SUPERHARD MATERIAL ENGINEERING

Vol.36 Feb.,2024

钢铁表面制备金刚石薄膜研究进展

李 晓,陈 豪,陈成克,蒋梅燕,鲁少华,胡晓君

(浙江工业大学材料科学与工程学院,浙江 湖州 313299)

摘 要:在钢铁表面沉积金刚石薄膜可以提高其耐腐蚀性、生物相容性、硬度、耐磨性,延长使用寿命,由涂 覆有金刚石薄膜的钢铁制成的产品在机械和医疗器械行业中存在广阔的应用前景。然而,在钢铁表面直 接沉积金刚石薄膜存在铁(或钴、镍)催石墨化、应力大和易脱落的问题。针对这些问题,人们进行了 30 多 年的探索与研究,在工艺和过渡层方面积累了很多经验。文章综述了直接在钢铁表面沉积金刚石薄膜和 以过渡层在钢铁表面沉积金刚石薄膜的研究现状,并对未来的研究方向做了展望。

关键词:钢铁;金刚石薄膜;结合力;过渡层

文献标识码:A

中图分类号:TQ164

文章编号:1673-1433(2024)01-0050-05

Recent development of deposition of diamond film on steel

LI Xiao, CHEN Hao, CHEN Chengke, JIANG Meiyan, LU Shaohua, HU Xiaojun (Materials Science and Engineering, Zhejiang University of Technology, Huzhou 313299, China)

Abstract:Deposition of diamond film on steel can improve its corrosion resistance, biocompatibility, hardness and wear resistance, prolong its service life. And the product of the steel coated with diamond film has a wide potential application in mechanical and medical industry. However, directly depositing diamond film on the steel have problems such as catalytic graphitization by iron (or cobalt, nickel), large stress and easy delamination. The research for the problems has been conducted for more than 30 years and a lot of experience for process and interlayer has been obtaned. The paper reviews research status for direct depositon of diamond film on steel and the interlayer in the deposition of diamond film on the steel. In addition, the future research direction was prospected. **Keywords:**steel, diamond film, bonding force, interlayer

0 引言

金刚石硬度高、耐磨性好、耐腐蚀性和生物相容 性优异,是一种理想的硬质薄膜材料。在钢铁表面沉 积金刚石薄膜,可以提高其耐磨性、耐腐蚀性和生物 相溶性等性能,在机械产品、医疗器械等领域中存在 广阔的应用前景。然而,在钢铁表面直接沉积金刚石 薄膜存在如下问题:(1)钢中的 Fe 元素(或 Ni、Co)会 催化石墨相的形成,导致薄膜结合力低。(2)钢和金 刚石的热膨胀系数相差很大,在 CVD 降温过程薄膜 中产生巨大的热应力,金刚石膜容易脱落。(3)C 元 素在钢铁中的溶解度大,不容易使基底达到碳饱和而

收稿日期:2023-10-25

基金项目:国家自然科学基金重点项目(批准号 U1809210)、国家自然科学基金项目(批准号:52102052 和 52002351)、浙江省自然科学基金(LY18E020013 和 LGC21020001)以及浙江省重点研发计划(2018C04021)

作者简介:李晓(1981一),男,副教授,主要研究方向为不锈钢表面金刚石薄膜制备。E-mail:lixiaobruce@zjut.edu.cn

通讯作者:胡晓君(1974一),女,教授,主要研究方向为金刚石薄膜的光电性能与制备。E-mail:huxj@zjut.edu.cn

引文格式:李晓,陈豪,陈成克,等.钢铁表面制备金刚石薄膜研究进展[J].超硬材料工程,2024,36(1);50-54.

形成金刚石薄膜。针对上述问题,人们主要通过 CVD工艺改进和引入过渡层来解决。

1 钢铁表面沉积金刚石薄膜研究现状

1.1 直接在钢铁表面上沉积金刚石薄膜

尽管直接在钢铁表面沉积金刚石薄膜存在上述 问题,但由于工艺简单,人们还是在工艺方面进行了 很多探索,取得了一些成果。Gowri等^[1]采用三步工 艺直接在钢铁(DIN 1.3247)上沉积出了金刚石薄 膜。其工艺过程如下:首先,采用高衬底温度和高甲 烷含量,使钢铁表面快速达到金刚石形核的临界碳含 量。随后,取出样品,进行超声种晶。最后,在化学气 相沉积设备中进行金刚石薄膜沉积。该方法的关键 是要在钢铁表面快速形成碳化物过渡层,并在其表面 达到金刚石形核的临界碳浓度。由于采用该方法沉 积的金刚石薄膜下面存在碳化物层和石墨层,薄膜的 结合力不高。日本山口大学的 Shirashi 等^[2]在不锈 钢表面通过机械加工方法制备出孔洞阵列,再以化学 气相沉积方法在表面沉积金刚石薄膜,发现孔洞周围 和孔洞中间处可以直接沉积出质量较好的金刚石薄 膜。如图1所示,在孔洞之间的金刚石薄膜表面存在 刻面,金刚石拉曼峰尖锐,说明金刚石质量较高。笔 者认为能够直接在表面沉积出金刚石薄膜的原因是 不锈钢中的铬与气氛中的碳反应形成铬碳化合物层、 孔洞周围粗糙度大缓解了应力。由于受到机械加工 孔洞的影响,此方法应用受到限制。另外,日本的 Tsugawa 等^[3]采用表面波等离子体化学气相沉积设 备,在400℃条件下在不锈钢表面沉积出了金刚石薄 膜。由于沉积温度低,铁、镍元素催石墨化问题和热 膨胀系数差引起的热应力问题不严重。但低的沉积 温度也导致了金刚石膜沉积速率非常低(约8.5 nm/ h)和金刚石膜含量低,此方法还未能在实际生产中 获得应用。



图 1 在具有孔洞阵列的不锈钢表面沉积得到的金刚石薄膜 SEM 图(a,b,c)和拉曼图(d)^[2]

Fig. 1 SEM image(a,b,c) and Raman spectra(d) of diamond film deposited on the stainless steel with the pit pattern

上述直接在钢铁表面沉积金刚石薄膜的研究报 道,本质上要么是通过调节工艺参数或前处理使钢铁 表面形成一层过渡层来实现,要么是通过低温沉积来 实现,目前都不能在实际生产中获得应用。

1.2 采用过渡层在钢铁表面沉积金刚石薄膜

在钢铁表面引入一过渡层,一方面可以阻碍钢基体中的 Fe 往金刚石薄膜生长前沿扩散,阻碍气氛中

的碳往钢基体里扩散,有利于金刚石的生长;另一方面,如果引入的过渡层热膨胀系数在钢与金刚石之间时,可以缓解一定的应力,有利于制备具有良好结合力的金刚石薄膜。因此,人们研究了以各种过渡层在钢铁表面沉积金刚石薄膜。根据厚度不同,过渡层可以分为厚过渡层(>5 μm)和薄过渡层(<5 μm)两种。

1.2.1 厚过渡层

以色列的 Hoffman 等^[4]先采用电镀方法在钢铁 表面沉积 10~20 µm 厚的 Cr 层,再以 NH3 氮化表面 形成铬氮化合物,以此过渡层可以在钢铁表面获得结 合力优异的金刚石薄膜,其应力约 8.0 GPa。结合力 优异的原因是过渡层在以 CVD 沉积金刚石薄膜过程 中发生碳化形成了铬碳化物,该碳化物与金刚石、未 碳化完的氮化铬之间都存在良好的化学键结合。Silver 等^[5]采用过渡层 Ni(电镀 3.0~4.0 μm)/Cu(电 镀 32.0~36.0 µm) /Ti(0.5~2.5 µm) 在 M2 钢上 制备出了 130 μm 厚的金刚石薄膜。在压痕测试中, 薄膜在 200 N 载荷下出现裂纹,但无明显的脱落,说 明结合力良好。由于Cu层厚,塑性好,缓解了金刚石 薄膜中的残余应力,在M2钢上生长的金刚石薄膜的 残余应力降低至 3.0 GPa。中南大学的魏秋平等^[6-7]采 用热喷涂方法在钢铁表面先制备出厚度约为 200.0 µm 的 WC-Co 过渡层(由 400.0 µm 厚的高粗糙度 WC-Co 抛光后获得),再以热丝化学气相沉积方法在钢铁 表面沉积出了结合力较好的金刚石薄膜。通过拉曼 测试得金刚石峰位置在1336.4 cm⁻¹ 附近,即金刚 石薄膜的应力约为 2.5 GPa,应力低与过渡层厚有 关。华南理工大学的邱万奇等^[8]以电镀 Cr-金刚石复 合薄膜(厚度为5~10 µm)为过渡层,在钢铁表面制备 出了结合力良好的金刚石薄膜,薄膜应力为 2.3 GPa。 俄罗斯的 Rachenko 等^[9]以厚度为 15~45 µm 的 W 膜为 过渡层,控制基体温度 800 ℃,在 R18 # (17wt% W, 4wt% Cr)钢铁表面制备出了金刚石薄膜,在 600 N 的洛氏压痕下没有脱落,说明薄膜具有优异的结合 力,薄膜中的残余应力约为7.0 GPa。巴西的 Corat 等^[10]采用厚度为 18~30 μm 的 VC 过渡层(以热扩 散法制备获得)在 AISI O1 钢铁表面制备出了结合力 良好的金刚石薄膜。由于 VC 的热膨胀系数为 6× 10⁻⁶ K⁻¹,介于金刚石薄膜与钢铁之间,而且当过渡 层具有一定厚度,金刚石薄膜中的应力不高。如图 2 所示,随着 VC 过渡层厚度增加,金刚石的拉曼特征 峰位置减小,即薄膜中的压应力在减小,当 VC 过渡层 厚度为~20 µm 时,金刚石膜中的应力约为 2.3 GPa。

综上,采用厚过渡层可以在钢铁表面制备出结合 力良好的金刚石薄膜,并且由于厚过渡层对应力的缓 解作用,制备的金刚石薄膜通常表现出较低的应力。 1.2.2 薄过渡层

Chen 等^[11]以磁控溅射或电子束蒸发沉积厚度 为 100 nm 的 Si 膜为过渡层,再采用热丝化学气相沉 积方法,控制加热器温度为 450 ℃和 550 ℃、气氛中 加入少量氧气和沉积时间为 24 h 的条件下,在 304 不



thickness of VC coating 锈钢表面制备出了连续金刚石薄膜,但金刚石膜不致 密。Silva 等^[12]分别以 Cr (0.8 µm)和 Ti (1.0 µm)在 冷作工具钢 VANADIS 10 钢表面沉积出了金刚石薄 膜,但沉积得到的金刚石薄膜表面存在裂纹、孔洞。 Fan 等^[13]以 2.0 µm 的 Ti 膜为过渡层,控制基片温度 在约为600℃条件下,在高速钢 MG50 表面沉积出了 金刚石薄膜,但结合力不高。Li 等^[14]研究了多种与 Al 相关的薄过渡层,研究发现在 304 不锈钢表面以 磁控溅射方法沉积 Al (30 nm)/Ti 或 Cr (20 nm)过 渡层,采用微波 CVD 沉积金刚石薄膜,由于过渡层太 薄不能缓解热应力,金刚石薄膜在降温过程中脱 落^[15]。以 CrN (0.4 µm)/Al (0.05 µm)薄膜为过渡 层,以化学气相沉积方法在 316 不锈钢表面沉积出连 续金刚石薄膜,在金刚石薄膜内存在一定的压应力, 导致金刚石峰偏移至1 340.0 cm⁻¹ 附近^[16],即薄膜 应力达到 4.5 GPa。以 Al (6 h)/AlN (3 h)薄膜为 过渡层在 316 不锈钢表面沉积出连续致密金刚石薄 膜,但薄膜在1500N下发生脱落,说明结合力不足。 当以 Al (30 nm)/Ti 或 W (20 nm)为过渡层时,由于 Al 进入钢铁基体中阻碍 Fe 往外扩散,W 碳化形成 WC,与金刚石膜形成良好的结合,可以在不锈钢表面 上沉积出结合力良好的金刚石薄膜[17]。他们认为, 在 Al 合金化的铁基合金表面或含 Al 过渡层表面沉积 金刚石薄膜,在基体/金刚石界面处形成了 10~15 nm 的非晶氧化铝层,该非晶层可以有效地阻挡C往里扩 散和 Fe 往外扩散,有利于获得高结合力的金刚石薄 膜。Ye 等^[18]采用 150~200 nm 厚的 Mo-W 梯度层薄 膜为过渡层,采用微波 CVD 在高速钢 M42 表面沉积出 了厚度为 300 nm 的连续致密纳米金刚石薄膜,薄膜在 划痕测试中得到的结合力仅为 11.4 N (测试条件:划 针尖端为直径 5 mm 的 WC 球,加载速率 100 N/min, 移动速率 10 mm/min)。

针对钢铁表面难以生长高结合力金刚石薄膜的

问题,笔者研发了 Al/AlSiN、Cr/AlSiN、Cr/Cr-Al-N 和 Cr/Cr-Si-N 等三元氮化物过渡层^[19-22]。在这些过 渡层上均可沉积出结合力良好(在 150 kgf 洛氏压头 作用下,压痕周围无脱落)的金刚石薄膜,金刚石薄膜 的残余应力在 8.0~9.5 GPa 之间。其中,Cr/Cr-Al-N和 Cr/Cr-Si-N 过渡层制备的金刚石薄膜结合力相 对优异,可以通过调整过渡层成分获得不同质量的金 刚石薄膜。通过增加 Cr-Al-N 中的 Al 含量,可以提 高金刚石的形核率和质量,控制过渡层的碳化程度, 获得不同力学性能的金刚石薄膜^[22]。如图 3 所示,



Fig. 3 Diamond film deposited on stainless steel using Cr/CrAlN interlayer with different Al content

随着 Cr-Al-N 层中 Al 含量增加,过渡层表面形成更 多的 Al₂O₃,在 CVD 沉积金刚石薄膜过程中,表面更 快地达到碳过饱和,形成的碳化物量减少,当 Al 含量 达到一定值后,因碳化物含量下降到一定程度,金刚 石薄膜的结合力明显变差。此外,随着 Cr-Al-N 层中 Al 含量的增加,由于过渡层的硬度增加和薄膜中金 刚石含量的轻微增加,样品的硬度增加。

在以 Cr/Cr-Si-N 为过渡层制备金刚石薄膜时, 通过控制 Cr-Si-N 中的 Si、N 含量可以调控过渡层的 物相组成,影响金刚石的形核和生长获得不同厚度和 质量的金刚石薄膜。当 Si 含量增加时, Cr-Si-N 层中 非晶 Si₃N₄含量增加,过渡层碳化程度减少,薄膜的 结合力变差^[21]。当 N₂/Ar 比例增加时,Cr-Si-N 层 中先后出现 CrN,、(Cr,Si),N和 (Cr,Si)N相,金刚 石薄膜的厚度发生变化,当 N₂/Ar 大于 125%时,因 靶中毒效应过渡层薄膜变薄,Fe原子扩散到金刚石 生长前沿,导致制备的金刚石薄膜脱落^[21]。另外,笔 者采用划痕仪对钢铁表面沉积的金刚石薄膜在划痕 条件下的结合力进行了检测,发现只有~2.4 N,说明 薄膜在划痕条件下结合力不高,这影响了其在有相对 运动条件下的应用。分析其原因,发现与金刚石/碳 化物界面下面形成的孔洞有关,因为孔洞会导致应力 集中,薄膜在划痕测试时容易脱落。笔者提出采用预 碳化工艺(即在沉积金刚石薄膜之前先对过渡层进行 碳化),通过调控碳化物的生长来解决此问题。如图 4 所示,当预碳化时间为5 min 时,过渡层表面形成了



Fig. 4 Schematic of the evolution of carbide's microstructure for the samples with different precarbonization time

球形的 Cr₇C₃,再取出样品,种晶,以 HFCVD 沉积金 刚石薄膜,可以形成无孔隙的碳化物,且金刚石/碳化 物界面存在一定的嵌入,薄膜划痕条件下结合力增加 到(26.6±1.0) N^[23]。最近,笔者通过第一性原理 计算了 Ti 掺杂 WC/金刚石界面的影响,发现 Ti 原 子增强了界面的电子转移,能显著提高界面强度,预计 WC(Ti 掺杂)薄膜是一种很有潜力的薄过渡层^[24]。

综上所述,由于薄过渡层难以有效地缓解薄膜中 的应力,以薄过渡层在钢铁表面生长高结合力(特别 是划痕条件下)金刚石薄膜仍然十分具有挑战性。虽 然,目前划痕条件下结合力已经达到 20 N 的水平,但 与产品需求之间还存在一定的差距,需要进一步提高 划痕条件下的结合力。

2 总结与展望

由于厚过渡层可以有效地阻碍 CVD 沉积过程 中,钢中的 Fe 向外扩散和气氛中的 C 向内扩散,并且 具有良好的缓解应力的效果,人们已经可以在钢铁表 面沉积出结合力优异的金刚石薄膜。但以厚过渡层 在钢铁表面沉积的金刚石薄膜存在因涂层过厚导致 零件尺寸变化过大的问题,不适合在精密零部件上应 用。为了在精密零部件上应用金刚石薄膜,必须采用 薄过渡层,而以薄过渡层在钢铁表面沉积的金刚石薄 膜还存在残余应力大、划痕条件下结合力不高的问 题,仍然需要深入研究。

参考文献:

- Gowri M, Li H, Schermer J J. Direct deposition of diamond films on steel using a three-step process [J]. Diamond and Related Materials, 2006, 15(4-8): 498-501.
- [2] Ryoya S, Hiromichi T, Xia Z. A new diamond chemical vapor deposition method on steel surface [J]. 日本エネルギー学会誌, 2022, 101(8): 147-151.
- [3] Tsugawa K, Kawaki S, Ishihara M, et al. Direct coating of nanocrystalline diamond on steel [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2012.51(9Issuel): 90122.
- [4] Chandran M, Hoffman A. Diamond film deposition on WC -Co and steel substrates with a CrN interlayer for tribological applications [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2016, 49 (21): 213002.
- [5] Silva F, Fernandes A, Costa P, et al. A new interlayer approach for CVD diamond coating of steel substrates [J]. Diamond and Related Materials, 2004, 13(4): 828-833.
- [6] Yang T M, Wei Q P, Qi Y, et al. Microstructure evolution of thermal spray WC - Co interlayer during hot filament chemical vapor deposition of diamond thin films [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 639: 659-668.
- [7] Wei Q P, Yu Z M, Ashfold M, et al. Fretting wear and electrochemical corrosion of well-adhered CVD diamond films deposited on steel substrates with a WC-Co interlayer [J]. Diamond

and Related Materials, 2010, 19(10): 1144-1152.

- [8] 吴强.钢基镶嵌结构金刚石薄膜的制备与性能研究 [D]. 广州: 华南理工大学,2013.
- [9] Ralchenko V G, Smolin A A, Pereverzev V G, et al. Diamond deposition on steel with CVD tungsten intermediate layer [J]. Diamond and Related Materials, 1995, 4(5-6): 754-758.
- [10] Damm D D, Contin A, Gomes M C C B, et al. Adherent HF-CVD diamond on steels substrates using vanadium carbide intermediate layer [J]. Diamond and Related Materials, 2018, 89: 218-226.
- [11] Chen H, Nielsen M L, Gold C J, et al. Growth of diamond films on stainless steel [J]. Thin Solid Films, 1992,212(1/2): 169-172.
- [12] Silva F, Baptista A, Pereira E, et al. Microwave plasma chemical vapour deposition diamond nucleation on ferrous substrates with Ti and Cr interlayers [J]. Diamond and Related Materials, 2002, 11(9): 1617-1622.
- [13] Qi H F, A. Fernandes, J. Gracio. Diamond coating on steel with a titanium interlayer [J]. Diamond and Related Materials, 1998, 7(2/5): 603-606.
- Li X J, He L L, Li Y S, et al. TEM interfacial characterization of CVD diamond film grown on Al inter-layered steel substrate
 [J]. Diamond and Related Materials, 2014, 50: 103-109.
- [15] Glozman O, Hoffman A. Growth and adhesion enhancement of diamond films deposited on steel substrates by a Cr - N interlayer [J]. Israel Journal of Chemistry, 2013, 38(1-2): 75-84.
- Li Y S, Ye F, Corona J, et al. CVD deposition of nanocrystalline diamond coatings on implant alloy materials with CrN/Al interlayer
 [J]. Surface and Coatings Technology, 2018, 353: 364-369.
- [17] Li Y S, Y. Tang, Q. Yang. Ultrathin W-Al dual interlayer approach to depositing smooth and adherent nanocrystalline diamond films on stainless steel [J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2010,2(2):331-334.
- [18] Kundrát V, Zhang X L, Cooke K, et al. A novel Mo-W interlayer approach for CVD diamond deposition on steel [J]. AIP Advances, 2015, 5(4): 47130.
- [19] Li X, Li C X, Chen C K, et al. Adherent and smooth diamond film deposited on stainless steel by using AlSiN interlayers [J]. Applied Surface Science, 2019, 487: 464-472.
- [20] Li X, Wang C C, Chen C K, et al. Thickness-controllable diamond films deposited on stainless steel using a Cr/Cr-Si-N interlayer prepared at different N2/Ar flow ratios [J]. Applied Surface Science, 2020, 532, 147402.
- [21] Lyu F, Li X, Chen C K, et al. High adhesion diamond films deposited on stainless steel by using nanocomposite films with mosaic interface as an interlayer [J]. Applied Surface Science, 2020, 528: 146916.
- [22] Li X, Xia F, Wang C C, et al. Deposition of an adherent diamond film on stainless steel using Cr/CrAlN as an interlayer
 [J]. Surface and Coatings Technology, 2022, 449: 128960.
- [23] Li X, Chen H, Wang C C, et al. Improvement of adhesion under the scratching condition for diamond film on the steel by adding a precarbonization process [J]. Diamond and Related Materials, 2023, 136: 109927.
- [24] Li X, Qin X X, Lu S H, et al. Adhesion, bonding and tensile properties of Ti doped WC (001)/diamond(111) interface: A first-principles calculation [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2023, 111: 106075.