, especially the WC-6%Co (1 μm) substrate.

Key words: cemented carbide; diamond coating; grain size; adhesion strength

Corresponding author: Shi Qian, Ph. D., Professor, National Engineering Laboratory of Modern Materials Surface Engineering Technology, Institute of New Materials, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510651, P. R. China, Tel: 0086-20-37238071, E-mail: shiqian@gdinm.com