

基于微纳米金刚石过渡层的 cBN 刀具涂层制备

徐 锋^{1,2} 左敦稳^{1,2} 张旭辉^{1,2} 卢海峰^{1,2} 张 骋^{1,2} 王 珉^{1,2}

(1. 南京航空航天大学机电学院, 南京, 210016;

2. 南京航空航天大学江苏省精密与微细制造技术重点实验室, 南京, 210016)

摘要:立方氮化硼(Cubic Boron Nitride, cBN)是仅次于金刚石的超硬材料,比金刚石具有更高的化学稳定性,可以胜任铁系金属的加工。本文在 YG6 硬质合金上基于微纳米金刚石过渡层开展 cBN 涂层的制备研究。本文在热丝化学气相沉积系统中制备微纳米金刚石过渡层(Micro/nanocrystalline diamond, M/NCD),在射频磁控溅射系统中制备 cBN 涂层,并对 M/NCD 与 cBN 涂层进行了成分、微观形貌与结合性能的研究。研究结果发现,在硬质合金基体上,M/NCD 过渡层的结合性能明显优于 NCD 过渡层。磁控溅射制备 cBN 涂层过程中,存在适合 cBN 沉积的衬底偏压阈值,过高或过低的衬底偏压均不利于 cBN 含量的提高。

关键词:立方氮化硼;刀具涂层;磁控溅射;微纳米金刚石;过渡层

中图分类号: TB43 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-2615(2013)01-0043-06

Preparation of Cubic Boron Nitride Coating on WC-Co Substrate by Micro/Nanocrystalline Diamond Film Interlayer

Xu Feng^{1,2}, *Zuo Dunwen*^{1,2}, *Zhang Xuhui*^{1,2}, *Hu Haifeng*^{1,2}, *Zhang Cheng*^{1,2}, *Wang Min*^{1,2}

(1. College of Mechanical and Electrical Engineering, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing, 210016, China; 2. Jiangsu Key Laboratory of Precision and Micro-Manufacturing Technology, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing, 210016, China)

Abstract: Cubic Boron Nitride(cBN) is a super-hard material, of which hardness is only less than diamond. But it has excellent chemical stability, especially no chemical reaction with ferrous materials. The cBN coating has irreplaceable function in the application of modern cutting tools. Research is carried out on the preparation of cBN coating on YG6 by micro/nanocrystalline diamond (M/NCD) film interlayer. The micro/nanocrystalline diamond film is deposited in hot filament chemical vapor deposition system and cBN is deposited in radio frequency magnetron sputtering system. The scanning electron microscopy(SEM), Raman, atomic force microscopy(AFM), Fourier transferred infrared(FTIR) and indenter are used to investigate the content, morphology and adhesion of the coating. The results show that the adhesion of cBN coating on WC-Co by micro/nanocrystalline diamond interlayer is much higher than that by nano diamond interlayer. The moderate bias voltage is important for the cBN film deposition in the magnetron sputtering process.

Key words: cubic Boron Nitride; tool coating; magnetron sputtering; micro/nanocrystalline diamond; interlayer

立方氮化硼(Cubic Boron Nitride, cBN)被认为是 21 世纪最具有发展前景的刀具材料之一^[1-2]。

它是仅次于金刚石的第二种超硬材料,有着优异的物理与化学性能,对黑色金属具有极为稳定的化学

基金项目:国家自然科学基金(51005117)资助项目;江苏省高校优势学科建设工程资助项目。

收稿日期: 2012-05-10; **修订日期:** 2012-09-13

通信作者:徐锋,男,博士,副教授,1976 年 10 月出生, E-mail: xufeng@nuaa.edu.cn。

性能,可广泛应用于钢铁制品的切削加工,完全能胜任淬硬钢、轴承钢、高速钢、工具钢、冷硬铸铁、高温合金、热喷涂材料和硬质合金等难加工材料的切削加工。

目前 cBN 工具主要以高温高压工艺制备的聚晶立方氮化硼(Polycrystalline cBN, PcBN)为主。涂层的 cBN 可以适应铣刀和麻花钻等复杂形状的硬质合金刀具基体,实现复杂型腔零件的高效加工。同样作为超硬材料的金刚石涂层刀具已经实现了产业化,而 cBN 涂层刀具仍处于实验室探索的起步阶段,仍有大量的研究工作需要开展。

目前,物理气相沉积(Physical vapor deposition, PVD)和化学气相沉积(Chemical vapor deposition, CVD)方法被应用于 cBN 薄膜制备的探索^[3-4]。虽然,近几年 cBN 薄膜的制备研究取得了积极的进展,但仍然存在很多问题^[5-6],cBN 薄膜制备通常需要高能量离子的持续轰击促使 hBN 向 cBN 转变,这会使得薄膜内部积聚压缩应力从而限制了薄膜的厚度,同时较差的膜基结合力使得薄膜非常容易从基体脱落。

在硬质合金基体上沉积 cBN 涂层时,钴与氮反应生成氮化钴会阻止 cBN 成核。在硬质合金基体上制备 cBN 涂层必须在基体与 cBN 之间施加过渡层。过渡层的优选是 cBN 刀具涂层制备的关键因素。

cBN 与金刚石的晶格常数非常接近,分别是 3.615\AA 和 3.567\AA ,晶格失配度小于 1.5% ,而金刚石的表面能与 cBN 也非常接近,理论上可以实现 cBN 的外延生长。

国外有少量报道在硅片上以 CVD 金刚石为过渡层成功制备了 cBN 薄膜^[7]。本文前期曾进行纳米金刚石薄膜(Nanocrystalline diamond film, NCD)的制备研究,NCD 表面与 cBN 具有相同的纳米晶粒结构、接近的表面自由能,NCD 微观缺陷为 cBN 提供了合适的成核区,是 cBN 沉积的最佳过渡层。

本文在硬质合金基体上基于微纳米金刚石过渡制备 cBN 涂层,使用热丝化学气相沉积(HF-CVD)系统,在硬质合金基体上制备微米/纳米(Micro/nanocrystalline diamond, M/NCD)金刚石过渡层,在射频磁控溅射系统中沉积 cBN 涂层,分析微纳米复合与纳米金刚石过渡层对 cBN 涂层沉积与结合力的影响。

1 实验参数

衬底材料为 WC-Co6%(YG6)硬质合金刀片。

刀片沉积金刚石前进行前处理,刀片在丙酮溶液中超声清洗 10 min 去除表面油污,在 Murakami 溶液($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$: KOH : H_2O 以质量比 1 : 1 : 10)中超声清洗 20 min 刻蚀表面 WC。在王水中浸泡 5 min 刻蚀表层 Co,在金刚石微粉悬浊液超声植晶 20 min。

在 HFCVD 系统中制备微纳米金刚石过渡层,热丝为 6 根 0.6 mm 钼丝,反应气体 $\text{CH}_4/\text{H}_2=1/100$,流量为标况下 300 mL/min,衬底温度 $780\text{ }^\circ\text{C}$,采用降低反应室气压的方法减小金刚石晶粒的尺寸,实现 CVD 金刚石微米晶与纳米晶的转变,真空腔工作气压的范围为 3.2 kPa 至 1.0 kPa。NCD 过渡层直接在 1.0 kPa 沉积 6 h,M/NCD 复合过渡层在 3.2 kPa 条件下沉积 2 h,在 1.0 kPa 下沉积 6 h。

采用射频磁控溅射设备在金刚石过渡层上制备 cBN 薄膜,采用纯度为 99.99% 的热压 hBN 作为溅射靶材,系统背底真空 1.0×10^{-4} Pa,射频靶溅射功率为 250 W,工作气体 Ar 和 N_2 ,工作气压保持在 0.6~0.7 Pa,衬底温度 $450\text{ }^\circ\text{C}$,在靶材和基片之间施加负偏压 $-50\sim -200$ V。沉积前在 Ar 气氛下预溅射以除去表面的污染物,预溅射衬底负偏压为 -200 V,时间 30 min。

采用扫描电镜(Scanning electron microscopy, SEM)、原子力显微镜(Atomic force microscopy, AFM)观察涂层表面和断面形貌,采用拉曼光谱(Raman spectroscopy, RS)和傅里叶红外光谱(Fourier transferred infrared, FTIR)对涂层成分进行光谱分析,在 THR-150 洛氏硬度计上采用压痕法进行薄膜结合性能评价。

2 实验结果与讨论

2.1 NCD 过渡层分析

图 1 为金刚石过渡层的 Raman 谱线。谱线 1 为在 3.2 kPa 气压下沉积 2 h,谱线 2 为试样 3.2 kPa 下 2 h,1.0 kPa 下 2 h,谱线 3 为 3.2 kPa 下 2 h,1.0 kPa 下 6 h,谱线 4 为样品直接在 1.0 kPa 气压下沉积 6 h。

Raman 结果显示,当反应室气压由 3.2 kPa 降至 1.0 kPa 后,随着低气压(1.0 kPa)沉积时间的增加,Raman 谱中出现了明显宽化的 1332 cm^{-1} 金刚石信号峰,这表明金刚石晶粒尺寸逐渐减小,金刚石晶粒尺寸的减小导致其 CVD 金刚石晶粒的晶界周围黏附的 sp^2 非金刚石成分的增加^[8],在 $1460\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ 出现明显的背景信号峰,便是由于金刚石晶界的 sp^2 非金刚石成分引

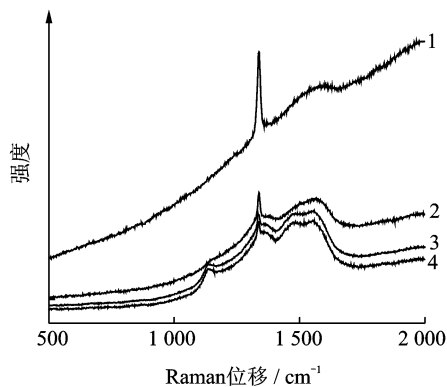


图 1 金刚石过渡层的 Raman 信号

起的。谱线 3 和谱线 4 展现出了相同的 Raman 信号,在 $1\,140\text{ cm}^{-1}$ 附近出现的 Raman 信号峰被认为是与纳米金刚石晶粒有关^[9]。这说明经过 6 h 低气压参数生长,金刚石过渡层表面已经完全被纳米晶粒所覆盖。

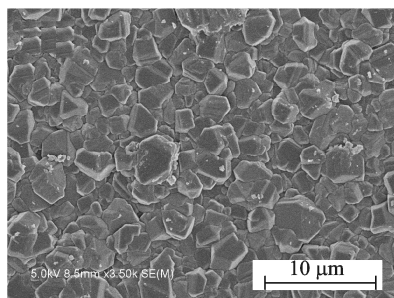
图 2 为 CVD 金刚石过渡层的表面 SEM 微观形貌随着气压的变化情况。

图 2(a)为样品在 3.2 kPa 条件下生长 2 h,图 2(b)为样品继续在 1.0 kPa 气压下沉积 2 h,而图 2(c)为样品继续沉积 4 h 后的形貌,图 2(d)则为样品直接在 1.0 kPa 气压下沉积 6 h 后的形貌。

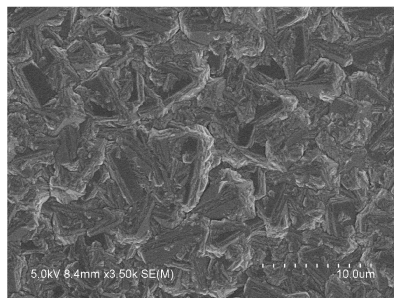
图 2(a)为明显的微米 CVD 金刚石的形貌,可见金刚石晶粒完整,晶粒尺寸在 $2\sim 5\ \mu\text{m}$ 之间,晶粒之间结合紧密,没有二次成核形象,涂层表面较粗糙大。图 2(b)为在降低气压至 1.0 kPa 2 h 后,金刚石大晶粒的周围出现许多细小的金刚石晶粒,晶界变得模糊,二次成核速率明显增加,图 2(c)为降低气压 6 h 后,细小的金刚石晶粒已完全覆盖了微米金刚石晶粒,表面粗糙度较小,晶粒大小在纳米尺度范围。图 2(d)为直接在 1.0 kPa 的气压下生长的金刚石形貌,展现出来的形貌与图 2(c)类似,表面平整,晶粒尺寸在 100 nm 以下。

压痕法是常用的检测硬质薄膜结合力的方法,德国发展的用洛氏硬度计压入测试膜基结合强度的方法已经成为德国工程师手册(VDI3198)中的标准之一。图 3 为采用压痕法评估微/纳米金刚石涂层过渡层与硬质合金基体的结合性能,使用 588.4 N 压力加载 20 s。图 3(a)为 M/NCD 过渡层(3.2 kPa 下 2 h,1.0 kPa 下 6 h)的压痕形貌,图 3(b)为 NCD 过渡层(1.0 kPa 下 6 h)的压痕形貌。

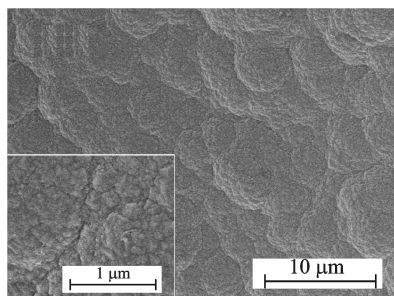
压坑附近的薄膜剥落情况可以反映硬质薄膜在硬质合金衬底上的结合性能,从图 3 中可以发现,NCD 涂层发生了较大面积的崩裂,而微纳米复



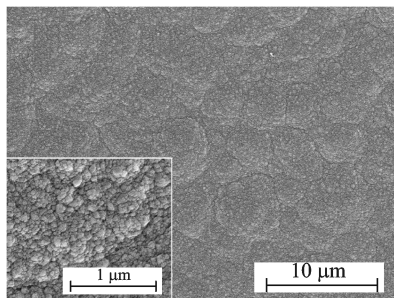
(a) 3.2 kPa 下 2 h



(b) 3.2 kPa 下 2 h, 1.0 kPa 下 2 h



(c) 3.2 kPa 下 2 h, 1.0 kPa 下 6 h

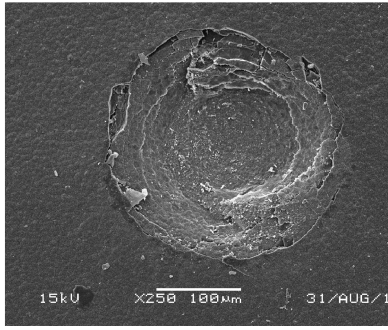


(d) 1.0 kPa 下 6 h

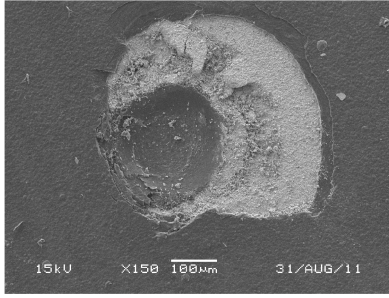
图 2 金刚石过渡层的形貌 SEM 图像

合过渡层与硬质合金的结合性能较好,压坑边缘清晰,涂层无剥落现象。因此,M/NCD 复合过渡层结合性能明显优于单纯 NCD 过渡层。主要原因如下:

首先,纳米金刚石存在着较多的晶界,晶界周围存在着大量的 sp^2 成分,晶界的结合强度明显小于金刚石晶粒本身,与之相反,微米金刚石的晶形完整,晶界周围的 sp^2 成分较少。其次,纳米金刚石膜存在着较大的内应力,图 2 Raman 结果中,纳



(a) M/NCD



(b) NCD

图3 金刚石过渡层与硬质合金基体压痕 SEM

米金刚石的峰位比微米金刚石的峰位明显左移,这说明纳米金刚石涂层比微米金刚石涂层存在更大的压应力,这也会造成膜基结合性能的降低。再次,微米晶粒的金刚石镶嵌在硬质合金的 WC 晶粒之间,金刚石晶粒与 WC 晶粒存在着“机械锁和”效应,也是增强金刚石过渡层与硬质合金基体结合力的重要原因。

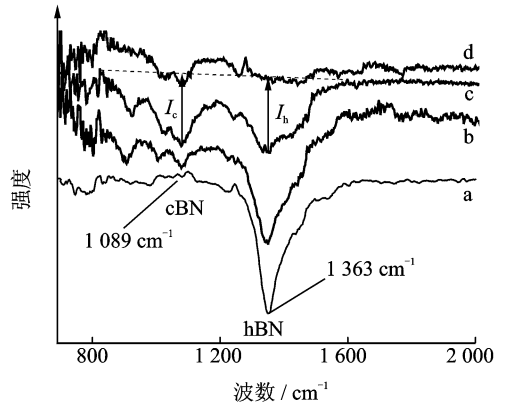
2.2 cBN 涂层的微观结构

图4为 N_2/Ar 为 1:9 时,衬底偏压为 -50~-200 V 的 FTIR 反射谱。cBN 成分的 FTIR 谱特征峰位于 $1\ 075\text{ cm}^{-1}$ 位置,而 hBN 成分位于 780 cm^{-1} 和 $1\ 380\text{ cm}^{-1}$ [10]。研究表明,cBN 和 hBN 有着相近的红外灵敏度因子,FTIR 谱可以用于 cBN 薄膜中立方相含量的定量分析。cBN 含量 α_{cBN} 可以由式(1)得到

$$\alpha_{\text{cBN}} = \frac{I_{\text{cBN}}}{I_{\text{cBN}} + I_{\text{hBN}}} \quad (1)$$

式中: I_{cBN} 和 I_{hBN} 分别对应的是样品 FTIR 谱中 cBN 和 hBN 的吸收峰强度。

由图4可知,当偏压为 -50 V 时(谱线 a),试样主要成分为 hBN,随着偏压增加,试样的 cBN 信号峰逐渐增强,当衬底负偏压为 -100 V(谱线 b),立方相的含量约为 35%,当衬底负偏压加大到 -150 V 时(谱线 c),试样中立方相的含量增加到约 50%,随着衬底偏压的继续增加,cBN 含量反而随



a: -50 V b: -100 V c: -150 V d: -200 V

图4 不同偏压条件下的 FTIR 反射谱

之减小,在谱线 d 中,已很难发现 cBN 信号。

图5为不同偏压条件下试样的 SEM 图像。

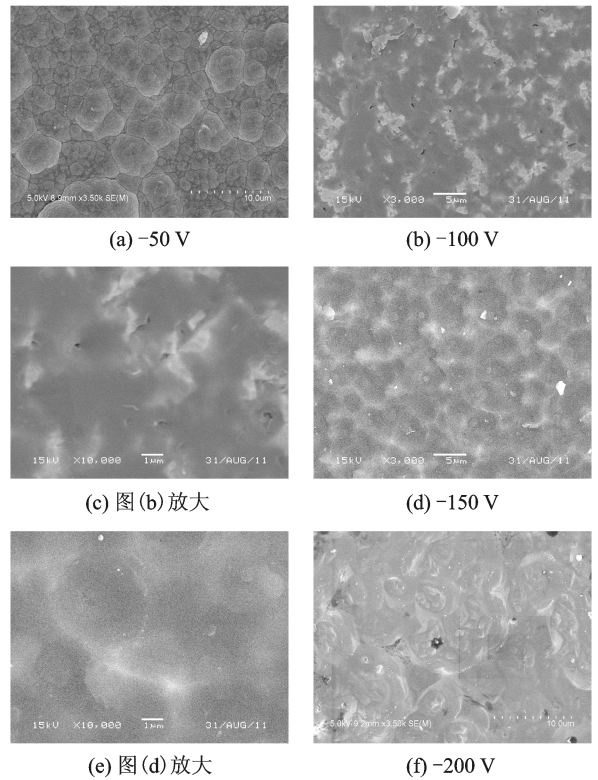


图5 不同偏压条件下涂层的 SEM 图像

图5(a)中,样品清晰的呈现出团聚状的形貌,与图2(c)样品表面形貌类似,说明磁控溅射产生的 hBN 未能完全覆盖 NCD 的形貌;图5(b)中薄膜表面不均匀,交错呈现疏松和致密组织的形态,疏松组织的比例较高,图5(c)为其放大图,显示出致密组织、疏松组织以及部分空隙等形貌特征以及部分疏松的 hBN 组织尚未发生相变;图5(d)为 -150 V 条件下的样品形貌,图5(e)为其放大图,图中呈现出明显的由于离子轰击造成的凹坑,凹坑内

部显示出较致密的组织形态,而凹边缘仍然为疏松的组织;图 5(f)为 -200 V 偏压轰击下的表面形貌,未能发现与前面图所显示的致密组织,但观察到部分薄膜发生脱落,这是由于高能轰击下薄膜残余应力较大,薄膜发生破裂。

由 FTIR 和 SEM 的检测结果可以分析得到,衬底偏压对于磁控溅射制备 cBN 存在优化的窗口,在本文的沉积系统中, -150 V 偏压比较适合 cBN 的生长。在靶材和衬底之间施加的负偏压,使得 Ar^+ 加速向薄膜轰击,转移到基片的 hBN 层状结构中层与层之间的间距缩小,促使相邻层之间的 B、N 原子结合成键,克服 hBN 相变所需的吉布斯自由能的增量。在 -50 V 和 -100 V 的偏压条件下,由于衬底负偏压较低,轰击离子的能量不足以促进大量 hBN 发生相变,所以只发生了部分的 hBN 转变为 cBN,出现了致密的 cBN 组织与疏松的 hBN 组织交错的形态,而较高的衬底负偏压则使粘附到衬底表面的 hBN 成分发生再次溅射同样不利于 cBN 成分的沉积。因此,cBN 的含量也随之降低。

图 6 为 cBN 的 AFM 图像($1 \times 1\ \mu\text{m}$)。从图中可以发现涂层表面有明显的尖峰状突起。这是由于在沉积中,溅射到衬底表面的 hBN 在衬底上粘附形成涂层,入射离子对涂层表面进行轰击,使得涂层在微观表面形成明显的轰击缺陷和凹坑;而在宏观观察涂层表面则是非常光滑的,这是由于 cBN 晶粒较小,属于纳米级晶粒,并且沉积中无论是溅射的 hBN 附着还是离子轰击方式都保证了涂层表面的均匀性。

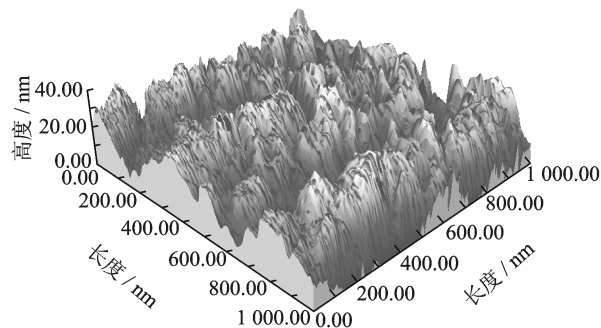


图 6 cBN 薄膜的 AFM 图像 (-150 V 偏压)

图 7 为基于微米级过渡层的 cBN 涂层的截面 SEM 图像,从图中可以发现 cBN 涂层紧密附着在纳米金刚石表面。

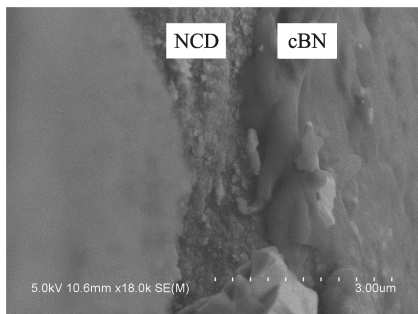


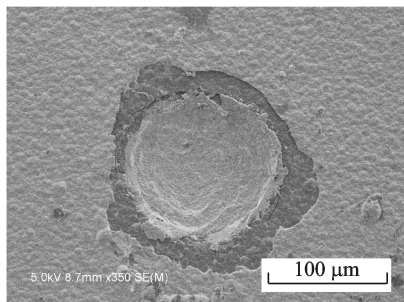
图 7 cBN 涂层的截面 SEM 图像

同时,从图 7 中可以发现 cBN 涂层的表面光滑,没有明显的晶粒形貌,涂层均匀致密,呈粘稠状附着在金刚石表面;对比 cBN 层和纳米金刚石层可以发现 cBN 晶粒尺寸明显小于纳米金刚石晶粒尺寸。通过观察 cBN 涂层的厚度约为 $1\ \mu\text{m}$ 。

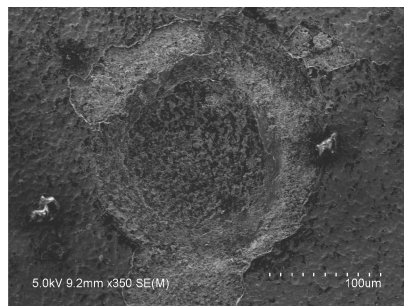
2.3 cBN 涂层的结合性能

在硅等衬底上 cBN 涂层由于离子轰击造成表面聚集了较高的内应力,尤其是与 cBN 热膨胀系数和晶格常数差异较大的衬底材料会造成涂层很难附着,即使附着也会由于暴露在空气中逐渐崩裂。通常硬质合金基体表面无法沉积 cBN 涂层,而本文得到的 cBN 在空气中保留较长时间也未见剥落等现象,这说明 cBN 与过渡层之间具有很好的粘附性。

图 8(a,b)分别为基于 M/NCD 和 NCD 过渡层的 cBN 涂层的压痕 SEM 图像。可以发现基于金刚石过渡层的 cBN 涂层在压痕区有脱落现象,但



(a) 基于 M / NCD 过渡层



(b) 基于 NCD 过渡层

图 8 cBN 涂层的压痕 SEM 形貌

同时,从图 7 中可以发现 cBN 涂层的表面光

扩展不明显,这说明 cBN 层在纳米金刚石层表面附着良好。另外,基于 MCD/NCD 过渡层的 cBN 涂层压坑崩裂情况明显小于基于 NCD 过渡层,这是由于 M/NCD 过渡层与硬质合金基体有着更好的附着性能。

3 结束语

本文在硬质合金基体上开展了基于微纳米金刚石过渡层的 cBN 涂层的制备实验研究。以微米金刚石与硬质合金结合,在微米金刚石基础上沉积纳米金刚石作为 cBN 沉积的过渡层,能够获得较好的膜基结合性能。

本文在磁控溅射系统中得到了厚度为 1 mm,晶粒在纳米尺度且结合良好的 cBN 涂层,cBN 成分达到 50% 以上。衬底偏压是 cBN 沉积的重要因素,并且,衬底偏压存在阈值,在 0~200 V 衬底直流副偏压范围内,-100 V 时,cBN 的含量达到最大值。

参考文献:

- [1] 于启勋. 刀具材料的新发展[J]. 航空制造技术, 2008(18):40-43.
Yu Qixun. New development of tool materials[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2008(18):40-43.
- [2] 庞继有, 胡家农, 于在梅, 等. 航空发动机刀具切削加工现状与发展[J]. 航空制造技术, 2009(13):40-43.
Pang Jiyou, Hu Jianong, Yu Zaimei, et al. Status and development of cutting tool used for Aeroengine [J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2009(13):40-43.
- [3] 杨杭生, 聂安民, 张健英. 立方氮化硼薄膜的最新研究

- 进展[J]. 物理学报, 2009, 58(2):1364-1369.
Yang Hangsheng, Nie Anmin, Zhang Jianying. Recent progress in cubic boron nitride film synthesis [J]. Acta Physica Sinica, 2009, 58(2):1364-1369.
- [4] Chan C Y, Eyhusen S, Meng X M, et al. The effect of substrate surface roughness on the nucleation of cubic boron nitride films [J]. Diamond & Related Materials, 2006, 15(1):55-60.
- [5] Hofsass H, Eyhusen S, Ronning C. On the mechanisms of cubic boron nitride film growth [J]. Diamond and Related Materials, 2004, 13(4/8):1103-1110.
- [6] Zhang W J, Chong Y M, Bello I, et al. Nucleation, growth and characterization of cubic boron nitride (cBN) films [J]. Journal of Physics D—Applied Physics, 2007, 40(20):6159-6174.
- [7] Zhang W J, Bello I, Lifshitz Y, et al. Thick and adherent cubic boron nitride films grown on diamond interlayers by fluorine-assisted chemical vapor deposition [J]. Applied Physics Letters, 2004, 85(8):1344-1346.
- [8] May P W, Smith J A, Mankelevich Y A. Deposition of NCD films using hot filament CVD and Ar/CH₄/H₂ gas mixtures [J]. Diamond and Related Materials, 2006, 15(2/3):345-352.
- [9] Jounghel L, Collins R W, Messier R. Low temperature plasma process based on CO₂ rich CO/H₂ mixtures for high rate diamond film deposition [J]. Applied Physics Letter, 1997, 70(12):1527-1529.
- [10] Zhang W J, Matsumoto S. Raman scattering of cubic boron nitride films deposited from the low-pressure gas phase [J]. Journal of Materials Research, 2001, 16(12):3430-3442.

