

doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2012.05.005

双阴极等离子溅射沉积 TiC 薄膜对金刚石 工具性能的影响 *

罗 雯¹, 揭晓华¹, 蒙云开², 徐 江³, 陶洪亮², 魏 菊²

(1. 广东工业大学 材料与能源学院, 广州 510006; 2. 广东奔朗新材料股份有限公司, 广东 佛山 528313;
3. 南京航空航天大学 材料科学与技术学院, 南京 210016)

摘 要: 采用双阴极等离子溅射沉积方法对金刚石颗粒表面进行镀 TiC 处理。利用扫描电子显微镜 (SEM) 和 X 射线衍射仪 (XRD) 进行形貌和物相分析。使用金刚石单颗粒静压强度测定仪和人造金刚石冲击强度测定仪检测金刚石的静压强度和冲击韧性。以相同型号和粒度的普通金刚石颗粒为对比样品, 讨论了镀 TiC 处理对金刚石工具的影响。结果表明, 金刚石表面形成了一层均匀且致密的 TiC 薄膜, 该薄膜以柱状方式沿垂直于金刚石表面方向生长。在镀层的保护下, 金刚石的单颗粒强度和冲击韧性得到了提高。由于镀层改善了金刚石对胎料的润湿性, 金刚石工具的冲击强度和抗弯强度也得到了提高。

关键词: 双阴极等离子溅射; TiC 镀层; 金刚石

中图分类号: TG174.444 文献标识码: A 文章编号: 1007-9289(2012)05-0026-05

Effects of TiC Coating Prepared by Ion Sputtering with Double Cathodes on Properties of Diamond Tools

LUO Wen¹, JIE Xiao-hua¹, MENG Yun-kai², XU Jiang³, TAO Hong-liang², WEI Ju²

(1. School of Materials and Energy Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006; 2. Guangdong Monte-Bianco Diamond Applications Co., Ltd., Foshan 528313, Guangdong; 3. Department of Material Science and Engineering, NanJing University of Aeronautics and Astronautics Graduate School, Nanjing, 210016)

Abstract: TiC coating was prepared on the surface of diamond grains by ion sputtering with double cathodes. The surface morphology, composition of the coating was analyzed by SEM and XRD. The static pressure strength and the impact toughness of the diamond were detected by the static pressure strength tester and the synthetic diamond impact strength tester. The effects of TiC coating on properties of the diamond tools were compared with the uncoated diamond possessing the same grain size and type. The results show that the compact and even TiC coating forms and it grows up in the direction that is perpendicular to the surface of the diamond with the shape of columnar. Owing to the protection of the TiC coating layer, the static pressure strength and thermal stability of the diamond can be improved. The impacting and bending strength of the diamond tools also increase because the existence of TiC coating improves the wetness between the diamond and the tool matrix.

Key words: ion sputtering with double cathodes; TiC coating; diamond

收稿日期: 2012-06-20; 修回日期: 2012-09-05; 基金项目: * 粤港招标项目(2011243); 广东省教育部产学研结合项目(2011B090400178)

作者简介: 罗雯(1988-), 女(汉), 湖南邵阳人, 硕士生; 研究方向: 金刚石颗粒表面镀覆钛包覆层

网络出版日期: 2012-09-07 14:48; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20120907.1448.002.html>

引文格式: 罗雯, 揭晓华, 蒙云开, 等. 双阴极等离子溅射沉积 TiC 薄膜对金刚石工具性能的影响 [J]. 中国表面工程, 2012, 25(5): 26-30.

0 引言

采用金刚石颗粒和金属粉末混合压制烧制成金刚石工具是当前金刚石工具的主流,但是由于这种孕镶金刚石与金属结合剂之间不浸润、结合力较弱,使得金刚石在工作中的出刃高度较低,脱落率较高,以致金刚石没有发挥出其优异的性能便已经脱落,很大程度上降低了金刚石工具的切割效率和使用寿命。同时,由于脱落的金刚石不能得到回收利用,又造成了金刚石颗粒的极大浪费。目前,国内外一般采用在金刚石表面镀覆金属的方法来降低金刚石与胎体的界面能,常用方法有化学镀再电镀、盐浴镀、真空微蒸发镀、物理和化学气相沉积等,这些方法虽然已经取得了一定的效果,但还存在着一些不足^[1]。

文中采用双阴极等离子溅射将 TiC 直接沉积于金刚石表面,这种方法与其它众多金刚石金属化的方法相比具有生产效率高、镀覆均匀、操作简便且能够直接生成碳化物等优点。采用扫描电子显微镜、X 射线衍射仪、单颗粒静压强度测定仪、冲击强度测定仪、万能试验机以及悬臂梁试验机等检测手段研究了双阴极等离子溅射镀钛后钛镀层对金刚石颗粒形貌、性能及金刚石工具的影响。

1 试验材料与方法

试验选用金刚石颗粒尺寸为 280~630 μm ,采用钛粉和石墨以 1:1 的比例混合压制烧制成靶材,选用双阴极等离子溅射镀膜机进行镀膜,钛源极电压 900 V,工件电压 350 V,工作气压 35 Pa(氩气),极间距 10 mm,样品加热温度为 900 $^{\circ}\text{C}$,加热时间 1 h。试验时将烧制好的靶材置于载物台,金刚石颗粒置于样品台,用带正电的惰性气体轰击靶材,轰击出的负离子沉积于阳极,带正电的钛离子沉积于阴极金刚石颗粒上,然后将金刚石颗粒进行加热,使沉积于金刚石颗粒上的钛与金刚石发生界面反应生成 TiC,设备原理示意图如图 1 所示^[2]。

为了分析双阴极等离子溅射镀 TiC 处理对金刚石颗粒晶体形貌及性能的影响,选用与镀 TiC 金刚石同型号、同粒度的普通金刚石为对比分析样品。使用 S-3400N 扫描电子显微镜分析金刚石颗粒的表面形貌,采用日本理学 Rigaku D/max-rA10 X 射线衍射仪进行物相分析。利

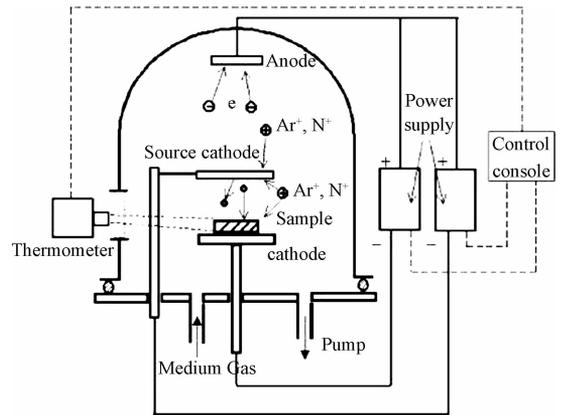


图 1 双阴极等离子溅射沉积炉工作原理示意图^[2]

Fig. 1 Principle picture of ion sputtering depositing furnace with double cathodes^[2]

用 DiaTest-SI V4 金刚石单颗粒静压强度测定仪和 Ti-03E 人造金刚石冲击强度测定仪检测镀钛前后金刚石的静压强度和冲击强度。

采用一种新型高温无压烧结工艺对镀 TiC 以及普通金刚石试样块进行烧结,结合剂为 Co 基材料,试样块尺寸为 55 mm×12 mm×4 mm,金刚石体积浓度为 30%,烧结温度为 950 $^{\circ}\text{C}$,烧结时间为 1 h,烧结炉中气体氛围 N:H 为 1:3。为了分析镀 TiC 金刚石对金刚石工具的影响,试验选用无金刚石的 Co 基胎料烧结成试样块进行比较。使用 SUNS CMT-430 电子式万能试验机检测其抗弯强度,采用 ZBC-25A 悬臂梁试验机检测金刚石试样块的抗冲击强度。然后利用王水溶解掉 Co 基材料,对未溶解的金刚石进行强度测试。

2 试验结果与讨论

2.1 金刚石表面形貌及物相分析

图 2 为 S-3400N 扫描电子显微镜观察到的金刚石在镀 TiC 前后的表面形貌。由图 2(a)可以看出普通金刚石表面比较光滑无包裹体,部分地方存在空洞及台阶等缺陷。由图 2(b)可以看出双阴极等离子溅射镀 TiC 后金刚石表面镀层均匀分布,并以柱状方式沿垂直于金刚石表面方向生长,金刚石表面无空洞等缺陷。在双阴极等离子溅射镀 TiC 过程中,镀覆时间较长、温度较高,为 Ti 和金刚石发生界面反应提供了条件,金刚石表面柱状生长的组织可能为界面反应的产物。镀 TiC 后金刚石表面无明显的空洞等缺陷说明镀层能够弥补金刚石的缺陷。

图3为金刚石镀TiC前后的X射线衍射谱图,从图中可以看出普通金刚石经过双阴极等离子溅射处理后表面形成了TiC薄膜。由于在镀膜过程中靶材中的碳离子沉积于阳极,所以金刚石表面的TiC薄膜只有可能是金刚石和被轰击出的Ti发生界面反应生成的,充分证明了在SEM形貌图中的柱状结构为界面反应生成的TiC层。在这个界面反应过程中,金刚石表面的

碳原子在一定条件下会以一种间隙扩散的形式进入金属镀层,并与钛键合形成碳化物,这种扩散首先以点状形式发生,然后在点状结构上沿垂直于金刚石结构的表面方向生长^[3]。经过界面反应后,金刚石和钛镀层不仅能够达到化学结合从而提高了金刚石对其他金属的润湿度,而且还提高了金刚石表面的粗糙度,在一定程度上提高了金刚石工具中的胎料对金刚石的机械把持力。

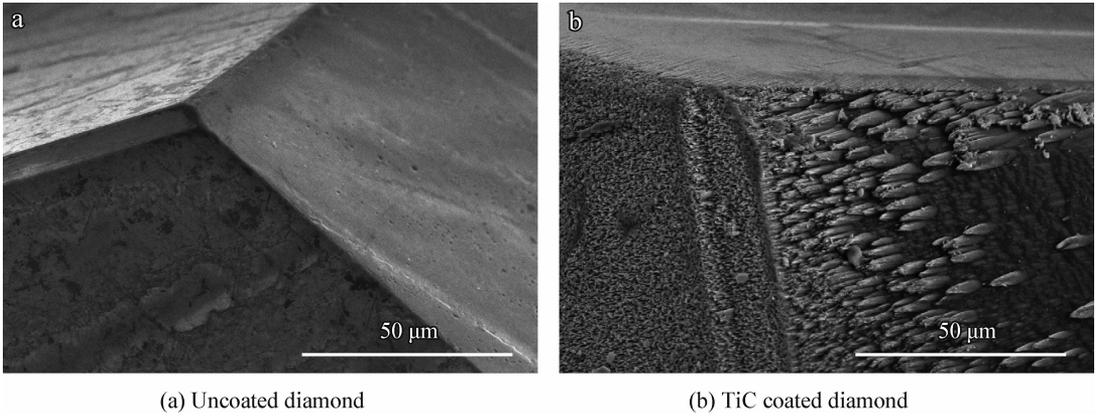


图2 金刚石镀TiC前后的表面形貌

Fig. 2 Surface morphologies of diamond before and after coating

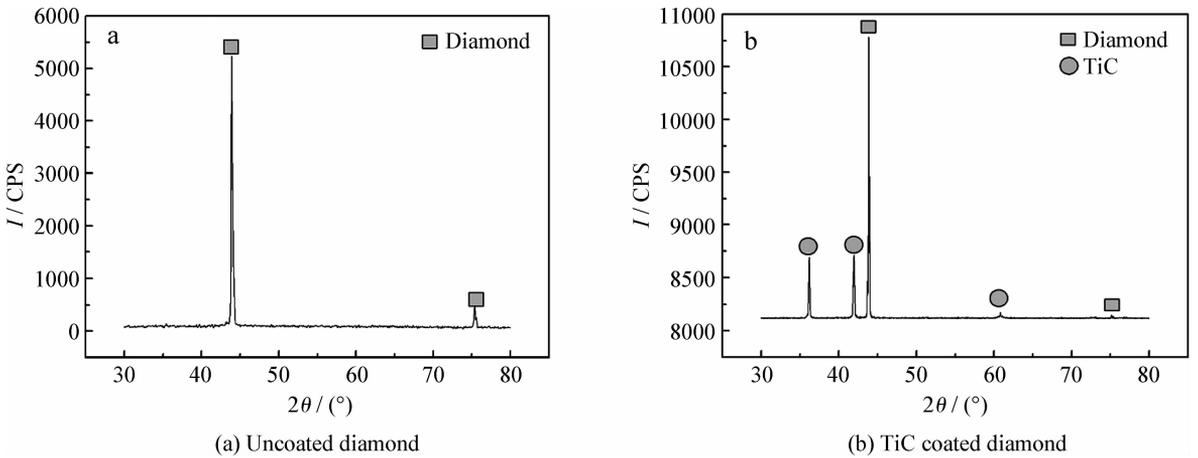


图3 金刚石镀TiC前后的X射线衍射图

Fig. 3 XRD of the diamond before and after coating

2.2 金刚石力学性能分析

金刚石的力学性能包括金刚石单颗粒静压强度和冷热冲击强度。金刚石单颗粒静压强度测定原理为对金刚石施加的压力、加压时间的变化及金刚石的破碎情况由压力传感器输出电压信号来表征,随着加压时间延长,传感器所承受的压力在不断的增加,当压力达到金刚石颗粒所

能承受的最大压力时,被测金刚石破碎,此时输出的电压信号对应的压力就是被测金刚石颗粒破碎所需的最大静压强度。金刚石冲击韧性测定仪原理是选用大约0.4g金刚石和被打毛的钢球在一定的频率下相互冲击3500次后,再用一定尺寸筛孔的筛网筛取未破碎的金刚石,采用未破碎率来表征金刚石的冲击韧性。其中,TI表示

金刚石的冷冲击强度, TTI 表示金刚石的热冲击强度。

为了考察镀 TiC 金刚石对金刚石工具的性能影响, 首先在常温下对金刚石进行单颗粒静压强度和冲击强度测试; 其次采用高温无压烧结工艺对金刚石试样块进行烧结, 烧结温度为 950 °C, 烧结时间为 1 h, 然后用王水将金刚石溶出, 检测其冲击强度; 最后将金刚石置于氮气氛围中, 在 1 100 °C 下烧结 10 min, 再检测其冲击强度; 并与未经过任何处理的普通金刚石比较, 具体结果见表 1。

表 1 烧结前后普通金刚石和镀 TiC 金刚石的力学性能
Table 1 Mechanical properties of uncoated and TiC-coated diamond before and after sintering

Performance indicators	Static pressure strength/ N	TTI (950 °C, 1 h)/ %	TTI (1 100 °C, 10 min)/ %
	Common diamond	294	83.6
TiC coated diamond	304	84.0	83.8

从表中可以看出采用双阴极等离子溅射镀 TiC 后, 金刚石颗粒的静压和冲击强度有一定的提高, 普通金刚石的热冲击强度随着加热温度的提高下降幅度很大, 而镀 TiC 金刚石的热冲击强度随着温度升高也有少许下降, 但经过 950 °C 烧结后下降的很少。

图 4 为镀 TiC 前后普通金刚石和镀 TiC 金刚石冲击韧性随温度变化曲线。由图 4 可以看出, 镀 TiC 金刚石在不同温度下的冲击韧性均高

于普通金刚石, 而且在整个升温过程中下降幅度也远远低于普通金刚石。尤为关键的是镀 TiC 金刚石经过 950 °C 烧结后冲击韧性并没有明显下降。表明双阴极等离子溅射镀 TiC 后镀层能够强化金刚石的力学性能, 强化的机理源于金刚石表面缺陷的弥合及镀层对金刚石的强化两方面。同时镀 TiC 金刚石经过烧结后冲击韧性下降的极少, 说明金刚石表面的镀 TiC 金刚石在烧结制品方面的应用至关重要, 可以隔绝过渡金属对金刚石的侵蚀^[4-5]。

2.3 金刚石工具的性能及其表征

金刚石工具的性能可由试样块抗弯强度和抗冲击强度以及试样块断面的形貌来进行表征。试样块抗弯强度测试原理为对试样块进行 3 点弯曲, 弯曲力由零开始逐渐增大, 试样块随着弯曲力的增大逐渐变形至断裂, 断裂时的强度为试样块的抗弯强度, 为了减少误差, 选用 10 块同条件下的试样块进行测量然后取平均值来表示。试样块抗冲击测试原理是将具有一定质量的重物从一定高度自由下降对试样块进行冲击, 在这个过程中根据能量守恒定律得出损耗的能量为试样块的抗冲击强度, 为了试验的精确性也选用 10 块同样试样块进行测试取平均值。

表 2 为普通金刚石和镀 TiC 金刚石的抗弯和抗冲击强度值。从表中可以看出, 普通金刚石的存在在很大程度上减少了胎体材料的抗弯强度和抗冲击强度, 这对于金刚石工具在工作过程中的使用寿命是不利的, 而镀 TiC 金刚石能够降低对胎体材料力学性能的影响, 可以较大程度的提高金刚石工具的使用寿命。

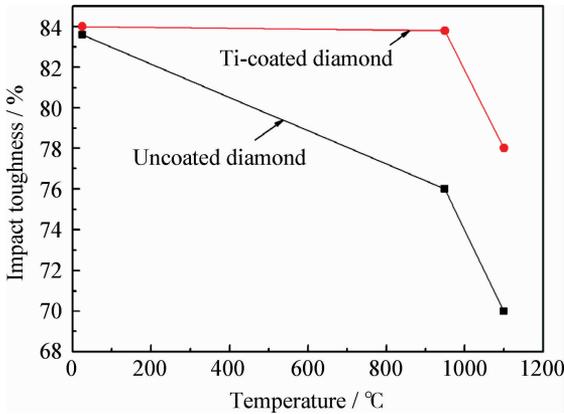


图 4 不同温度下金刚石的冲击韧性

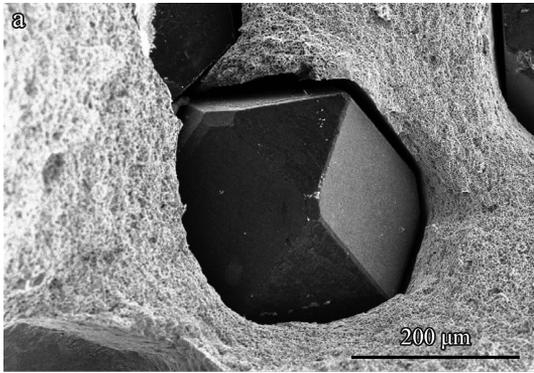
Fig. 4 Impact toughness of the diamond on different temperature

表 2 金刚石试样块烧结后的力学性能

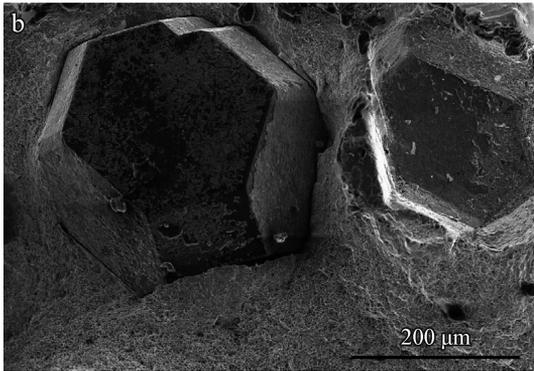
Table 2 Mechanical properties of the diamond test piece after sintering

Performance indicators	Bending strength/MPa	Resistance to impact strength/(J · cm ⁻²)
Test-piece with common diamond	860.57	2.4
Test-piece with TiC coated diamond	975.23	4.8
Test-piece without diamond	1182.77	5.9

金刚石试样块经过冲击试验冲断后,断面形貌如图5所示。从图5可以看出,普通金刚石和胎料之间存在很大空隙,金刚石表面光滑,并没有任何金属材料覆盖,镀TiC金刚石和胎体界面之间无空隙,接触良好,金刚石表面被一层金属覆盖,脱落坑中颜色也由于镀TiC金刚石的存在与基体颜色不一致。采用双阴极等离子溅射镀TiC后金刚石表面上钛镀层一方面和金刚石能形成良好的化学冶金结合,另一方面能够降低金刚石的化学惰性,提高了金刚石对各种金属材料的润湿性^[6]。在试样块烧结过程中镀TiC金刚石能够和胎料中的金属材料相互浸润扩散,形成



(a) Uncoated diamond in the diamond tools



(b) TiC coated diamond in the diamond tools

图5 金刚石试样块中镀TiC金刚石和普通金刚石的形貌

Fig. 5 Morphologies of the Ti-coated and uncoated diamond in the diamond tools

良好的结合,提高了胎体对金刚石的把持力,从而在很大程度上提高了试样块的抗弯和抗冲击性。

3 结论

(1) 利用双阴极等离子溅射沉积法在金刚石表面形成一层均匀且致密的TiC薄膜,该薄膜以柱状方式沿垂直于金刚石表面方向生长,由于镀层对金刚石表面缺陷的弥合以及镀层与晶体之间的冶金结合使金刚石得到了强化。

(2) 在镀层的保护下,金刚石的单颗粒强度和冷冲击韧性在不同程度上得到了提高。随着温度的升高,普通金刚石的热冲击强度下降幅度很大,而镀TiC金刚石的热冲击强度只有少许下降,且经过950℃高温无压烧结后镀TiC金刚石强度下降的极少。

(3) 高温无压烧结后镀TiC金刚石能够和胎料中的金属材料相互浸润扩散,形成良好的结合,提高了胎体对金刚石的把持力,从而在很大程度上提高了试样的抗弯强度和抗冲击性。

参考文献

- [1] 冒爱琴,何宜柱,郑翠红,等. 金刚石表面金属化的研究现状[J]. 材料导报, 2005, 19(2): 31-33.
- [2] 孙健. 双阴极等离子溅射制备纳米硅化物涂层的研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2009.
- [3] 郑伟涛. 薄膜材料与薄膜技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [4] 李和胜,李木森. 真空微蒸发镀膜钛对金刚石晶体形貌及性能的影响[J]. 金属热处理, 2008, 33(9): 33-35.
- [5] 宜云雷,刘祥慧,郭红. 钛的特性及其在超硬材料行业中的应用[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2005(3): 67-69.
- [6] Wang Y H, Zang J B, Wang M Z, et al. Properties and applications of Ti-coated diamond grits[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2002, 129(1/2/3): 369-372.

作者地址: 广东省广州市大学城外环西路100 510006
Tel: (020) 3932 2576
E-mail: luowen001001@163.com