



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102650053 A

(43) 申请公布日 2012. 08. 29

(21) 申请号 201210124337. 4

C23C 14/35 (2006. 01)

(22) 申请日 2012. 04. 25

C23C 14/06 (2006. 01)

(71) 申请人 上海交通大学

地址 200240 上海市闵行区东川路 800 号

申请人 上海澳尼森特种表面处理技术有限公司

(72) 发明人 沈彬 孙方宏 阮华权 顾宝龙
张志明

(74) 专利代理机构 上海汉声知识产权代理有限公司 31236

代理人 郭国中

(51) Int. Cl.

C23C 28/04 (2006. 01)

C23C 16/44 (2006. 01)

C23C 16/27 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

复杂形状 CVD 金刚石 / 类金刚石复合涂层刀具制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种复杂形状 CVD 金刚石 / 类金刚石复合涂层刀具的制备方法。采用热丝 CVD 法在刀具表面沉积一层 MCD 薄膜, 在沉积过程中采用负偏压产生离子轰击保证 MCD 薄膜具有光滑表面; 随后继续沉积一层 DLC 薄膜, 在初始阶段, 用正负脉冲离子电源对涂覆了 MCD 薄膜的刀具表面进行离子轰击, 以清除刀具表面的杂质, 并去除涂层表面尖锐的晶粒棱角, 增加涂层平整度, 提高涂层表面活性, 达到增强层间附着强度的效果。采用本发明的制备方法能够在具有复杂形状表面的整体式硬质合金刀具表面沉积获得具有优异膜-基附着强度、表面耐磨减摩及自润滑特性的 CVD 金刚石 / 类金刚石复合涂层, 该复合涂层还具有内应力低、表面光滑平整、厚度均匀等特点。

1. 一种复杂形状 CVD 金刚石 / 类金刚石复合涂层刀具制备方法, 其特征在于, 包括如下步骤:

步骤一: 采用热丝 CVD 法在经过预处理后的复杂形状整体式硬质合金刀具表面沉积一层 MCD 薄膜;

步骤二: 采用磁控等离子溅射法在涂覆了 MCD 薄膜的涂层刀具表面继续沉积一层 DLC 薄膜, 即可。

2. 根据权利要求 1 所述的复杂形状 CVD 金刚石 / 类金刚石复合涂层刀具制备方法, 其特征在于, 所述步骤一中的预处理采用酸碱两步法。

3. 根据权利要求 1 所述的复杂形状 CVD 金刚石 / 类金刚石复合涂层刀具制备方法, 其特征在于, 所述步骤一中沉积 MCD 薄膜的过程具体包括形核阶段、生长阶段和负偏压离子轰击阶段。

4. 根据权利要求 3 所述的复杂形状 CVD 金刚石 / 类金刚石复合涂层刀具制备方法, 其特征在于, 所述形核阶段采用的沉积工艺参数为: 丙酮流量为 70 ~ 85sccm、氢气流量为 200 ~ 220sccm, 硼碳原子比为 3000 ~ 3500 : 1ppm, 反应气体压力为 17.5 ~ 18.5Torr, 偏流为 3.0 ~ 3.5A, 沉积时间为 0.5h。

5. 根据权利要求 3 所述的复杂形状 CVD 金刚石 / 类金刚石复合涂层刀具制备方法, 其特征在于, 所述生长阶段采用的沉积工艺参数为: 反应气体压力为 35 ~ 40Torr, 偏流为 2.8 ~ 3.0A, 沉积时间为 5 ~ 8h。

6. 根据权利要求 3 所述的复杂形状 CVD 金刚石 / 类金刚石复合涂层刀具制备方法, 其特征在于, 所述负偏压离子轰击阶段采用的沉积工艺参数为: 丙酮、氢气、氩气流量分别为 120 ~ 150sccm、200 ~ 220sccm、60 ~ 150sccm, 硼碳原子比为 3000 ~ 3500 : 1ppm, 反应气体压力为 10 ~ 15Torr, 偏流为 -1.5A, 沉积时间为 0.5h。

7. 根据权利要求 1 所述的复杂形状 CVD 金刚石 / 类金刚石复合涂层刀具制备方法, 其特征在于, 所述步骤二中沉积 DLC 薄膜的过程具体包括离子轰击清洗及表面电离提纯活化阶段以及 DLC 薄膜生长阶段。

8. 根据权利要求 7 所述的复杂形状 CVD 金刚石 / 类金刚石复合涂层刀具制备方法, 其特征在于, 所述离子轰击清洗及表面提纯活化阶段采用的工艺参数为: 反应气体压力为 $4 \times 10^{-2} \sim 5 \times 10^{-2}$ Torr, 功率为 30 ~ 35kW, 刀具偏压为 -2000V, 持续时间为 30 分钟。

9. 根据权利要求 7 所述的复杂形状 CVD 金刚石 / 类金刚石复合涂层刀具制备方法, 其特征在于, 所述 DLC 薄膜生长阶段采用的工艺参数为: 离子源 / 磁流强度为 60A, 反应气体压力为 $4 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-3}$ Torr, 刀具偏压为 -1500V, 持续时间为 90 ~ 150 分钟。

复杂形状 CVD 金刚石 / 类金刚石复合涂层刀具制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种 CVD 金刚石 / 类金刚石复合涂层刀具的制备方法,具体是一种可以在复杂形状整体式硬质合金刀具外表面沉积具有极高膜-基附着强度的 CVD 金刚石 / 类金刚石复合涂层的制备工艺方法。

背景技术

[0002] 化学气相沉积 (Chemical Vapor Deposition, CVD) 金刚石薄膜具有许多接近天然金刚石的优异性能,如硬度高、弹性模量大,摩擦系数低、耐磨性强以及表面化学性能稳定等。CVD 金刚石薄膜的制备不受基体形状的制约,能够直接沉积在复杂形状基体的表面,因此,它非常适合作为耐磨、减摩以及保护性涂层材料应用于具有复杂形状的硬质合金整体式刀具外表面,达到提高刀具耐磨性、延长刀具使用寿命等目的。

[0003] 对涂层刀具来说, CVD 金刚石薄膜与刀具基体之间的附着强度以及薄膜的表面特性是影响其工作寿命及加工性能的决定性因素。根据薄膜表面质量和结构成分的不同, CVD 金刚石薄膜可被分为微米金刚石薄膜 (Microcrystalline Diamond Films, MCD) 和纳米金刚石薄膜 (Nanocrystalline Diamond Films, NCD), 两者应用在复杂形状刀具表面时均存在明显缺陷。MCD 薄膜是由微米级柱状多晶金刚石晶粒组成的, 具有非常优异的耐磨性, 并且与刀具基体之间具有良好的附着强度, 这能够大幅提高涂层刀具的工作寿命。然而, MCD 薄膜表面的金刚石晶粒晶粒粗大、不均匀, 薄膜表面较为粗糙, 且无法进行表面抛光处理。在加工过程中, 金刚石晶粒尖锐的棱角会导致加工过程中产生应力集中, 造成金刚石晶粒沿晶界断裂, 最终导致薄膜脱落而使刀具失效。此外, MCD 粗糙的表面会导致刀具与工件材料接触时产生较大的磨损以及较高的切削力, 从而影响涂层刀具的工作寿命。与 MCD 薄膜相比, NCD 薄膜的晶粒尺寸一般小于 100nm, 表面光滑平整, 具有良好的表面质量。但是, NCD 薄膜与复杂形状硬质合金基体之间附着强度较弱, 耐磨性差, 并且具有较高的内应力, 这些缺陷会导致其在加工过程中过快磨损或从基体上剥落, 严重影响涂层刀具的工作寿命。

[0004] 经对现有技术的文献检索发现, 中国专利申请号 03151295. X 公开了一种“硬质合金基体复杂形状刀具表面金刚石涂层的制备方法”, 该文献公开的工艺针对复杂形状的硬质合金刀具基体, 采用微波化学复合预处理技术对刀具基体进行预脱钴、脱碳及粗化处理, 以提高涂层早期形核率、改善膜基附着强度; 然后采用电子增强热丝 CVD 纳米金刚石复合涂层技术, 通过改变工艺条件, 在已经生长了结晶性好的金刚石涂层表面继续原位生长一层由微晶聚集而成的球状纳米级金刚石涂层。采用这种工艺, 在获得了良好的膜基附着强度的同时, 有效降低了金刚石涂层的表面粗糙度, 提高了涂层刀具的切削性能。然而, 这项技术仍存在一定的不足。首先, 在金刚石涂层表面原位沉积 NCD 薄膜虽然在一定程度上改善了涂层的表面质量, 但 NCD 薄膜本身内应力较大的缺陷仍然存在, 在加工过程中容易引起薄膜剥落, 影响涂层刀具的使用寿命。其次, 采用热丝 CVD 法在复杂形状刀具表面沉积金刚石薄膜时, 由于温度场分布不均以及反应气体难以达到等原因, 沉积在刀具螺旋槽内部的薄膜厚度一般较小, 造成刀具表面涂层厚度不均匀, 这会对涂层刀具的寿命造成极大影

响,采用上述文献中公开的工艺无法有效解决这一问题。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于克服上述现有技术存在的不足,提供一种在复杂形状 CVD 金刚石/类金刚石复合涂层刀具的制备方法。该复合涂层具有优异的膜-基附着强度、光滑平整的表面质量、优异的耐磨减摩及自润滑特性,同时还具有内应力低、涂层厚度均匀等特点。

[0006] 本发明的目的是通过以下技术方案实现的:

[0007] 本发明涉及一种复杂形状 CVD 金刚石/类金刚石复合涂层刀具制备方法,包括如下步骤:

[0008] 步骤一:采用热丝 CVD 法在经过预处理后的复杂形状整体式硬质合金刀具表面沉积一层 MCD 薄膜;

[0009] 步骤二:采用磁控等离子溅射法在涂覆了 MCD 薄膜的涂层刀具表面继续沉积一层 DLC 薄膜,即可。

[0010] 优选地,所述步骤一中的预处理采用酸碱两步法。

[0011] 优选地,所述步骤一中沉积 MCD 薄膜的过程具体包括形核阶段、生长阶段和负偏压离子轰击阶段。

[0012] 进一步优选地,所述形核阶段采用的沉积工艺参数为:丙酮流量为 70 ~ 85sccm、氢气流量为 200 ~ 220sccm,硼碳原子比为 3000 ~ 3500ppm,反应气体压力为 17.5 ~ 18.5Torr,偏流为 3.0 ~ 3.5A,沉积时间为 0.5h。

[0013] 进一步优选地,所述生长阶段采用的沉积工艺参数为:反应气体压力为 35 ~ 40Torr,偏流为 2.8 ~ 3.0A,沉积时间为 5 ~ 8h。

[0014] 进一步优选地,所述负偏压离子轰击阶段采用的沉积工艺参数为:丙酮、氢气、氩气流量分别为 120 ~ 150sccm、200 ~ 220sccm、60 ~ 150sccm,硼碳原子比为 3000 ~ 3500ppm,反应气体压力为 10 ~ 15Torr,偏流为 -0.1A,沉积时间为 0.5h。

[0015] 优选地,所述步骤二中沉积 DLC 薄膜的过程具体包括离子轰击清洗及表面电离提纯活化阶段以及 DLC 薄膜生长阶段。

[0016] 进一步优选地,所述离子轰击清洗及表面提纯活化阶段采用的工艺参数为:反应气体压力为 $4 \times 10^{-2} \sim 5 \times 10^{-2}$ Torr,功率为 30 ~ 35kW,刀具偏压为 -2000V,持续时间为 30 分钟。

[0017] 进一步优选地,所述 DLC 薄膜生长阶段采用的工艺参数为:离子源/磁流强度为 60A,反应气体压力为 $4 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-3}$ Torr,刀具偏压为 -1500V,持续时间为 90 ~ 150 分钟。

[0018] 与现有技术相比,本发明具有如下有益效果:

[0019] 1、本发明的复合涂层具有优异的膜-基附着强度、光滑平整的表面质量、优异的耐磨减摩及自润滑特性,同时还具有内应力低、涂层厚度均匀等特点。

[0020] 2、相对传统的 CVD 金刚石涂层刀具,采用该工艺制备的 CVD 金刚石/类金刚石复合涂层刀具,其工作寿命可提高 3 ~ 5 倍,最优切削速度提高 50 ~ 100%,具有极其优异的切削加工性能。

具体实施方式

[0021] 下面结合具体实施例对本发明进行详细说明。以下实施例将有助于本领域的技术人员进一步理解本发明,但不以任何形式限制本发明。应当指出的是,对本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进。这些都属于本发明的保护范围。

[0022] 实施例 1

[0023] 在高精密石墨电极加工用硬质合金 (YG6) 复杂形状整体式铣刀表面沉积 CVD 金刚石 / 类金刚石涂层, 刀具直径 8mm, 刃长 40mm, 长度 100mm。采用以下步骤:

[0024] 第一步, 将硬质合金石墨铣刀的刀刃区域置于 Murakami 溶液中进行 30 分钟的超声清洗, 使基体表层的碳化钨颗粒碎裂, 导致表面粗化。Murakami 溶液的成分为氢氧化钾 (KOH)、铁氰化钾 ($K_3Fe(CN)_6$) 和水 (H_2O), 其质量配比为 1 : 1 : 10。随后, 取出刀具用水洗净后再置于 Caro 混合酸溶液中进行 1 分钟的刻蚀以去除其表层的钴元素。Caro 酸溶液的成分为浓硫酸 (H_2SO_4) 和双氧水 (H_2O_2), 其体积配比为 1 : 10。最后, 将经过预处理的硬质合金刀具浸泡在丙酮溶液中进行 5 分钟的超声清洗, 以去除刀具表面的酸碱参与物质以及气体杂质, 取出晾干后立即置于反应室中进行 CVD 金刚石薄膜的沉积。

[0025] 第二步, 将经过预处理的石墨铣刀放入热丝 CVD 装置的反应室进行沉积 CVD 金刚石薄膜的形核阶段。采用的沉积工艺参数为: 丙酮 / 氢气流量 85/200sccm, 硼碳原子比 3500 : 1ppm, 反应压力 17.5Torr, 偏流 3.5A, 沉积时间 0.5h。

[0026] 第三步, 经过半小时形核阶段后, 将反应气体压力提高至 40Torr, 偏流降低至 3.0A, 保持反应气体流量比及硼碳原子比不变, 实验证明该环境条件最适合金刚石晶粒的生长。经过 5 小时的充分生长, 可获得晶粒尺寸约为 $1 \sim 2 \mu m$ 的 MCD 薄膜, 这保证了涂层具有良好的膜基附着强度和耐磨性。

[0027] 第四步, 采用高碳源浓度 (将丙酮流量提高至 150sccm)、在反应气体中引入氩气 (流量为 150sccm)、降低反应压力至 15Torr 以及在热丝和刀具基体之间施加负偏压 (偏流值为 -1.5A) 等工艺, 使正离子形成定向流动, 轰击薄膜表面, 产生大量能够成为二次形核活性点的表面缺陷, 从而大幅提高二次成核密度, 达到细化薄膜表面的目的。实验结果证明, 经过半小时的负偏压离子轰击后, 能够有效降低金刚石薄膜的内应力, 并在 MCD 薄膜表面上生长处许多细小的金刚石晶粒, 明显改善了 MCD 薄膜的表面光滑性;

[0028] 第五步, 将沉积了 MCD 薄膜的刀具从 CVD 反应室中取出, 置于纯丙酮溶液, 超声波清洗 20 分钟, 清洗刀具表面可能残留的各类杂质, 待其完全干燥后放入 PVD 反应室装夹固定;

[0029] 第六步, 开启真空系统, 首先将反应室本底真空抽至 2×10^{-6} Torr。随后, 反应室充入 Ar 气, 调节气体流量, 将反应室真空度保持在 5×10^{-2} Torr, 运用正负脉冲离子电源对刀具表面进行离子轰击和电离提纯活化, 功率 30kW, 刀具偏压 -2000V, 持续 30 分钟, 以清除刀具表面残留杂质, 去除 CVD 金刚石涂层表面尖锐的晶粒棱角, 增加涂层平整度, 提高涂层表面活性, 达到降低涂层应力、增强层间附着强度的效果;

[0030] 第八步, 调节 Ar 气流量, 将反应室的真空度调至 5×10^{-3} Torr, 开启石墨离子源, 调节离子源 / 磁流至 60A, 刀具偏压设为 -1500V, 反应时间 150 分钟, 可在 MCD 薄膜表面获得厚度为 $2 \sim 3 \mu m$ 、表面光滑平整、具有良好的膜 - 基附着强度的 DLC 薄膜;

[0031] 第九步,随炉冷却 30 分钟后取出,即可制备获得 CVD 金刚石 / 类金刚石复合涂层石墨铣刀。

[0032] 采用上述方法可在具有复杂形状外表面的硬质合金石墨铣刀表面制备获得一层均匀连续的 CVD 金刚石 / 类金刚石复合涂层,刀具不同位置的涂层厚度约为 $6 \sim 8 \mu\text{m}$ 。在同等切削条件下,CVD 金刚石 / 类金刚石复合涂层铣刀的工作寿命可比硬质合金铣刀提高 $8 \sim 10$ 倍,在整个切削过程中涂层刀具表面无薄膜脱落现象,表现出良好的膜基附着强度。

[0033] 实施例 2

[0034] 在印刷电路板铣边用硬质合金 (YG6) PCB 铣刀表面沉积 CVD 金刚石 / 类金刚石涂层,刀具直径 6mm,刃长 35mm,长度 80mm。采取以下步骤:

[0035] 第一步,采用与实施例 1 中相同的工艺方法处理 PCB 铣刀的刀刃部分;

[0036] 第二步,将经过预处理后的 PCB 铣刀放入热丝 CVD 反应腔,先进行半小时形核 (丙酮 / 氢气流量 $70/220\text{sccm}$,硼碳原子比 $3200 : 1\text{ppm}$,反应压力 18Torr ,偏流 3.2A);随后将反应气体压力提高至 28Torr ,偏流降低至 3.0A ,进行 7 小时薄膜生长阶段,在铣刀表面沉积一层晶粒尺寸 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 的 MCD 薄膜;

[0037] 第三步,将丙酮流量提高至 130sccm ,引入流量为 100sccm 的氩气,降低反应压力至 12Torr ,在热丝和刀具基体之间施加 -1.5A 偏流,使正离子形成定向流动,轰击薄膜表面 0.5h ,产生大量能够成为二次形核活性点的表面缺陷,从而大幅提高二次成核密度,达到细化薄膜表面的目的;

[0038] 第四步,将沉积 MCD 涂层的刀具从热丝 CVD 反应腔中取出,置于纯丙酮溶液,超声波清洗 20 分钟,待其完全干燥后放入 PVD 反应室装夹固定;

[0039] 第五步,首先将反应室本底真空抽至 $2 \times 10^{-6}\text{Torr}$,随后引入 Ar 气,调节气体流量,将反应室真空度保持在 $4.5 \times 10^{-2}\text{Torr}$,运用正负脉冲离子电源对刀具表面进行离子轰击和电离提纯活化,功率 32kW ,刀具偏压 -2000V ,持续 30 分钟;

[0040] 第六步,调节 Ar 气流量,将反应室的真空度调至 $4.5 \times 10^{-3}\text{Torr}$,开启石墨离子源,调节离子源 / 磁流至 60A ,刀具偏压设为 -1500V ,反应时间 120 分钟,可在 MCD 薄膜表面获得厚度为 $2 \sim 3 \mu\text{m}$ 、表面光滑平整、具有良好的膜 - 基附着强度的 DLC 薄膜;

[0041] 第七步,随炉冷却 30 分钟后取出,即可制备获得具有优异膜 - 基附着强度及光滑表面质量的 CVD 金刚石 / 类金刚石复合涂层 PCB 铣刀。

[0042] 采用上述方法制备获得的 CVD 金刚石 / 类金刚石涂层 PCB 铣刀应用在印刷电路板的铣边加工中,可加工长度可比传统硬质合金 PCB 铣刀提高 5 倍左右,且加工表面质量好,无毛刺。铣边加工过程中,涂层刀具表面无薄膜脱落现象,表现出良好的膜基附着强度。

[0043] 实施例 3

[0044] 在碳纤维复合材料加工用硬质合金整体式单刃铣刀表面沉积 CVD 金刚石 / 类金刚石涂层,刀具直径 5mm,刃长 28mm,长度 76mm。采取以下步骤:

[0045] 第一步,采用与实施例 1 中相同的工艺方法处理单刃铣刀的刀刃部分;

[0046] 第二步,将经过预处理后的单刃铣刀放入热丝 CVD 反应腔,先进行半小时形核 (丙酮 / 氢气流量 $80/210\text{sccm}$,硼碳原子比 $3000 : 1\text{ppm}$,反应压力 18.5Torr ,偏流 3.0A);随后将反应气体压力提高至 35Torr ,偏流降低至 2.8A ,进行 8 小时薄膜生长阶段,在铣刀表面沉积一层晶粒尺寸 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 的 MCD 薄膜;

[0047] 第三步,在热丝和刀具基体之间施加负偏压,使正离子形成定向流动,轰击薄膜表面 0.5h,在反应腔内引入流量为 60sccm 的氩气,将丙酮流量提高至 120sccm,反应压力降至 10Torr,偏流值为 -1.5A;

[0048] 第四步,将沉积 MCD 涂层的单刃铣刀从热丝 CVD 反应室中取出,置于纯丙酮溶液,超声波清洗 20 分钟,待其完全干燥后放入 PVD 反应室装夹固定;

[0049] 第五步,首先将反应室本底真空抽至 2×10^{-6} Torr,随后引入 Ar 气,调节气体流量,将反应室真空度保持在 4×10^{-2} Torr,运用正负脉冲离子电源对单刃铣刀表面进行离子轰击和电离提纯活化,功率 35kW,刀具偏压 -2000V,持续 30 分钟;

[0050] 第六步,调节 Ar 气流量,将反应室的真空度调至 4×10^{-3} Torr,开启石墨离子源,调节离子源 / 磁流至 60A,刀具偏压设为 -1500V,反应时间 90 分钟,可在 MCD 薄膜表面获得厚度为 2 ~ 3 μ m、表面光滑平整、具有良好的膜 - 基附着强度的 DLC 薄膜;

[0051] 第七步,随炉冷却 30 分钟后取出,即可制备获得具有优异膜 - 基附着强度及光滑表面质量的碳纤维复合材料加工用 CVD 金刚石 / 类金刚石复合涂层单刃铣刀。

[0052] 采用上述方法制备的 CVD 金刚石 / 类金刚石复合涂层单刃铣刀在碳纤维复合材料的修边加工过程中,工作寿命可比传统硬质合金铣刀提高 5 ~ 8 倍左右,且加工表面无分层、撕裂等明显缺陷。加工过程中,铣刀表面的 CVD 金刚石 / 类金刚石复合涂层未发生脱落,表现出良好的膜基附着强度。