

金刚石涂层刀具的研究进展

杨仕娥¹, 马丙现¹, 李会军¹, 王小平^{1,2}, 姚宁¹, 张兵临¹

(1. 郑州大学 材料物理重点实验室, 河南 郑州 450052;

2. 郑州航空工业管理学院, 河南 郑州 450005)

摘要:针对 CVD 金刚石在刀具上主要应用类型, 着重介绍了金刚石涂层刀具的研究进展与现状。论述了基体材料的选择, 以及分析了硬质合金金刚石涂层刀具的技术特点, 并指出了进一步深入研究的方向。

关键词: 金刚石涂层; CVD; 硬质合金; 附着

中图分类号: TB43 TG135

文献标识码: A

文章编号: 1006-7086(2001)02-0068-04

PROGRESS IN THE RESEARCH OF DIAMOND COATED CUTTING TOOLS

YANG Shi-e¹, MA Bing-xian¹, LI Hui-jun¹, WANG Xiao-ping^{1,2}, YAO Ning¹, ZHANG Bing-lin¹

(1. Material and Physics Research Laboratory of Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China;

2. Zhengzhou Institute of Aeronautical Industrial Management, Zhengzhou 450005, China)

Abstract: The progress and status in the research of diamond coated cutting tools are introduced. The selection of the basic materials is discussed. The properties of the hard diamond coated cutting tools are analysed. Some problems that worth further research are presented.

Key words: diamond coatings; CVD; cemented carbides; adhesion.

1 引言

金刚石具有硬度高、耐磨损、导热性好、摩擦系数小及高的化学惰性优异性能, 是制备切削工具的理想材料。由于天然金刚石的含量稀少, 价格昂贵, 所以长期以来人们一直在尝试采用人工方法合成金刚石。20 世纪 50 年代, 美国通用电器(GE)公司采用高温高压技术成功地合成了粒状金刚石晶体, 并由此开发出聚晶金刚石(PCD)刀具。PCD 刀具具有很好的切削性能, 但仍存在一些不足之处。如粘结剂的加入使刀具的硬度和耐磨性明显降低; 由于制备过程中需采用高压技术, 使得 PCD 刀具的尺寸和形状受到较大限制, 而且造价也较为昂贵。20 世纪 80 年代初, 化学气相沉积(CVD)金刚石的问世^[1], 使刀具界看到了新的曙光, 一些大型的刀具公司, 如美国的 Crystallume、日本的 Mitsubishi Materials 和瑞士的 Sandvik 等都纷纷致力于 CVD 金刚石刀具的研制开发。CVD 金刚石在刀具上的应用主要有两种类型, 即金刚石厚膜焊接刀具和金刚石薄膜涂层刀具。前者是先制备一层金刚石厚膜(厚度大于 300 μm), 然后通过激光切割成所需要的形状, 再将其焊接在刀体上。这种厚膜焊接刀具已进入商品化生产并开始替代 PCD 刀具。但由于金刚石厚膜的表面粗糙, 且脆性大, 为此给刀具的刃磨和抛光带来较大困难。金刚石涂层刀具则是直接在刀头表面沉积一层厚度小于 20 μm 的金刚石薄膜, 其制备工艺简单, 成本较低, 而且可以做成各种复杂的几何形状。目前的刀具市场分析普遍认为, 金刚石涂层刀具将是发展方向。

2 基体材料的选择

作为金刚石涂层刀具的基体材料, 除了应具有较高的硬度和韧性外, 还要满足两个方面的要求: 一是

收稿日期: 2001-01-17

作者简介: 杨仕娥(1973-), 女, 河南省新县人, 博士研究生, 主要从事薄膜材料的基础和应用研究工作。

要有较好的耐热性,金刚石膜的化学气相沉积温度一般都在 600 °C 以上,故基体材料要有较好的热稳定性;二是要有利于金刚石的形核和生长,大量的实验研究表明,基体材料的物理和化学性质对金刚石的形核和生长有极大的影响。例如,在高温高压法合成金刚石的过程中充当催化剂的过渡金属,如铁、钴、镍等就不宜作为 CVD 金刚石膜的基体。因为在 CVD 条件下,石墨是碳的稳定相,过渡金属会稳定石墨相,抑制金刚石生长;另外,这些过渡金属对碳有较高的溶解度,也不利于金刚石形核。

目前,金刚石涂层刀具多选用钨钴类硬质合金(WC-Co)或氮化硅(Si_3N_4)等陶瓷材料作基体。 Si_3N_4 陶瓷基体与金刚石的热膨胀系数相近,二者之间的附着性能较好,但 Si_3N_4 陶瓷的韧性较差。WC-Co 硬质合金是当前应用最为广泛的刀具材料,它不仅具有较高的硬度和红硬度,而且韧性较好,能够被加工成各种复杂形状的刀具。金刚石涂层与硬质合金基体的结合,可以有效地解决传统刀具材料硬度与韧性之间的矛盾,使金刚石涂层刀具既有金刚石硬度和耐磨性,又有硬质合金的强度和韧性。硬质合金基体的不足之处在于基体中作为粘结相的 Co 具有催石墨化的作用,对金刚石涂层的质量及涂层与基体之间的附着力有不利影响^[2]。以 WC-Co 硬质合金为基体的金刚石涂层刀具是当前研究和发展的主要方向。

3 硬质合金金刚石涂层刀具的研究进展与现状

3.1 研究进展

目前,硬质合金基体上金刚石涂层的制备主要是采用各种 CVD 法,例如,热丝 CVD(HFCVD)^[13]、微波等离子体 CVD(MPCVD)^[14]、直流等离子体喷射 CVD(DC-plasmajet CVD)^[15] 及火焰法^[16] 等。实验研究表明,通过优化沉积工艺和对基体表面进行适当的处理,采用以上各种 CVD 法均能制备出质量较好的金刚石涂层,但涂层与硬质合金基体之间的附着力差的问题,却一直没有得到很好的解决。切削实验的结果表明,涂层与基体之间的附着力是决定金刚石涂层刀具寿命的关键因素。如何提高金刚石涂层在硬质合金刀具基体上的附着性能,一直是该课题研究的热点。

Soderberg 等^[7] 研究认为,附着力差的原因可归结为以下 3 个方面:(1) 金刚石涂层的形核密度低,使得涂层与基体之间的界面上存在大量孔隙;(2) 硬质合金基体中的 Co 具有催石墨化的作用,促进了界面处石墨层的形成;(3) 金刚石与 WC-Co 硬质合金热膨胀系数不匹配(两者的线性热膨胀系数分别为 $3.1 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 和 $4.5 \times 10^{-6} \sim 7.1 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$),导致涂层内存在较大的残余应力。

由于金刚石的表面能较高,故一般很难在非金刚石基体上形核。为了提高金刚石的形核密度,通常要对基体表面进行净化和粗化处理,如超声清洗、机械研磨、高能粒子轰击等。粗化处理不仅可以在基体表面造成机械损伤,提高基体表面能,从而促进金刚石形核,而且还可增大基体表面的粗糙度,提高涂层与基体之间的机械锁合作用。另外,利用金刚石粉研磨基体所产生的“种子”效应,也可大大地提高金刚石的形核密度。Makita 等^[18] 报道采用纳米级的金刚石粉对硬质合金基体进行超声研磨,可获得较高的形核密度($2 \times 10^{11}/\text{cm}^2$)。

大量的实验结果表明,硬质合金基体中作为粘结相的 Co 不仅抑制金刚石的形核和生长,而且还会降低金刚石涂层的质量及涂层与基体之间的附着力^[2,9]。为了抑制粘结相金属 Co 的不利影响,人们尝试了各种基体表面预处理方法,如基体表面脱 Co 或钝化、改变基体成分以及中间层等。采用腐蚀性的酸溶液,如 HCl、 HNO_3 或 H_2SO_4 等与基体表面的 Co 反应,形成稳定的化合物来达到去 Co 的目的,这是最简单可行,也是最常用的方法。另外,采用 H_2 、 O_2 或 CO 等离子体刻蚀基体,也可使基体表面脱 Co^[10]。Cremer 等^[11] 报道,在硬质合金基体表面镀一层 B 或 Al, 然后进行退火处理,可将金属 Co 转变为 BCo 或 AlCo 而有效钝化。改变基体材料成分,可以彻底消除金属 Co 的影响。Weihnache 等^[12] 报道,采用 Ni_3Al 或 NiAl 代替 Co 作为粘结剂,可大大提高金刚石涂层的形核密度和附着力。他们发现用这种镍铝合金作为粘结剂的硬质合金基体,不仅可以抑制石墨相的形成,而且还具有很好的高温特性。例如,在 850 °C 的高温下, Ni_3Al 强度比室温下提高 3 倍。

在金刚石涂层与硬质合金基体之间配置适当的中间层,不仅可以消除 Co 的不利影响,而且还可阻止碳向基体内部扩散和释放残余应力的作用。Endler 等^[13] 曾尝试采用 TiC、SiC、 Si_3N_4 和 Si_xN_y 等材料作为硬

质合金基体与金刚石涂层之间的中间过渡层,经划痕实验的结果表明:SiC 和 Si₃N₄ 中间层可以有效地改善涂层的附着力。Nesladek 等^[14]则通过设计复杂的多涂层来提高涂层附着力。他们首先在硬质合金基体表面沉积一层 0.04 μm 厚的难溶解金属 W 或 Nb,然后沉积一层厚度为 2~2.5 μm 的 Ag,最后再沉积一层 0.04 μm 厚的 W 或 Nb。其中 W 或 Nb 是作为扩散挡层,Ag 起着释放应力的作用。Ag 对 W 和 Nb 有很好的浸润性,而 W 和 Nb 则易于与硬质合金基体及金刚石涂层形成化学键。Kupp 等^[15]采用 B/TiB₂/B(总厚度小于 1 μm)作为中间层,这里 TiB₂ 作为扩散阻挡层,第一层 B 钝化基体表面 Co,第二层 B 用来增强金刚石涂层与 TiB₂ 之间的附着力。实验结果证明,以上两种多涂层的确可使金刚石涂层的附着力显著提高。另外,采用 Ti/TiCN^[16]和 TiN/TiCN/TiN^[17]作为中间层,对改善金刚石涂层附着力也有一定效果。

3.2 发展现状

在日本、美国等发达国家,金刚石涂层刀具研究极为活跃。1987 年美国的 Crystallume 公司率先在 CZ 硬质合金刀片上沉积金刚石涂层。1995 年瑞士的 Sandvik 公司与美国的 Balzers AG 公司合作建立了一条金刚石涂层生产线。1997 年日本的刀具公司在北京展出了他们的金刚石涂层刀具。目前,这些国家已有金刚石涂层的丝锥、钻头、绞刀、立铣刀及可转位刀片等产品出售。实验和统计结果表明^[18],硬质合金金刚石涂层刀具的耐磨性和使用寿命是未涂层刀具的 20~100 倍,其切削性能与 PCD 刀具相当,但制造成本却只有 PCD 刀具的 1/8~1/4。在我国,上海交通大学研制的金刚石涂层刀具的抗冲击性优于 PCD 刀具,寿命比硬质合金刀具长 3~5 倍。表 1 列出了金刚石涂层刀具与 PCD 刀具和硬质合金刀具的性能对比情况。

表 1 金刚石涂层刀具与 PCD 刀具和硬质合金刀具的性能对比

材料性能	硬质合金 K 系(WC—Co)刀具	PCD 刀具	金刚石涂层刀具
密度/g·cm ⁻³	14~15	4.1	3.51
硬度/Hv	1 350~1 550	8 000~9 000	8 500~10 000
弹性模量/GPa	610~640	800	1 180
抗拉强度/GPa	3.5~6.0	7.4	16.0
冲击韧度/MG·m ^{1/2}	10~15	6.9	5.5
导热率/W·(m·K) ⁻¹	80~100	500	750~1 500
线膨胀系数/10 ⁻⁶ ·K ⁻¹	4.5~5.5	4.0	3.7
热稳定性/℃	800~900	700~800	700~8 000

4 今后的研究方向

为了进一步提高金刚石涂层刀具的切削性能和市场竞争力,实现大规模的商品化生产,还应重点解决以下两个方面的问题:(1)要进一步提高金刚石涂层与基体之间的附着力,这是决定金刚石涂层刀具寿命和性能的关键因素。在今后的研究中,应把设计中间过渡层、开发多涂层刀具作为重点研究方向。因为大部分基体表面脱 Co 工艺都存在脱 Co 不彻底的问题,而且金刚石沉积过程中的高温会促使基体内部的 Co 继续向表面扩散;另外,粘结相 Co 的移去会导致硬质合金基体力学性能的降低^[11]。设计适当的中间层,除了可以有效消除 Co 的不利影响外,还可起到释放应力的作用。(2)要不断增大金刚石涂层的沉积面积、提高生长速率,并简化制备工艺,降低成本。在这方面可以考虑反应气源的循环利用问题。另外,对 PVD 金刚石涂层的基础和应用研究也是今后的一个发展方向。

我国在发展金刚石涂层刀具方面,应借鉴国外研究的经验,重视引进和吸收国外新技术,以加速我国金刚石涂层刀具的商品化进程。

5 总 结

金刚石涂层与硬质合金刀具的结合,可大大提高刀具的切削性能和使用寿命。目前,金刚石涂层刀具

的研究已取得较大进展, 在一些发达国家已有商品化的涂层刀具出售。但金刚石涂层与基体之间的附着力还有待进一步提高。随着金刚石沉积技术的完善和制备成本的不断降低, 金刚石涂层刀具将会逐渐替代 PCD 刀具, 在刀具市场中占据主导地位。

参考文献：

- [1] MATSUMOTO S, SATO Y, KAMO M. Vapour deposition of diamond particles from methane [J]. J Appl Phys, 1982, 24(4): 183.
- [2] PENG X L, GAN Z P. Morphologies and adhesion strength of diamond films deposited on WC – 6% Co cemented carbides with different surface characteristics[J]. Thin Solid films, 1994, 239: 47.
- [3] POLINI R, D’ANTONIO P, LO CASTO, *et al.* Cutting performance and indentation behavior of diamond films on Co-cemented tungsten carbide [J]. Surface and Coating Technology, 2000, 123: 78.
- [4] NESLADEK M, VANDIERENDONCK K, QUAHEYHEAGENS C, *et al.* Adhesion of diamond coatings on cemented carbides[J]. Thin Solid films, 1995, 270: 184.
- [5] DEUERLER F, PIES M, BERG H V, *et al.* Production, characterization and wear behavior of plasma jet CVD diamond films on hard cutting tools [J]. Phys Stat Sol, 1996, 154: 403.
- [6] MARINKOVIC S, SLANKOVIC S, RAKOCEVIC Z. Effects of cemented carbide surface pretreatment in combustion flame chemical vapour deposition of diamond [J]. Thin Solid Films, 1999, 354: 118.
- [7] SODERBERG S, GERENDAS A, SJOSTRAND M. Factors influencing the adhesion of diamond coatings on cutting tools [J]. Vacuum, 1990, 41(4 – 6): 1317.
- [8] MAKITA H, NISHIMURA K, JIANG N, *et al.* Untrahigh particle density seeding with nanocrystal diamond particles [J]. Thin Solid Films, 1996, 281/282: 279.
- [9] MALLIKA K, KOMANDURI R. Diamond coatings on cemented tungsten carbide tools by low pressure microwave CVD [J]. Wear, 1999, 224: 245.
- [10] SAITO Y, SATO K, MATUDA S. Application of diamond films from Co – H₂ plasma to tool blade coatings [J]. J Mater Sci, 1991, 26: 2937.
- [11] CREMER R, MERTENS R, NEUSCHUTZ D, *et al.* Formation of intermetallic cobalt phases in the near surface region of cemented carbides for improved diamond layer deposition [J]. Thin Solid Films, 1999, 335 – 356: 127.
- [12] VOLKER WEIHNACHT, FAN W D, JAGANNADHAM K, *et al.* A new design of tungsten carbide tools with diamond coatings [J]. J Mater Res, 1996, 11(9): 2220.
- [13] ENDLER I, LEONHARDT A, SCHEIBE H J, *et al.* Interlayers for diamond deposition on tool material[J]. Diamond Relat Mater, 1996, 5: 299.
- [14] NESLADEK M, SPINNEUYN J, ASINARI C, *et al.* Improvement adhesion of VCD diamond films to steel and WC – Co substrate [J]. J Mater Sci, 1993, 3: 98.
- [15] KUPP R, DRAWL W R, SPEAR K E. Interlayers for diamond – coated cutting tools [J]. Surf Coat Technol, 1994, 68/69: 378.
- [16] LOPEZ J M, BABAEV V G, KHVOSTOV V V, *et al.* Highly adhesion diamond coatings deposited onto WC – Co cemented carbides via barrier interlayers [J]. J Mater Res, 1998, 13(10): 2841.
- [17] KONYASHIN I YU, GUSEVA M B. Thin films comparable with WC – Co cemented carbides as underlayer for hard and superhard coatings: the state of the art [J]. Diamond Relat Mater, 1996, 5: 575.
- [18] ROBERT F, DAVIS. Diamond films and coatings: development, properties and applications [M]. Park Ridge, N J Noyes, 1993.