

分类号: TG174.4

密 级: 公开

学校代码: 10363

学 号: 2210120134



安徽工程大学

Anhui Polytechnic University

硕士学位论文

题 目 金刚石涂层刀具
批量制备工艺研究

论 文 作 者 刘恩智

校 内 导 师 疏 达 (教授)

校 外 导 师 王新昶 (副教授)

专业学位类别 机械

研究方向 (领域) 刀具涂层

论文提交日期: 2024 年 5 月 30 日

分类号: TN305.7

单 位 代 码: 10363

密 级: 公开

学 号: 2210120134

金刚石涂层刀具批量制备工艺研究

RESEARCH ON BATCH PREPARATION TECHNOLOGY OF DIAMOND COATED TOOL

学生姓名: 刘恩智

指导教师: 疏 达 (教授)

校外导师: 王新昶(副教授)

专 业: 机 械

研究方向: 刀具涂层

论文答辩日期: 2024 年 5 月 25 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：

刘恩智

日期：2024 年 5 月 30 日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名：

刘恩舜

指导教师签名：

陈达

日期：2024 年 5 月 30 日

日期：2024 年 5 月 30 日

金刚石涂层刀具批量制备工艺研究

摘 要

随着航天航空工业、大规模集成电路、半导体等先进制造业的高速发展，传统的硬质合金刀具在高速切削作业中面临磨损严重、红硬性不足等问题。针对脆性材料如陶瓷、石墨、高硅铝的加工，由于金刚石涂层的性能与天然金刚石相近显著地增强刀具的耐磨性，从而成为研究热点。然而，硬质合金和金刚石晶格失配且膨胀系数差异较大，导致金刚石涂层结合力不足，这限制了金刚石涂层刀具的进一步发展。此外，由于刀具形状相对复杂，导致布晶密度不均匀，增加了沉积金刚石薄膜的制备难度。为了解决这些难题，本文采用热丝化学气相沉积（Hot Filament Chemical Vapor Deposition，简称 HFCVD）法，研究了制备金刚石涂层工艺并探究了薄膜失效原因，主要研究内容如下：

（1）以 4 mm 铣刀为例，通过对比三种预处理工艺，发现静电自组装置植晶预处理工艺相比甲醇植晶和研磨植晶有效提高了布晶密度，进而增强了形核密度、减少了形核缺陷以及提高了金刚石涂层质量。并且这种预处理方法还能大批量应用于复杂形状刀具的布晶。首先用两步化学预处理去除表面 Co 元素。之后采用静电自组装置、甲醇溶液、研磨等预处理对刀具布晶。最后进行石墨切削实验，结果表明静电自组装置预处理工艺制备的刀具的后刀面磨损最小，进一步证明优异的预处理工艺提高了金刚石涂层的力学性能。

（2）选用了 0.24 mm 直径的微钻作为生长金刚石涂层的衬底。为了提高微钻的力学性能和导电性，制备掺硼杂金刚石(BDD)薄膜。为了不破坏底刀刃形并去除表面 Co 元素，优化了酸、碱处理工艺时间，并且去 Co 深度为 5 μm 。之后采用静电自组装置预处理对刀具布

晶。采用了丙酮作为碳源和 6000 ppm~10000 ppm 浓度的硼酸三甲酯作为掺硼的原料，制备 BDD 薄膜。在形核和生长阶段，分别对比研究了甲烷和丙酮作为碳源对金刚石薄膜质量的影响，结果表明甲烷作为碳源生长的金刚石薄膜粗糙度更低。

(3) 通过有限体积法，研究了金刚石薄膜在沉积过程的断裂失效的位置。首先，通过 FLUENT 软件模拟 HFCVD 设备的温度场。再将 4 mm 直径刀具的温度数据导入 Abaqus 软件。用 Abaqus 模拟了刀具降温瞬态过程，并通过对比模拟结果和实验数据验证了边界条件的准确性。最后计算了降温过程金刚石薄膜的热应力，结果表明热应力随温度和厚度的增加而增加。实验中刀具金刚石薄膜的掉膜位置和仿真结果一致，即热应力集中在底刃和周刃区域。

(4) 利用 FLUENT 仿真，研究了大批量制备刀具的温度场。探究了夹具、支撑块和屏蔽装置对 HFCVD 设备的影响，减少 16.6% 的能源消耗。通过优化热丝的排布和刀具摆放位置，最终在不同位置的刀具顶端生长出厚度均匀（约 4 μm ）的金刚石涂层。

关键词：金刚石涂层，预处理，热丝化学气相沉积法，热应力，温度

RESEARCH ON BATCH PREPARATION TECHNOLOGY OF DIAMOND COATED TOOL

ABSTRACT

With the rapid development of advanced manufacturing industries such as aerospace, large-scale integrated circuits, and semiconductors, traditional carbide alloy cutting tools are facing serious problems of wear and insufficient red hardness during high-speed cutting operations. In the processing of brittle materials like ceramics, graphite, and high-silicon aluminum, diamond coatings have become a research hotspot due to their properties similar to natural diamonds, which significantly enhance the wear resistance of cutting tools. However, mismatches in lattice structure and thermal expansion coefficients between carbide and diamond result in inadequate bonding strength for diamond coatings, thereby hampering the further advancement of diamond-coated cutting tools. Additionally, due to the relatively complex shape of the cutting tool, it results in uneven seeding, thus increasing the difficulty of fabricating diamond films.. To address these issues, this study employs the Hot Filament Chemical Vapor Deposition (HFCVD) method to investigate the process of diamond coating preparation and explore the causes of film failure. The main research contents are as follows:

(1) The milling cutter with a 4 mm diameter is as an illustrative instance. By comparing three pretreatment processes including electrostatic self-assembly seeding, methanol seeding and grinding seeding, the electrostatic self-assembly pretreatment effectively improved the nucleation density, and ultimately achieved a significant enhancement in

the quality of diamond coating. Furthermore, this pretreatment enables mass seeding on complex-shaped tools., a two-step chemical pretreatment is initially utilized to eliminate Co elements from the surface. After the initial removal of Co elements from the surface through a two-step chemical pretreatment, the electrostatic self-assembly, methanol solution, and grinding were employed as pretreatment process for seeding on the tool. This is further corroborated by graphite cutting experiments, the tool prepared by the electrostatic self-assembly pretreatment process showed the smallest flank wear, further proving that the excellent pretreatment process improved the mechanical properties of the diamond coating.

(2) A microdrill with 0.24 mm diameter is used as the substrate for diamond coating deposition. To enhance the mechanical properties and electrical conductivity of micro-drills, boron-doped diamond (BDD) films are prepared. The acid-alkali pretreatment process is optimized to keep the blade shape and remove Co elements, resulting in the depth of Co element removal for 5 μm . Subsequently, the electrostatic self-assembly device was used for pretreatment to deposit crystals on the tool. BDD films are prepared using acetone as the carbon source and trimethyl borate at concentrations ranging from 6000 ppm to 10000 ppm for doping. A comparative study of methane and acetone as carbon sources during nucleation and growth stages reveals that diamond films synthesized from methane with lower roughness.

(3) The finite volume method is used to investigate the location of fracture and failure in diamond films during the deposition process. First, FLUENT software is employed to simulate the temperature field of the HFCVD equipment. The temperature data of the cutting tool with a 4 mm diameter is imported into Abaqus software. Abaqus is used to simulate the transient cooling process of the tool, and the accuracy of the boundary conditions is verified by comparing the experimental data. Finally, the

thermal stress in the diamond film during the cooling process is calculated, revealing that the thermal stress increases with temperature and film thickness. The location of diamond film detachment on the cutting tool in the experiment aligns with the simulation results, indicating that thermal stress is concentrated in the bottom and peripheral of cutting edges.

(4) FLUENT simulations are utilized to investigate the temperature field during the mass production of coated cutting tools. The impact of fixtures, support blocks, and shielding devices on the HFCVD equipment is explored, resulting in a 16.6% reduction in energy consumption. By optimizing the arrangement of hot filaments and the placement of cutting tools, diamond coatings are successfully deposited on the tips of tools at different locations with uniform thickness (approximately 4 μm).

Liu Enzhi (Machinery)

Supervised by Prof. Da Shu

KEY WORDS: diamond coating, pretreatment, HFCVD, thermal stress, temperature

目录

摘 要.....	I
ABSTRACT	III
第 1 章 绪论.....	1
1.1 研究背景及意义.....	1
1.2 金刚石涂层特性.....	1
1.3 课题研究现状.....	2
1.3.1 刀具涂层研究现状.....	2
1.3.2 HFCVD 法金刚石涂层生长的预处理研究现状	4
1.3.3 金刚石涂层热应力研究现状.....	5
1.4 本课题研究的必要性.....	6
1.5 本文研究内容.....	6
第 2 章 金刚石涂层石墨铣刀的制备及应用.....	9
2.1 引言.....	9
2.2 立式铣刀（4 mm 直径）制备微米涂层	9
2.2.1 表征方法.....	9
2.2.2 去除表面 Co 元素	10
2.2.3 布晶预处理工艺.....	10
2.2.4 梯度温度下生长金刚石工艺.....	10
2.3 实验结果和分析.....	11
2.3.1 布晶工艺对形核的影响.....	11
2.3.2 布晶工艺对铣刀金刚石涂层生长的影响.....	13
2.3.3 金刚石涂层铣刀加工石墨应用.....	19
2.4 本章小结.....	21
第 3 章 金刚石涂层 PCB 微细刀具的制备及应用	22
3.1 引言.....	22
3.2 PCB 微细刀具（0.24 mm 直径）制备掺杂金刚石涂层.....	22
3.2.1 刀具表面预处理步骤.....	22

3.2.2 金刚石薄膜生长步骤.....	23
3.2.3 表征方法.....	24
3.3 实验结果与分析.....	24
3.3.1 预处理对刀形的影响.....	24
3.3.2 掺硼浓度对金刚石涂层的影响.....	25
3.3.3 热丝排布和碳源对刀刃形貌的影响.....	26
3.4 本章小结.....	30
第 4 章 金刚石涂层复杂形状刀具热应力分析.....	32
4.1 引言.....	32
4.2 计算方法.....	32
4.3 降温实验.....	34
4.4 热应力的计算.....	35
4.5 结果和讨论.....	37
4.5.1 热丝对温度场的影响.....	37
4.5.2 金刚石薄膜热应力分布.....	39
4.5.3 温度场和厚度对热应力的影响.....	41
4.6 本章小结.....	42
第 5 章 金刚石涂层刀具的批量制备工艺研究.....	44
5.1 引言.....	44
5.2 沉积实验.....	44
5.3 仿真模型建立和计算.....	45
5.4 仿真计算结果.....	46
5.4.1 优化热丝的排布.....	46
5.4.2 支撑块和夹具对温度场的影响.....	48
5.4.3 批量制备刀具金刚石薄膜应用.....	51
5.5 本章小结.....	53
第 6 章 结论和展望.....	54
6.1 本文的主要研究内容和结论.....	54
6.2 展望.....	55
攻读硕士学位期间发表学术论文、专利及参研项目.....	57

参考文献	58
致谢.....	65

第1章 绪论

1.1 研究背景及意义

化学气相沉积（Chemical Vapor Deposition，简称 CVD）是成熟的薄膜制备技术，最早可追溯到 19 世纪末。Nelson 开创了激光化学气相沉积，利用聚焦光束的 CO_2 激光器沉积碳膜，拓展了激光沉积技术领域^[1]。继 Nelson 之后，研究人员用几十瓦功率的激光合成了各种薄膜的沉积，包括非金属薄如 SiC 和 Si_3N_4 ，以及金属薄膜如 Fe , Ni , W 和 Mo 等^[2,3]。Deryagin 和 Fedoseev 等研究低压化学气相沉积（CVD）技术，制备高质量、高纯度的薄膜材料^[4,5]。目前化学气相沉积具有广泛的应用，例如半导体、光伏电池、光学元件以及刀具等^[6]。

热丝化学气相沉积（HFCVD）可以通过生长条件，如温度、压力和碳源等对金刚石薄膜晶粒的尺寸、结构和厚度进行精确控制^[7]。相比其他 CVD 沉积技术，HFCVD 技术成本更低、金刚石纯净度较高^[8]。然而，由于金刚石和硬质合金的晶格不匹配，以及金刚石和硬质合金之间的热膨胀系数的差异，使得 HFCVD 法在硬质合金上生长金刚石涂层具有一定的难度^[9]。最容易出现的问题之一是金刚石涂层和衬底之间的结合强度不足。结合力确保金刚石涂层牢固地附着在刀具表面，从而降低过度磨损或分层的风险。此外，在加工过程中优异的涂层结合力有利于稳定刀具的振动，从而提高工件表面质量。

在 HFCVD 法制备金刚石薄膜的过程中，温度是最重要的参数之一。较高的温度能够提高金刚石薄膜的生长速率。但是如果温度过高，金刚石薄膜的生长可能会过快，导致晶体石墨化。而温度过低，则可能使生长速率减缓，影响金刚石相的形成^[10]。此外，温度变化还会影响金刚石晶粒的形态，适当的温度有助于形成尺寸较大、取向相同的晶粒。同时，随着温度的变化，金刚石薄膜的残余应力也可能发生变化。例如温度升高，金刚石薄膜由压应力转变为拉应力，进而影响其机械性能和稳定性。因此在制备涂层过程中，需要精确控制衬底温度，以获得高质量、高性能的金刚石薄膜。

1.2 金刚石涂层特性

金刚石为面心立方（金刚石立方，可以看成是两套面心立方格子穿插而成）

结构（图 1-1）。这种网络结构使金刚石能在高温和高压环境下保持稳定。此外，金刚石还具有非常高的化学惰性，这意味着金刚石很少与其他物质发生化学反应。

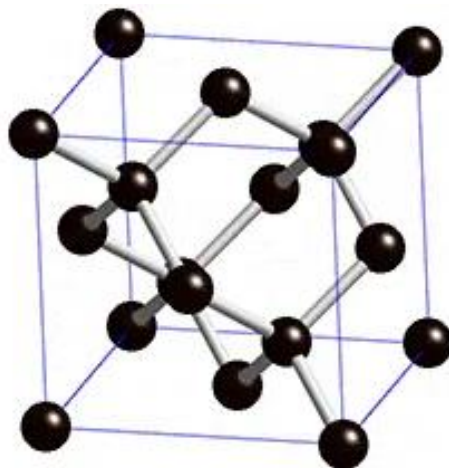


图 1-1 金刚石结构

如表 1-1 所示，CVD 金刚石具有卓越的物理特性，如极高的硬度、弹性模量和断裂强度。同时，金刚石在摩擦学领域表现优异，摩擦系数低意味着在加工时能够减少磨损和提高工件表面精度。金刚石涂层具有高热导率的特性，广泛的应用于电子元件、加工工具等，特别地对于高速切削加工尤为重要。金刚石涂层具有优异的光学性能可用于制造光学透镜、反射镜、光学窗口等元件^[11]。

不同方式生长的金刚质量有差异，如高压高温（HPHT）和化学气相沉积（CVD）。尽管选择的沉积工艺不同，但合成的金刚石涂层具有一定的共性，如高硬度、优异的耐磨性和低摩擦系数等。沉积参数的调整、衬底材料的选择以及后续处理工艺的等因素，都会对金刚石涂层的微观结构产生影响。研究合成方法的机理和参数可以更精准的控制金刚石涂层的结构和性能。在实际应用中，根据具体需求和条件选择合适的合成方法以及优化沉积工艺参数。

1.3 课题研究现状

1.3.1 刀具涂层研究现状

随着加工制造业的发展，汽车、航空等领域对加工刀具的性能要求越来越高^[12, 13]。在加工过程中，自动化机床、数控（CNC）加工中心和无人加工车间等减少刀具更换时间可以提高整体加工效率^[14]。改进的高速钢、硬质合金、及新型陶瓷刀具提高了刀具机械性能和切削寿命，但是当加工脆性、硬度高和容易塑性变形的难加工材料时，或者在高转速的条件下刀具的耐用度和切削加工效率仍然很

表 1-1 金刚石材料特性表

性能	数值	单位
硬度:	1.0×10^4	kg/mm^2
抗拉强度	>1.2	GPa
摩擦系数(水中)	约 0.001	无量纲
纵波声速	1.8×10^4	m/s
密度	3.52	g/cm^3
杨氏模量	1050	GPa
膨胀系数(室温)	1.1×10^{-6}	K^{-1}
室温热导率	2000	$\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$
德拜温度	2000	K
熔点	在高温下石墨化(真空: $1800 \sim 1900\text{ }^\circ\text{C}$)	
光学性能	从 227nm 直至微波完全透明, 除 $3 \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 的本征吸收峰 (12.6 cm^{-1})外, 无任何其他吸收峰	
抗热震性能	$>10^7$	W/m
损耗正切角 (145 GHz)	2.0×10^{-5}	无量纲
介电常数	5.7	无量纲
介电强度	1.0×10^7	V/m
电子迁移率	4500	$\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$
空穴迁移率	3800	$\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$
禁带宽度(室温)	5.47	eV
电阻率	$10^{13} \sim 10^{16}$	$\Omega \cdot \text{cm}$
化学稳定性	室温下不与任何酸碱介质(包括王水)发生反应	

低^[15, 16]。CVD 金刚石具有弹性模量高、导热性能好、良好的自润滑性和化学稳定性等优异性能^[17-19], 是难加工材料的理想的刀具涂层。

制备金刚石涂层刀具目前有多种工艺, 例如聚晶金刚石 (PCD) 刀具广泛应用于汽车、船舶、航天、电子、木制加工工业等领域, 常用于加工有色金属、非金属硬脆材料以及高精度加工^[20]。PCD 刀具的制作过程相对复杂, 材料要求也更为严格, 这使得其售价通常较高。而 CVD 金刚石刀具采用化学气相沉积法制

备,其纯度高,不含任何添加剂,这使得其硬度、热导率和耐磨性等性能可能优于含有结合剂的 PCD 刀具。由于 PCD 有钴元素,所以边缘的磨损速度更快。CVD 是纯金刚石涂层,其耐磨性较高。因此 PCD 刀具在某些特定材料的加工例如硬脆材料,切削寿命不如 CVD 金刚石刀具。立方氮化硼(CBN)涂层也可以作为加工工具涂层,相较于传统加工工具展现出优异的机械切削性能^[21]。与 CVD 金刚石涂层不同,CBN 涂层作为一种化合物,类似于类金刚石涂层(DLC),呈现出多相微晶材料的特性。而多晶立方氮化硼(PCBN)工具是由众多无序的小 CBN 晶体构成,展现出宏观无方向性,从而最大限度地减少了因分裂产生的负面影响,但其耐磨性不如 PCD 和 CVD 涂层刀具。CVD 金刚石涂层刀具的应用范围已由传统的车削加工向钻削、铣削加工以及其他高速切削应用扩展^[22]。尽管 CVD 技术具有显著优势,但它同样面临着一些挑战。例如,结合力不足的问题可能导致涂层在加工过程中过早剥落,影响刀具的稳定性和切削寿命。此外,涂层厚度的精确控制也是一项技术难题,厚度的不均匀可能导致应力集中,会对刀具切削性能产生显著影响^[23]。

导电金刚石涂层成为下一代电子设备、能源系统、传感器和电化学应用的前沿^[24]。在 CNC 数控机床加工过程中,刀具通常利用其导电性能完成对刀过程。但是纯净的金刚石是不具备导电性的。因此可以利用掺杂使金刚石表现出半导体的导电性能。掺杂可以提高金刚石的内在硬度,但是某些杂质的引入可能导致晶格缺陷或晶体结构的变化,从而影响膜基结合力。

近年来,对 CVD 金刚石刀具的需求不断增加,尤其是在数控机床领域。尽管金刚石工具技术发展迅速,但该行业仍面临挑战。由于金刚石涂层质量不稳定、以低品位产品为主以及大型企业数量有限等问题,无法满足国内外市场需求。此外,知识产权的缺乏和高端技术人员的短缺阻碍了行业的发展。国产金刚石涂层工具主要以产品模仿和复制为特征的低端市场,而高端市场仍以进口工具为主。因此提高产品品质至和发展国内金刚石工具行业至关重要。

1.3.2 HFCVD 法金刚石涂层生长的预处理研究现状

金刚石涂层常用的基体材料包括碳化钨、钢和钛等金属,以及碳化硅和氧化铝等陶瓷。在制备涂层之前,衬底要经过彻底清洁,以去除污染物和表面氧化物和提高涂层的结合力^[25]。常用的预处理方式有采用超声波清洗、溶剂脱脂、酸蚀

等实现衬底清洁。化学气相沉积（CVD）在硬质合金材料的制备金刚薄膜时，钴（Co）元素是有害的。在高温 CVD 金刚石生长过程中，钴元素会不断的扩散，气相的碳可以溶解到钴基体中。钴对石墨碳的形成具有催化活性，这导致金刚石薄膜纯净度下降^[26]。衬底和金刚石涂层的热膨胀系数的差异会导致结合力不足，从而导致分层等问题^[27]。而预处理是提高结合力最有效的办法之一。

常用的预处理有表面纹理技术（如激光图案化或微加工），可用于形成特性的表面结构，以提高衬底和金刚石涂层之间的附着力和机械互锁性。在低温生长在金刚石沉积之前，也可以将中间层沉积到衬底表面。这些中间层充当过渡层，可减轻衬底和金刚石之间热膨胀系数和晶格结构的不匹配，从而降低降温过程中分层或开裂的可能性。常见的促进附着力的中间层包括难熔金属，如钛、钽或铬，可以让衬底和金刚石形成牢固的化学键。此外，调控 CVD 生长参数，包括温度、压力和气体成分，可以帮助优化金刚石生长，减少石墨化或碳化物形成。通过后处理，如退火也可以提高钴基板上金刚石膜的质量和附着力^[28]。有研究表明，将金刚烷溶解在己烷中进行超声预处理，可以提高成核密度到 $6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ，但是仅限于低温工艺^[29]。另外，偏压已被证明可以有效地促进成核，但它可能导致二次成核和生长过快，不适用于在复杂形状表面生长金刚石涂层。

静电自组装置植晶技术已广泛应用于纳米技术、电子学和生物医学工程等领域^[30-32]。静电自组装置植晶是利用正负电荷相互吸引增加种子密度。并利用纳米金刚石种子内部的静电相互作用来防止团簇形成，从而保证了金刚石种子的均匀性。种子粒子主要由含有碳元素（如纳米金刚石）以及其他类型的材料组成，在形核过程中当作形核位点促进金刚石膜生长。静电自组装置植晶通过调节溶液的带电粒子电位，能够实现高成核密度高达 $3.8 \pm 0.4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 。该方法显著改善了平面金刚石膜的附着力、耐磨性、寿命和表面质量，然而在复杂形状刀具涂层应用较少。

1.3.3 金刚石涂层热应力研究现状

薄膜热应力的产生主要在于金刚石沉积后的降温阶段，当温度发生快速变化时，材料受到热膨胀的影响且没有足够的时间发生形变从而导致残余热应力^[33]。由于材料的膨胀系数的差异，在异质外延上直接生长金刚石难以避免残余应力。物理气相沉积（PVD）、化学气相沉积（HFCVD）、分子束外延（MBE）和等

离子体增强化学气相沉积（PECVD）在沉积薄膜的时候都可能导致温度的波动^[34-37]。残余热应力的大小和分布对金刚石薄膜的机械、导电和光学性能有显著影响，例如会导致涂层开裂、分层^[38]。因此，了解和控制残余热应力是获得高质量金刚石膜的关键因素。

HFCVD 温度场的分布对热应力的产生有重要的影响。由于基体温度的分布不均匀，导致金刚石薄膜厚度也不均匀且容易应力集中^[39]。温度升高导致应力更大和膨胀变形更加剧烈，当超过材料的最大应力极限时，材料会出现裂纹和失效。温度场的分布和热丝的排布紧密相关。衬底及其周围温度随着与热丝产生的中心温度的距离而衰减，因此在衬底和薄膜中会产生温度热梯度^[40, 41]。约束或支撑材料的方式也会影响热应力^[42]。当金刚石薄膜与另一种材料粘合或固定在某些点时，通过阻止自由膨胀或收缩产生热应力，这对于复杂形状衬底的涂层影响更大。

为了提高金刚石涂层和衬底的结合力和力学性能，目前已有采用多种技术来消除残余热应力的影响。例如，调整沉积参数改变热应力的位置和大小；退火和喷丸等后处理等技术分别减小沉积薄膜中的应力和将薄膜的拉应力转变成压应力；或使用具有匹配热性能的缓冲层，优化衬底材料以更好地匹配金刚石薄膜的热膨胀系数^[43, 44]。

1.4 本课题研究的必要性

HFCVD（化学气相沉积）制备的金刚石因其优异的硬度、耐磨性和热导率而被广泛应用于刀具。尽管金刚石涂层刀具具有优异的力学性能，在加工过程中仍然会出现结合力不足、磨损严重等问题。此外，HFCVD 技术制备金刚石涂层的成本相对较高，尤其是用于专门的加工刀具和非批量生产。因此提高金刚石涂层质量和批量化制备工艺研究至关重要。

除了生长工艺的优化，计算模拟方法也在金刚石涂层刀具的研究中发挥着重要作用。有限元分析（FEA）和计算流体动力学（CFD）模拟等计算方法能够精确模拟沉积室内的温度场、气流动力学、传热机制等关键变量。通过精确预测沉积过程中的温度场和热应力，可以优化沉积工艺参数和提高涂层质量。

1.5 本文研究内容

本文研究了热丝化学气相沉积法（HFCVD）在制备刀具金刚石涂层中的应用。针对复杂形状刀具如典型的 4 mm 直径铣刀和 0.24 mm 直径的微钻，研究了

预处理、碳源、掺杂对金刚石的质量的影响。并通过仿真模拟探究了瞬态热应力的变化和金刚石刀具的生长温度。为了批量制造刀具的金刚石涂层，采用 FLUENT 软件对 HFCVD 设备的刀具的温度场仿真。通过优化设备材料和结构，最终生长出厚度均匀的金​​刚石涂层。

本文研究内容的逻辑结构如图 1-2 所示，此外本文每个章节的主要内容如下：

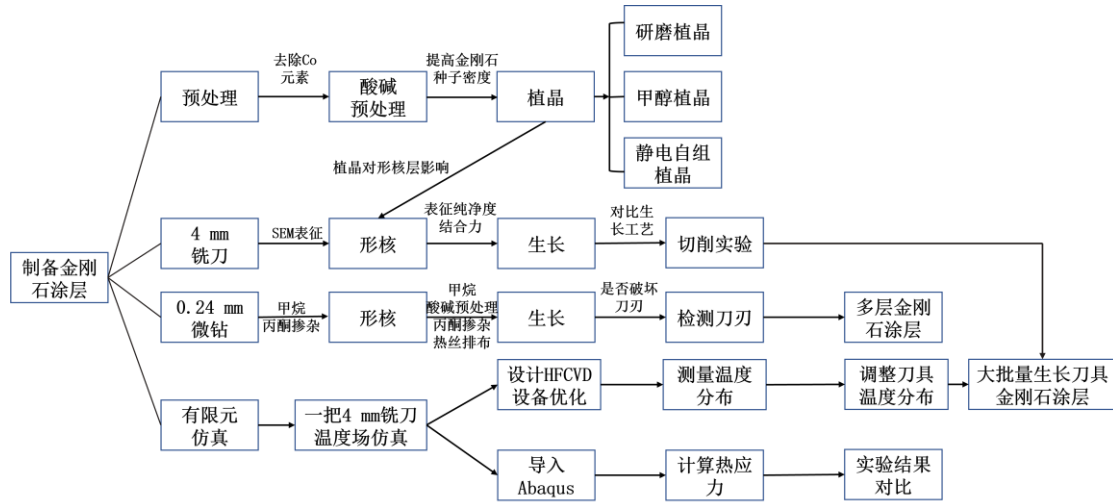


图 1-2 论文框架流程

第二章采用静电自组装置植晶工艺对硬质合金铣刀进行预处理，同时采用另外两种布晶方法（甲醇植晶和研磨植晶）作为对照组。预处理后，在成核压力为 1.6 kPa、生长压力为 3.3 kPa、碳浓度分别为 5.7 %和 4.5 %、基体温度梯度为 860 °C~920 °C 生长金刚石涂层。研究了金刚石涂层在刀具刀刃和槽上的金刚石薄膜质量，最后进行切削加工得到最适合金刚石生长的工艺参数。

第三章研究了酸碱预处理对去除钴和对 0.24 mm 直径刀刃刃形的影响。去 Co 之后，继续采用了第二章的静电自组装置植晶预处理技术。首先优化 HFCVD 设备的热丝排布。之后采用丙酮和硼酸三甲酯制备掺杂金刚石（BDD）涂层。探究了不同 C/H 对底刃刃形和表面粗糙度的影响。最后对比甲烷作为碳源对金刚石薄膜表面质量的影响，并采用了多层金刚石薄膜的生长方法，实现了掺硼金刚石涂层的制备。

第四章使用分析建模、数值分析，研究了与 CVD 金刚石薄膜降温过程热应力的变化。首先，模拟了 HFCVD 设备沉积金刚石薄膜的温度。在此之后，提出了一个有限元模型（FEM）4 mm 的立式铣刀分析模型。该模型计算了金刚石薄

膜降温过程的残余热应力，并研究了几何形状、材料和温度变化的影响。结合实验中金刚石薄膜脱落的位置分析热应，探究沉积温度场对残余热应力的影响。

在第五章中，根据第四章的对小尺度模型仿真和优化的讨论，设计了 HFCVD 设备中批量生长金刚石涂层的模型。按照现有实验装置结构进行 1:1 建模，并运用 Fluent 软件计算了 HFCVD 设备温度场的温度分布场。分析热丝的高度、间距、直径以及支撑块和夹具等参数对刀具温度场分布的影响。仿真结果表明，优化后的设备实现了大批量金刚石涂层刀具温度场均匀分布。最后在刀具上生长出厚度均匀约 4 μm 的金刚石涂层。

第2章 金刚石涂层石墨铣刀的制备及应用

2.1 引言

石墨是一种用途广泛的材料，可应用于各种领域，如半导体技术、太阳能电池、热弯曲模具和场发射材料等^[45-48]。然而，石墨是一种多层脆性材料，在铣削过程中会产生碎屑。这些碎屑很容易附着在铣刀上，导致传统硬质合金铣刀的严重磨损。涂层已被证明有利于提高刀具的耐磨性，从而延长其切削寿命。在所有的涂层类型中，HFCVD（热丝化学气相沉积）金刚石薄膜受到了广泛的关注。金刚石膜涂层的刀具切削寿命超过 DLC（类金刚石碳）和 TiAlN 膜^[49]。根据金刚石膜的晶粒大小可分为不同的类型，MCD（微米金刚石）和 NCD（纳米晶金刚石）是应用最广泛的涂层。与 NCD 相比，MCD 涂层提供了更高的衬底表面附着力，从而确保了加工零件的更高表面质量。尽管 MCD 薄膜具有良好的性能，但其内应力、高表面粗糙度和厚度均匀性不足，阻碍了 MCD 薄膜在各种应用中的潜力。有报道指出，可以通过中间层沉、掺杂和退火处理来提高金刚石薄膜的力学性能^[50, 51]。但是预处理是提高涂层结合力最直接和最有效的方法之一。

硬质合金具有优异的耐磨性和断裂韧性^[52]。由于表面的 Co 元素催化石墨和其他非金刚石碳相的形成，阻碍了金刚石膜的生长。WC-Co 刀具的预处理包含一个两步化学过程，可以减轻钴表面对金刚石成核和生长的影响。ICP（感应耦合等离子体）蚀刻和机械研磨，它们提供可控的表面损伤，并为金刚石成核创造活性位。然而，在铣刀等复杂基底上实现均匀蚀刻仍然具有挑战性。传统的机械研磨可以适应形貌复杂的衬底。但其不均匀的磨损力会导致布晶密度不均匀和破坏表面形貌。而静电自组装置植晶预处理技术可以提高布晶密度，该工艺不会影响衬底表面质量且切适用于复杂形状衬底。

2.2 立式铣刀（4 mm 直径）制备微米涂层

2.2.1 表征方法

采用纳米级 zeta 电位分析仪（Litesizer 500）对离心沉淀后的胶体稳定性进行表征。采用固体表面 Zeta 电位分析仪（Anton paar surpass 3）分析了衬底的 Zeta 电位，并用 x 射线衍射仪（XRD, D8 ADVANCE Da Vinci）表征了金刚石薄膜中的晶体取向。利用色散共聚焦拉曼光谱（SenterraR200-L）分析了金刚石薄膜的

相组成，激光激发波长为 633 nm。利用扫描电镜（SEM, Sirion200）表征了金刚石膜的密度分布、成核状态、涂层厚度和晶粒尺寸。工件尺寸为 100x150x60 mm³ 的石墨块。在数控加工中心机床（VMC1280）上进行切削实验，切削速度为 188 m/s，进给速度为 3000 mm/min，切削深度为 3 mm。最后，用光学显微镜（ZQ-601）测量涂层刀具的磨损程度。

2.2.2 去除表面 Co 元素

在预处理之前先用丙酮清洗样品以去除污染物。为了去除表面的 Co 元素采用两步化学处理，将衬底放入 Murakami 试剂(K3[Fe(CN)]: KOH: H2O = 1:1:10) 30 分钟腐蚀硬质合金暴露 Co 粘合剂，随后，用混合酸溶液（HCl: H2O2 = 3:7）腐蚀两分钟除去钴元素。

2.2.3 布晶预处理工艺

A 组将刀具浸泡在含有甲醇和 0.3 g，30 nm 直径金刚石粉的悬浮液中超声 1 小时。B 组用金刚石抛光膏研磨刀具。C 组将 30 nm 的金刚石微粉和去离子水混合（质量分数 0.3%），加入 TMAEMC 溶液（2-(methacryloyloxy) ethyl trimethylammonium chlorid，浓度 5×10^{-6} mol/L）并调节 PH 配置成胶体溶液，最后将 4 mm 的刀具放在溶液中超声一小时。根据 C 组预处理步骤，可以对铣刀大批量预处理。

2.2.4 梯度温度下生长金刚石工艺

沉积参数如表所示。在沉积过程中，铣刀的温度通过 k 型热电偶温度采集模块（RS485MODBUS-RTU）进行监测。调节热丝的功率，以达到所需的金刚石膜沉积温度梯度范围为 770 °C 至 920 °C，每组之间的温差为 30 °C。热丝排布和样品位置如图 2-1 所示。

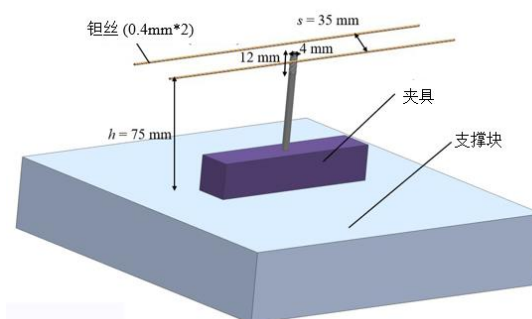


图 2-1 HFCVD 装置内部布局示意图

表 2-1 金刚石薄膜的沉积参数

沉积参数	值
钼丝之间的距离 s	35 mm
钼丝到支撑块的高度 h	75 mm
形核阶段甲烷和氢气的比值	18/300
生长阶段甲烷和氢气的比	14/300
形核阶段沉积压力	1.6 kPa
生长阶段沉积压力	3.3 kPa
形核时间	0.5 h
生长时间	4.5 h

2.3 实验结果和分析

2.3.1 布晶工艺对形核的影响

图 2-2 (a~h) 为 ND (纳米金刚石) 种子覆盖 WC 表面的 SEM 图。A 组的 ND 密度相对较低。在 A 组中, 由于种子相互聚集的影响^[30, 53], 不能很好地吸附在底物上, 因此 ND 密度较低。如图 2-2 (b) 所示 B 组研磨增加了表面粗糙度并为金刚石形核阶段增加了形核位点。此外, 研磨过程中使用的研磨膏中含有金刚石颗粒, 这些颗粒会在基体表面留下少量金刚石粒子。对于 C 组, 静电自组装置植晶液增加了胶体的电位和稳定性。如图 2-3 (c~h) 所示通过静电自组装置布晶工艺在 pH=4 的条件下金刚石种子的密度最大。这是因为吸附在纳米金刚石颗粒表面的带正电的胺基团作为锚点, 可以通过静电吸附到带负电的衬底^[54, 55]。如图 2-3 所示, 随着 pH 值的降低, 静电自组装置植晶液中 zeta 电位的绝对值逐渐减小。如图 2-3 (e) 所示在低于 20 mV 时胶体变得不稳定导致种子密度下降。随着 pH 的增加, 碱性不利于钻石种子覆盖, 因为羟基的增加会影响带正电的胺基与底物之间的键合。

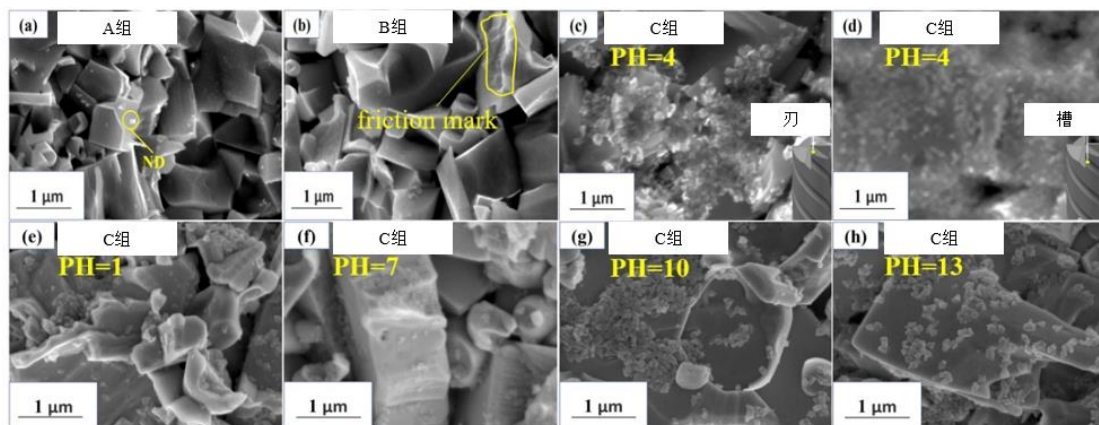


图 2-2 布晶 SEM 图: (a) A 组铣刀; (b) B 组铣刀槽; (c)和(d)分别为铣刀槽和铣刀刃, PH 为 4; (e~h) C 组, PH 分别为 1, 7, 10 和 13

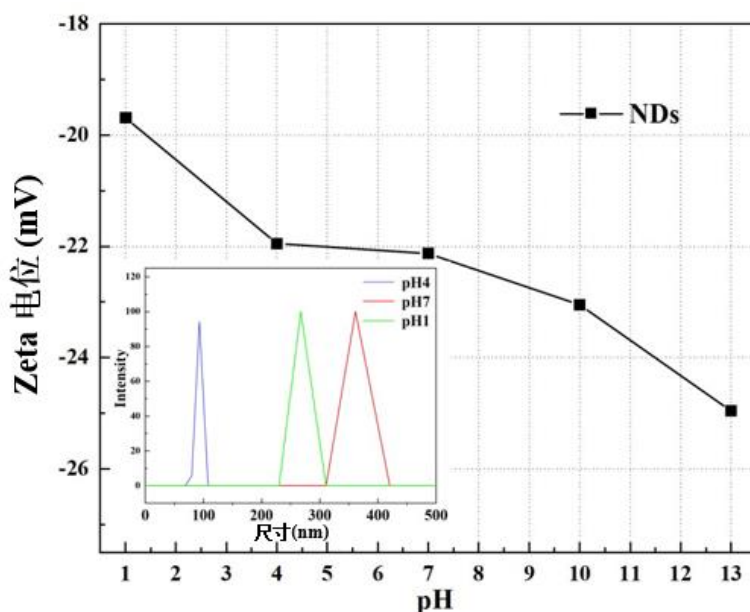


图 2-3 Zeta 在不同 pH 溶液中 Zeta 电位与 NDs 尺寸

在图 2-4 (a 和 b) 中, 在 A 组和 B 组样品中观察到金刚石成核后存在微腔, 这些微腔在金刚石生长过程中会产生不利影响^[56]。微腔的形成与衬底表面的布晶密度较低密切相关。与 WC 颗粒相比, 金刚石种子在衬底表面为金刚石成核提供了更有利的位置。因此, 分散且不均匀的金金刚石种子导致形核生长速度不均匀而出现微腔。这些微腔可能在金刚石生长过程中被保留, 因此金刚石涂层的附着力会变差。此外, 被困在微腔内的气体自由基容易导致石墨或无定形碳等非金刚石相的形成^[57]。理想情况下如图 2-4 (c 和 f) 所示, 通过静电自组装置植晶工艺使样品表面不存在微腔。因此, ND 种子密度大、分布均匀, 有利于形成不间断、均匀的形核层。

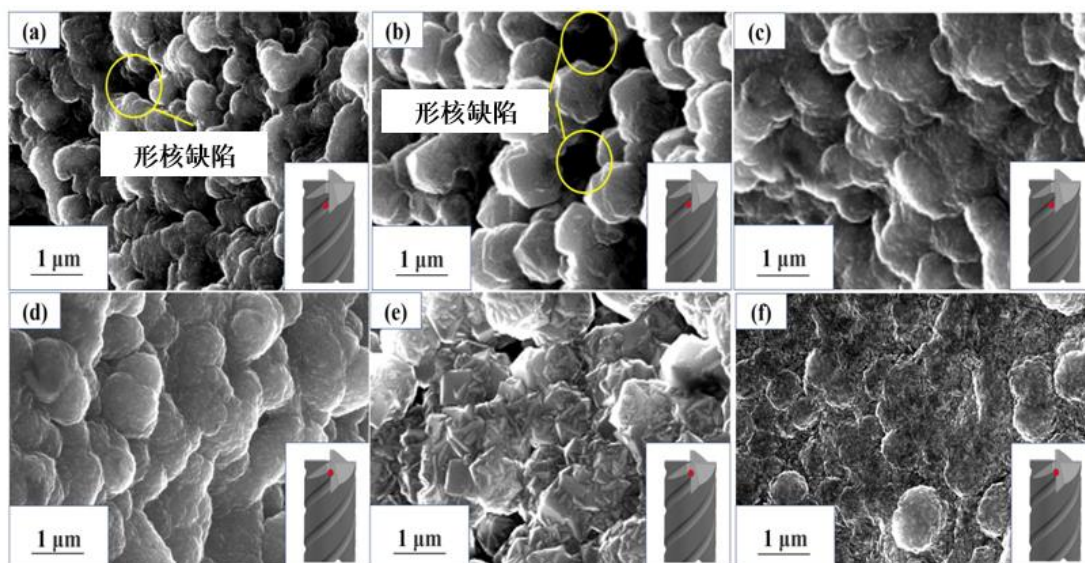


图 2-4 三种工艺不同位置的形核：

(a) A 组槽；(b) B 组槽；(c) C 组槽；(d) A 组刃；(e) B 组刃；(f) C 组刃

2.3.2 布晶工艺对铣刀金刚石涂层生长的影响

如图 2-5 所示。铣刀表面在 770 °C 温度条件下，A 组和 B 组样品的金刚石颗粒呈典型的花椰菜形状，而 C 组样品的金刚石颗粒呈球状花椰菜形状。球形花椰菜结构不倾向于沿<100>或<111>方向生长，这是由于 C 组中没有形核缺陷。A 组在 860 °C 和 890 °C 的温度下刀刃表面的晶粒以八面体金刚石为主，铣刀槽表面的晶粒以花椰菜形金刚石为主。在不同温度下，C 组样品在槽和的刀刃涂层呈现相同的金刚石形貌。金刚石晶粒形状是由 $\alpha = \sqrt{3} \frac{v_{100}}{v_{111}}$ 决定的，其中 v_{111} 和 v_{100} 分别表示金刚石晶粒在<111>和<100>方向上的生长速率。随着温度的升高 α 值也随之升高，导致金刚石晶粒以八面体结构为主。在 B 组样品表面观察到数量少量的<100>取向金刚石晶粒，这表明粗糙的表面影响了晶粒的生长方向。B 组出现<100>方向的金刚石，说明粗糙度会影响晶粒的取向。特别地，<100>方向的金刚石增加膜与基体之间的残余应力。此外，金刚石薄膜生长的择优取向晶粒取向是<111>方向，这意味着表面能较低和结构更稳定^[58]。

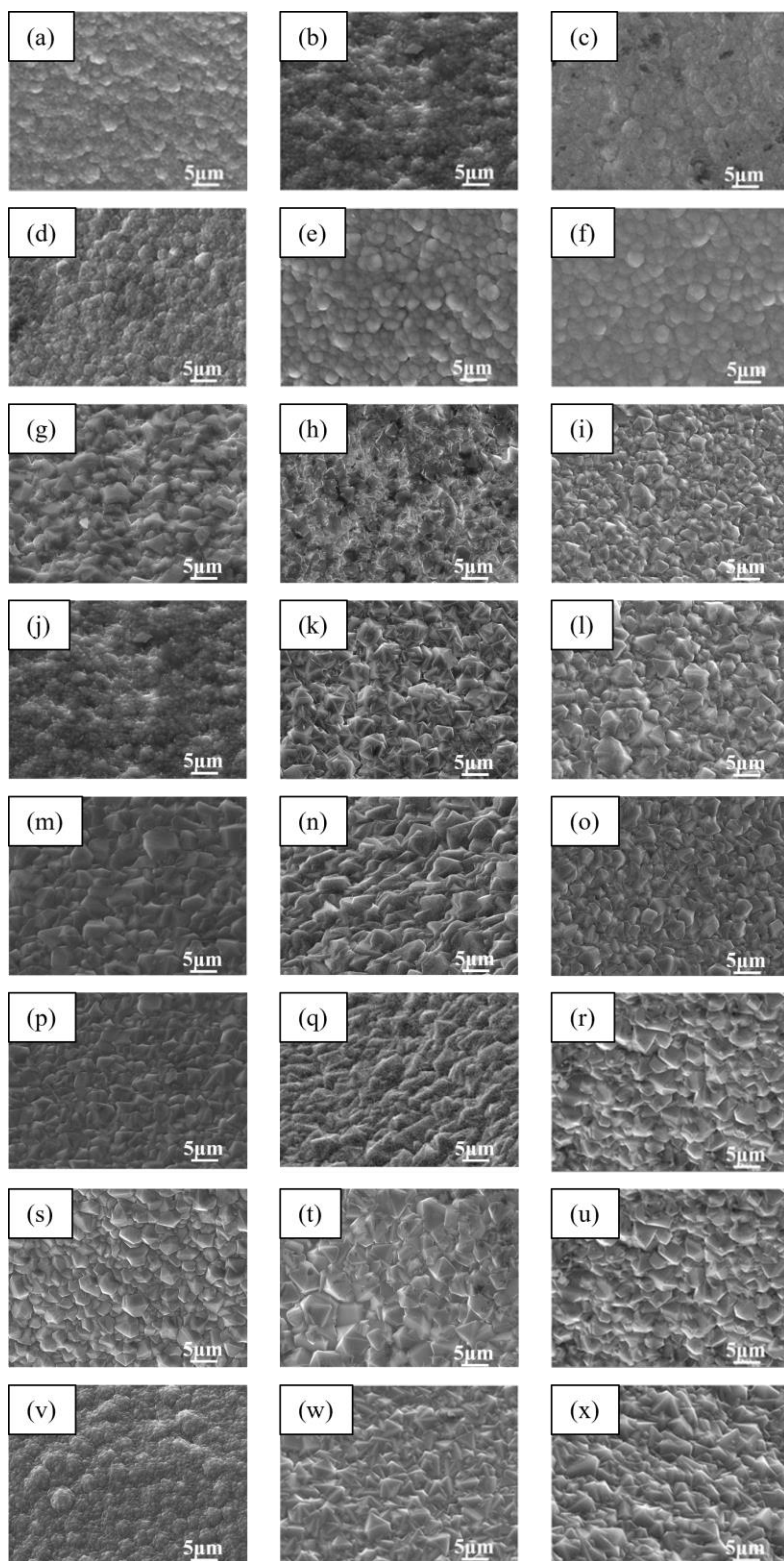


图 2-5 金刚石薄膜生长形貌，沉积温度分别为 770、800、830、860 和 890 °C： A 组(a)、(g)、(m)、(s)表征位置为刃；A 组(d)、(p)、(v)表征位置为槽； B 组(b)、(h)、(n)、(t)表征位置为刃；B 组 (e)、(k)、(q)、(w)表征位置为槽；(c)、(i)、(o)、(u)表征位置为刃；C 组 (e)、(k)、(q)、(w)表征位置为槽；C 组(f)、(l)、(r)、(x)表征位置为槽

如图 2-6 和图 2-7 所示金刚石的晶粒尺寸（簇或颗粒）随着温度的升高而增大。通过对三种预处理工艺的对比分析，C 组的槽和刀刃表面的晶粒尺寸没有明显的差异。图 2-8 显示了金刚石膜的生长速率，随温度的升高而增大，特别的，当温度达到 920 °C 时，A 组和 B 组出现崩膜现象，而 C 组可以承受 920 °C 的温度。主要原因是石墨主要在金刚石晶界处产生，而与天然金刚石相比石墨会产生晶格应变，从而导致残余应力^[59]。其次，通过洛氏压痕实验（HR-150A, Beijing Shidai, China）比较了膜-衬底的结合力。如图 2-9 所示，C 组样品的压痕半径最小，B 组样品的压痕最明显。进一步证明了静电自组装置植晶预处理提高了膜-基附着力^[60]。

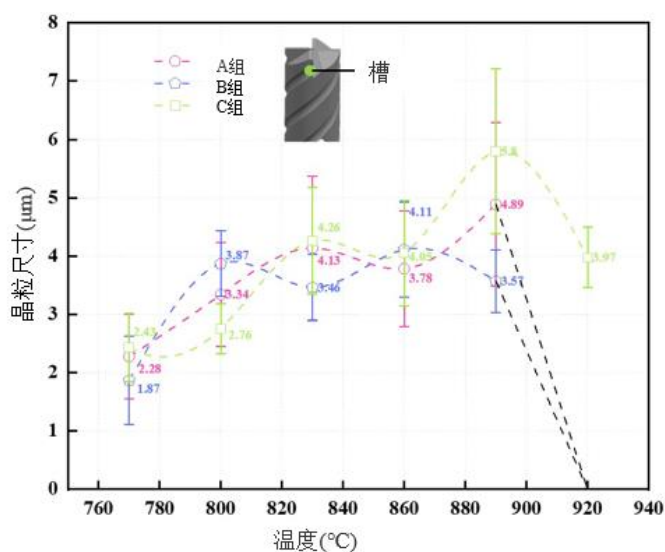


图 2-6 不同组铣刀槽内的金刚石晶粒尺寸

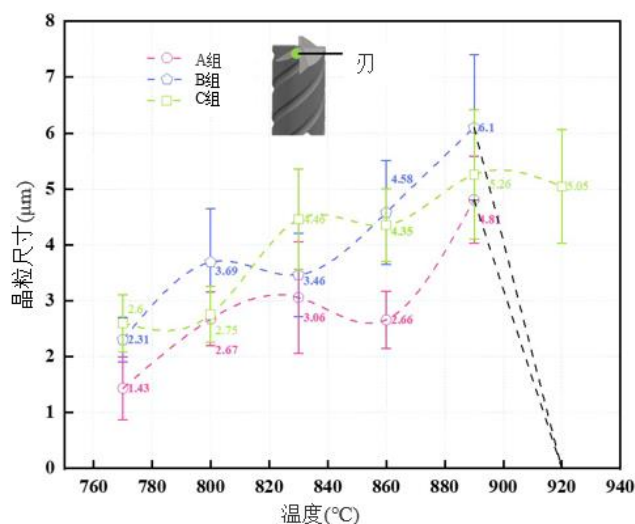


图 2-7 A~C 组刀刃上的金刚石晶粒尺寸

在硬质合金基体上金刚石涂层的成核生长实验中,布晶预处理一定程度上影响了后续沉积过程的行为和结果。图 2-10 显示了三种布晶技术在不同阶段的金刚石沉积过程。对于 A 组和 B 组,在形核阶段,由于布晶密度较低在形核阶段观察到微腔现象。如果在后继的金刚石生长过程中没有填充这些微腔则会导致膜-基附着力不足。而在 C 组样品 ND 种子通过静电相互作用均匀分布在铣刀上。所以 ND 种子的均匀分布有助于提高复合衬底上的成核密度,促进连续、光滑、结晶良好的金刚石膜的生长。

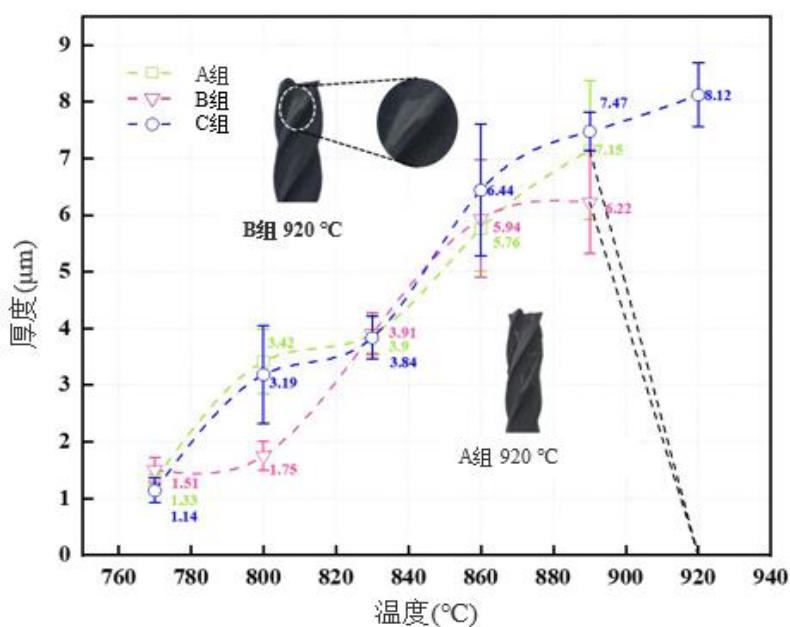


图 2-8 A~C 组梯度温度下金刚石膜的厚度。

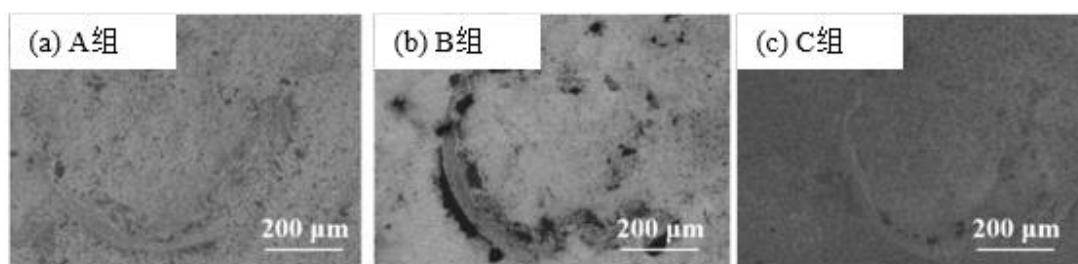


图 2-9 A~C 组洛氏压痕形貌

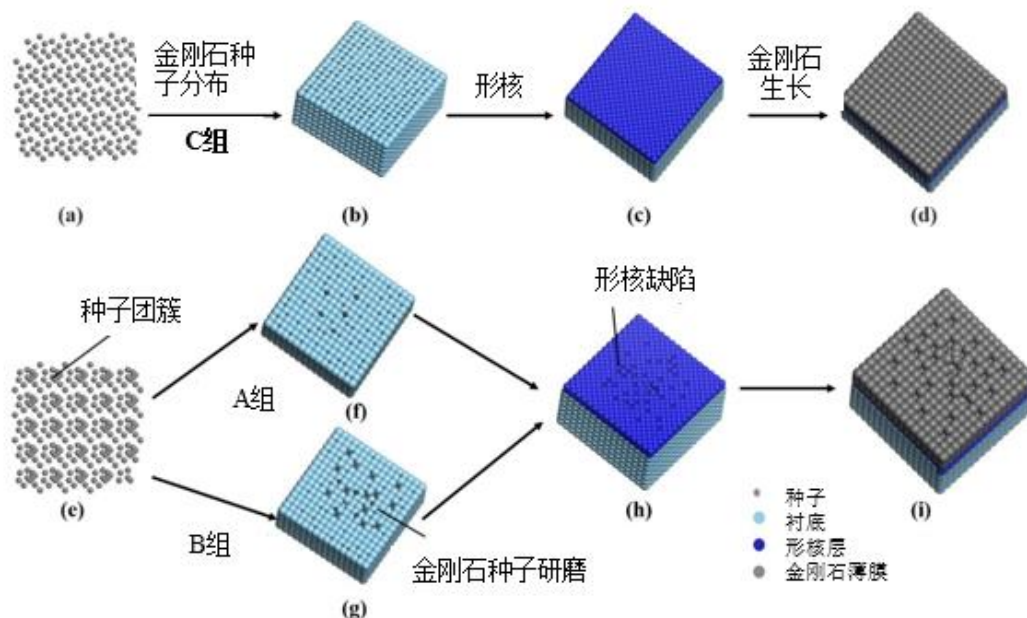


图 2-10 A~C 组工艺生长 MCD 膜示意图。

从图 2-11 可以看出, 1335 cm^{-1} 、 1570 cm^{-1} 和 1350 cm^{-1} 附近的峰分别对应于金刚石峰、石墨 G 峰和无序碳 D 峰^[61]。金刚石涂层质量 (Q) 可由下式计算^[51]。

$$Q = ID / (ID + IC) \quad (3-1)$$

式中, ID 为金刚石峰的综合强度, IC 为非金刚石碳的综合强度。在相对较低温度下 C 的 sp^2 杂化导致石墨相快速生长。当温度高于 890°C 时, 图 2-11 中的石墨峰 (c、f 和 i) 更加突出, 说明石墨的生长加快和金刚石纯度降低^[62]。根据图 2-11 (b、e 和 h) 中 A、B、C 组的 q 值分别为 0.18、0.19 和 0.33 可知, C 组样品在 $830\sim 890^\circ\text{C}$ 温度范围内尤其是在 860°C 温度下金刚石纯度最高。

在 $2\theta = 20\sim 100^\circ$ 范围内测量了不同金刚石涂层的 XRD 光谱。图 2-12 显示了不同的布晶预处理对金刚石质量的影响。金刚石涂层的主要衍射峰位于 43.9° 、 75.4° 和 91.4° 且分别对应 $\langle 111 \rangle$ 、 $\langle 220 \rangle$ 和 $\langle 311 \rangle$ 晶面^[63]。FWHM (半宽峰) 如

表 2-1 所示, 样品 C 的 FWHM 最小, 结晶度高于 A 组和 B 组。因此, 种子的吸附能力和密度在决定金刚石结晶度方面起着至关重要的作用^[64]。

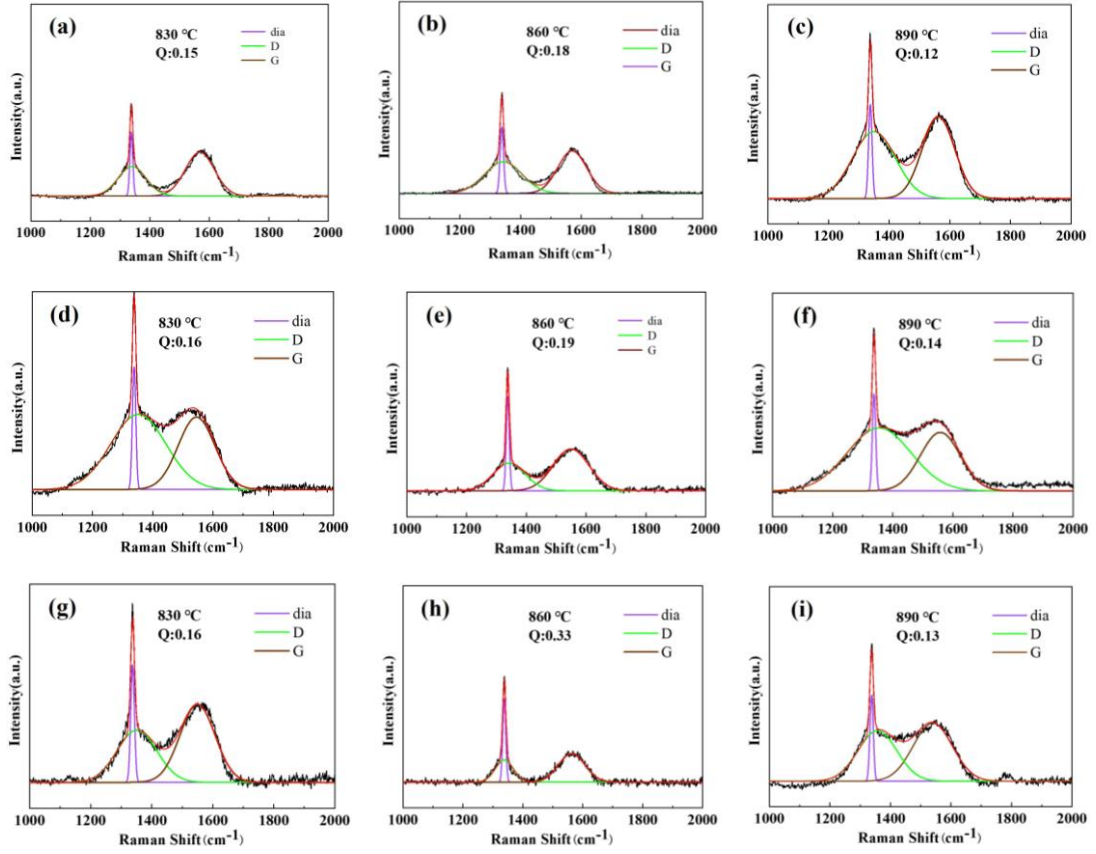


图 2-11 A 组的拉曼光谱分别为(a) 830 °C、(b) 860°C、(c) 890°C；B 组的拉曼光谱分别为(d) 830 °C、(e) 860 °C、(f) 890 °C；C 组的拉曼光谱分别为(g) 830 °C、(h) 860 °C、(i) 890 °C

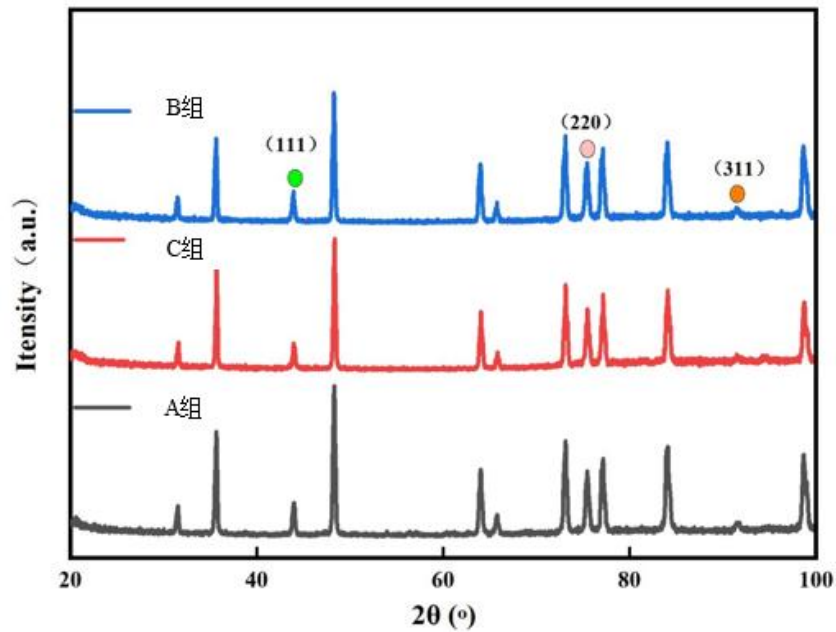


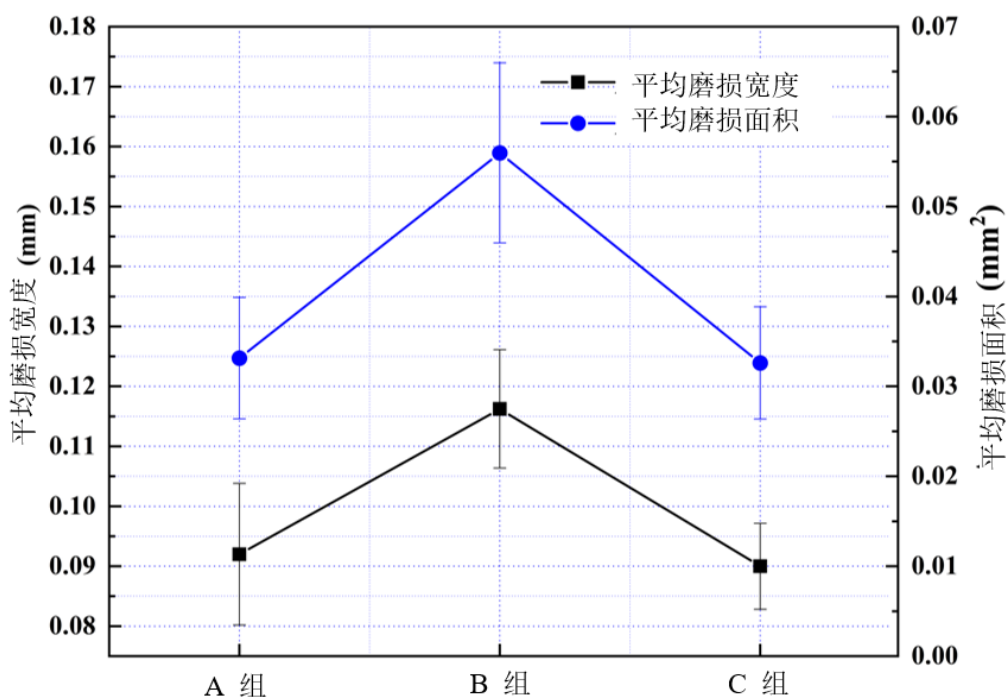
图 2-12 A~C 组 XRD 表征（沉积温度 860 °C）

表 2-1 XRD 峰的 FWHM

布晶处理方法	111	220	311
A 组	0.32899	0.44274	0.59653
B 组	0.33929	0.46941	0.67951
C 组	0.28766	0.42169	0.60261

2.3.3 金刚石涂层铣刀加工石墨应用

根据图 2-11 拉曼结果的 Q 值, 选择 860°C 下沉积涂层厚度为 $6\text{ }\mu\text{m}$ 的铣刀对石墨进行切削实验。由于石墨是一种脆性材料, 使用后刀面磨损 (VB) 作为评价切削性能的参数。如图 2-13 所示 C 组的平均 VB 最小, 表明与其他样品相比刀具的耐磨性得到了提高。如图 2-14 所示, 铣刀四面刃的磨损结果表明 MCD 金刚石具有优异的耐磨性, 金刚石薄膜没有出现裂纹或断裂。

图 2-13 在端铣石墨后后刀面磨损宽度和面积(沉积温度为 860°C)

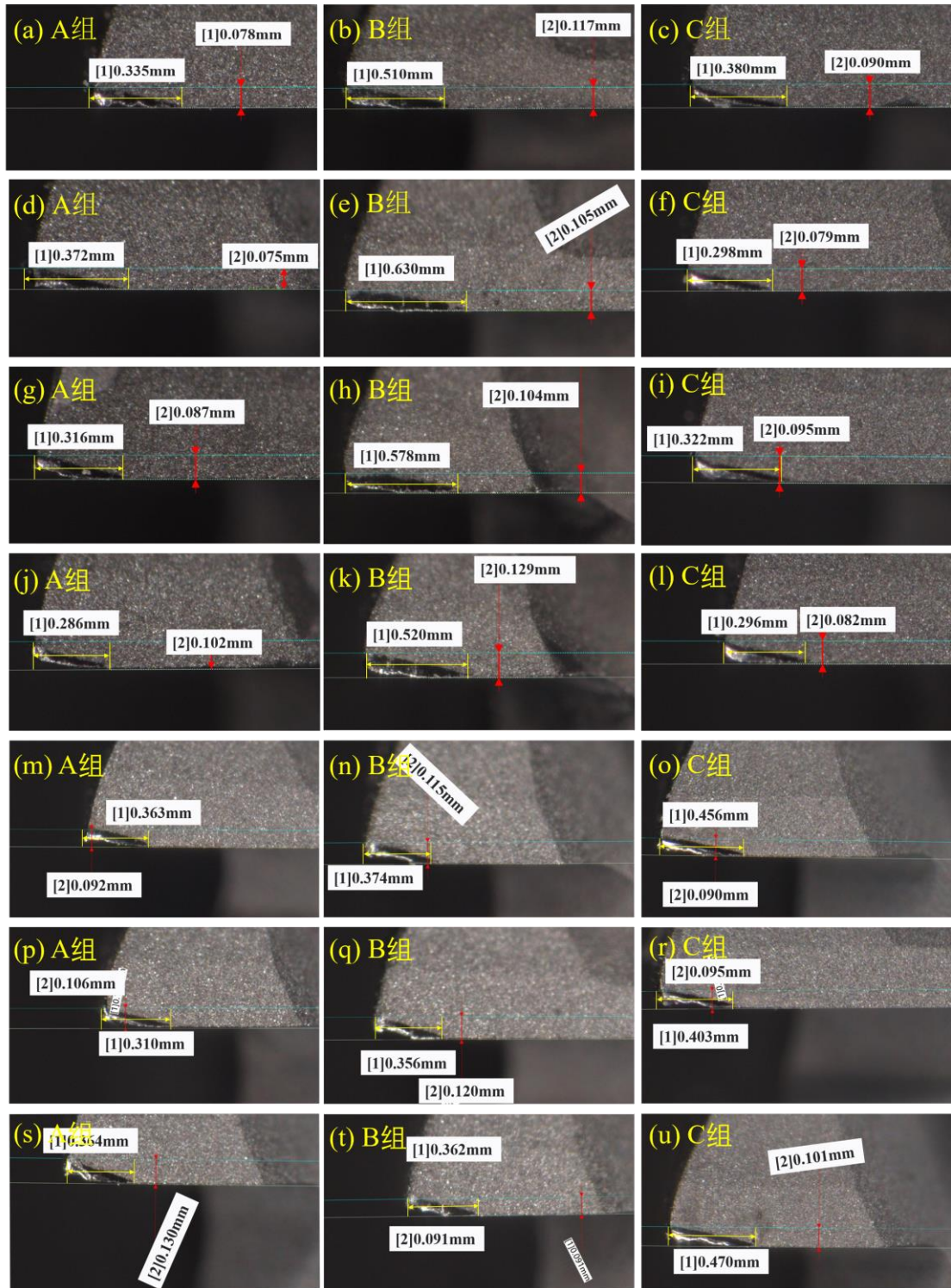


图 2-14 A~C 组后刀面磨损形貌图(沉积温度为 860 °C)

图 2-15 显示了三种不同植晶预处理工艺在磨损区和未磨损区交界处晶粒磨损的差异。在铣削过程中，首先顶部尺寸不规则的晶粒受到磨损，A 组和 B 组中部分<111>取向金刚石晶粒几乎不参与磨损。从图 2-15 (d) 可以看出，C 组晶粒的磨损程度均匀且参与磨损过程的晶粒数量也大于其他两组，因此铣刀的力学性

能得到了提高。

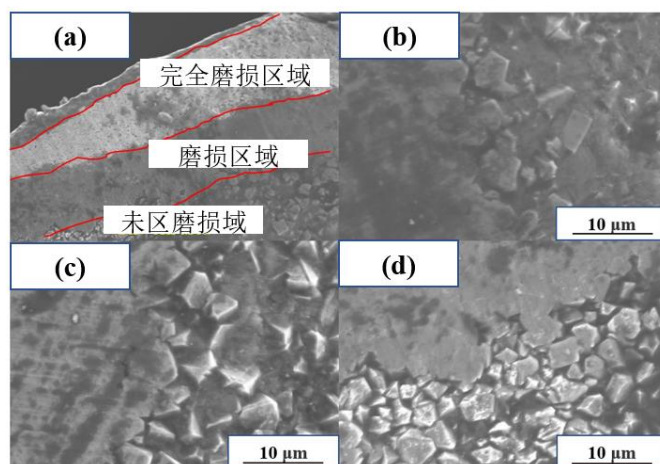


图 2-15 石墨切割后试样的横截面形貌：(a) 磨损区域分布；(b) A 组；(c) B 组；(d) C 组

2.4 本章小结

研究了三种不同的播种技术和不同的衬底温度对复杂几何形状刀具的 MCD 金刚石涂层的成核和生长过程的影响。通过评估金刚石涂层的表面质量和在切削的性能，确定最有效的预处理工艺和最佳的工艺参数。

(1) SEM、Raman 和 XRD 分析结果表明，静电自组装置植晶工艺最有效地提高了金刚石的结晶度，830 ~ 890 °C 是金刚石生长最合适的参数。

(2) 静电自组装置植晶工艺提高了薄膜与衬底之间的附着力，有效地防止了薄膜在 920 °C 冷却过程中的崩膜。

(3) 根据静电自组装置植晶预处理步骤，可以大批量对衬底布晶

(4) 利用静电自组装置植晶工艺，ND 种子可以在成核阶段均匀地附着到复合衬底上，而不会出现任何可见的微腔。表面均匀致密的 ND 粒子为金刚石的成核和生长提供了最佳条件。

(5) 切削实验结果表明，经静电自组装置植晶播种技术预处理的涂层刀具后刀面磨损最小。

第3章 金刚石涂层 PCB 微细刀具的制备及应用

3.1 引言

金刚薄膜可以通过掺硅、硼等元素提高力学性能。在薄膜沉积过程中，碳源气体中的硼可以与基体内部渗出的钴元素结合成稳定的硼钴化合物，从而阻止基体内部钴元素的进一步扩散，并能够抑制催石墨化作用。在半导体材料中，原子通过共价键相互连接，形成稳定的晶格结构。在理想情况下，每个原子都拥有恰好足够的电子来填满其价电子层，因此整个材料是电中性的，没有净电荷。由于热运动、杂质、缺陷等因素的影响，一些原子暂时失去电子，形成带正电的空穴。当外界对半导体材料施加电场时，空穴和电子都会受到力的作用而定向移动，从而形成电流。这就是半导体材料能够导电的基本机制之一。

在 PCB 加工应用中，金刚石涂层在钻孔、布线、铣削和雕刻等工艺中具有广泛的应用^[65]。对于由玻璃纤维、环氧树脂和覆铜板等材料制成的 PCB 板，在加工通孔、盲孔和埋孔时不利于保持刀具锋利度。在刀具高转速条件下，刀具升温容易导致黏着磨损和刀刃破坏^[66]。此外，热量积聚也会对电子元件造成损害。而金刚石涂层的导热性能有助于在加工过程中散热。此外，金刚石涂层的高硬度和抗磨损性，确保了刀具在加工 PCB 过程中保持其锋利和延长了加工工具的使用寿命。减少了频繁更换工具的时间并提高了生产效率。金刚石涂层的低摩擦系数减少了刀具与工件之间的摩擦生热，进一步延长了刀具寿命^[67]。

金刚石涂层在 PCB 工具应用仍存在一些不足。相较于其他刀具涂层技术，金刚石涂层的成本较高。金刚石涂层适用于标准刀具基体。对于具有复杂几何形状或特征的刀具例如微钻，生长均匀且质量一致的金刚石涂层面临技术挑战^[68]。涂层厚度的差异或金刚石颗粒分布的不均匀都会对刀具性能产生显著影响，导致质量的不稳定或切削寿命的下降。在实际切削过程中如高进给速度或重载条件下，金刚石涂层与刀具基体之间的强附着力至关重要^[69]。

3.2 PCB 微细刀具（0.24 mm 直径）制备掺杂金刚石涂层

3.2.1 刀具表面预处理步骤

本研究以刀刃直径为 0.24 mm 的刀具为研究对象，以及用 15 x 15 x 5 mm³ 的平片研究形核层的表面粗糙度，材料都为 YG6（碳化钨和钴组成的复合材料）。

为了去除衬底表层的钴元素，采用了两步化学处理方法。首先，将刀具浸泡在 Murakami 溶液（由 $K_3[Fe(CN)_6]$ 、KOH 和水按 1:1:10 的比例配制）中，目的是腐蚀硬质合金并暴露出 Co 粘结剂。随后，使用混合酸溶液（由 HCl 和 H_2O_2 按 3:7 的比例配制）对暴露出的钴元素进行去除。接下来将 30 纳米的金刚石微粉与去离子水混合，形成质量分数为 0.3% 的悬浮液。然后，加入 TMAEMC 溶（2-(methacryloyloxy) ethyl trimethylammonium chlorid, 浓度为 $5 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ ），并调节 pH 值，以形成稳定的胶体溶液。最后，将经过化学处理的刀具放置在配置好的胶体溶液中，利用超声波进行植晶处理。

3.2.2 金刚石薄膜生长步骤

如图 3-1 所示。由于微钻的刃径非常小，因此，在沉积金刚石时，防止底刃不被钝化。此外，用于加工的金金刚石薄膜的厚度需要控制在约 $5 \mu\text{m}$ 左右。甲烷作为一种简单的碳源，其作为碳氢化合物气体在金刚石沉积的 HFCVD 工艺中得到了广泛应用。与此同时，丙酮作为另一种含碳、氢和氧的化合物，被用作 HFCVD 工艺的替代碳源。与甲烷相比，丙酮的利用涉及到更为复杂的化学过程。甲烷的分解反应主要形成碳前驱体和原子氢，这有助于金刚石的成核和生长。而丙酮的分解不仅涉及到碳，还涉及到氧和氢的反应。在本研究中采用了两种碳源：甲烷和丙酮。由于丙酮为液态，因此可以与硼酸三甲酯进行混合。硼酸三甲酯具有较低的饱和蒸汽压的性质，在相同温度下挥发速度相对缓慢，进而使得在反应气中的浓度偏低^[70]。为了提高硼酸三甲酯在丙酮溶液中的挥发效果，在丙酮溶液瓶旁边放置冰块减缓丙酮的挥发速率。最后通过优化热丝的排布（如图 3-2 所示）和工艺参数（见表 3-1）制备掺杂金刚石（BDD）涂层。

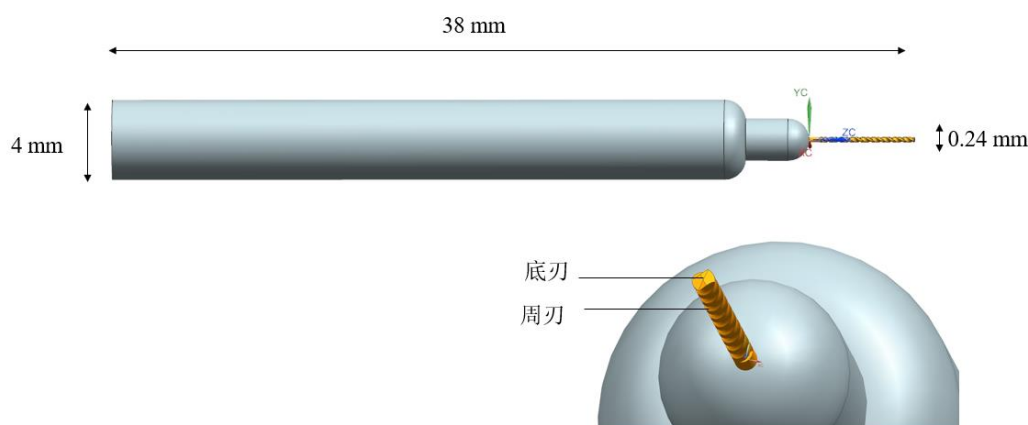


图 3-1 刀具参数和刀刃形貌

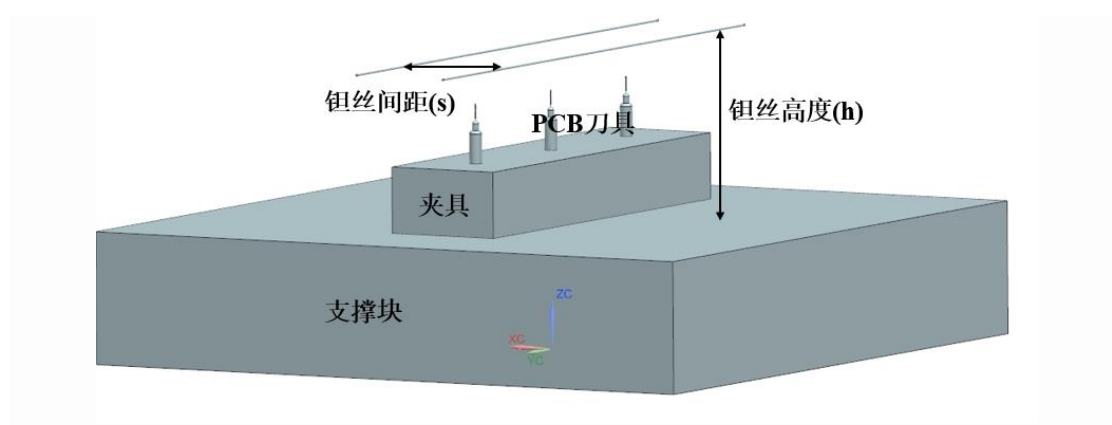


图 3-2 反应腔体热丝排布和刀具位置示意图

表 3-1 沉积参数表

沉积参数	值
钽丝间距 (s)	35 mm
钽丝到支撑块的距离 (h)	变量
PC 刀具高度	38 mm
钽丝直径	0.6 mm
甲烷形核 C/H	18/300
甲烷生长 C/H	16/300
丙酮形核 C/H	变量
丙酮形核 C/H	变量
衬底温度	800 °C~1050 °C
硼酸三甲酯掺杂浓度	变量

3.2.3 表征方法

为了研究金刚石膜的生长特性及其质量，采用了多种先进的表征手段。利用美国 FEI 公司制造的 Sirion 200 高分辨场发射扫描电子显微镜 (SEM)，对金刚石膜的表面形貌和截面厚度测量。采用了德国生产的 Senterra R200-L 色散型共聚焦拉曼光谱仪。采用了材料型正置激光共聚焦显微镜 VK-X3000 测量金刚石薄膜表面的粗糙度。

3.3 实验结果与分析

3.3.1 预处理对刃形的影响

碱处理的目的是暴露表面的钴元素。如图 3-3 (b~e)，从 10 分钟至 40 分钟

的处理过程中，碱预处理显著影响了表面的粗糙度。“然而，随着时间的递增，表面变化并不显著，这表明碱处理主要作用是暴露表面的 Co 元素，但随处理时间延长，其对 Co 元素的去除深度逐渐增加。酸处理是为了去除表面的钴元素。如图 3-3 (f~h) 所示，随着处理时间的延长，刀刃的形貌逐渐发生变化。值得注意的是，当处理时间达到 1 分钟时，刀刃的刃形没有破坏。因此选用碱处理 10 分钟和酸处理 1 分钟的方案，如图 3-4 (a 和 b) 所示去钴深度可以达到 $5\ \mu\text{m}$ 。为了进一步改善金刚石涂层的质量和性能，采用第二章中研究的静电自组装置植晶预处理布晶。

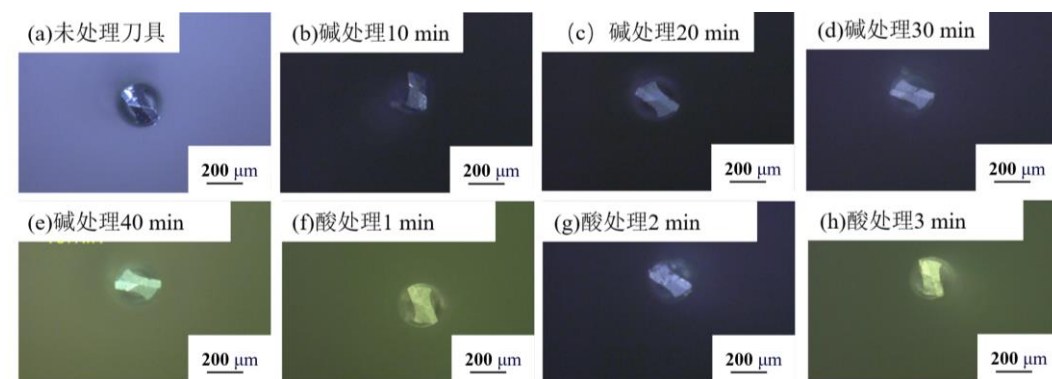


图 3-3 (a~h)酸碱预处理后微钻刃形形貌

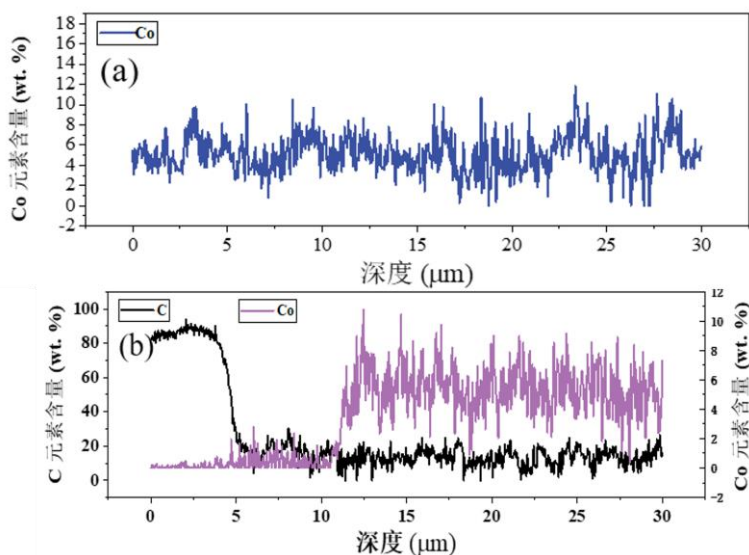


图 3-4 (a)去钴前 EDS 图；(b)去钴后 EDS 图

3.3.2 掺硼浓度对金刚石涂层的影响

掺杂主要使用两种类型的掺杂剂：n 型和 p 型。p 型掺杂剂通常为元素周期表中的 III 族元素，例如硼 (B)、铝 (Al) 和镓 (Ga)。如图 3-5 (e) 所示，在过低 C/H 比例 (如 15/200) 下，发现硼峰并不明显。这是因为硼元素未能有效参与

金刚石的生成反应。为了确保金刚石薄膜的掺杂，必须相应提高碳源浓度。如图 3-6 所示，探究了不同丙酮浓度的对掺杂的影响。降低碳源浓度会导致硼峰变得不明显。这主要是因为当碳源流量过低时，硼在 0 °C 的饱和蒸汽压下的挥发能力减弱。因此，选择 25/200 以上的 C/H 比例参数制备 BDD 涂层。

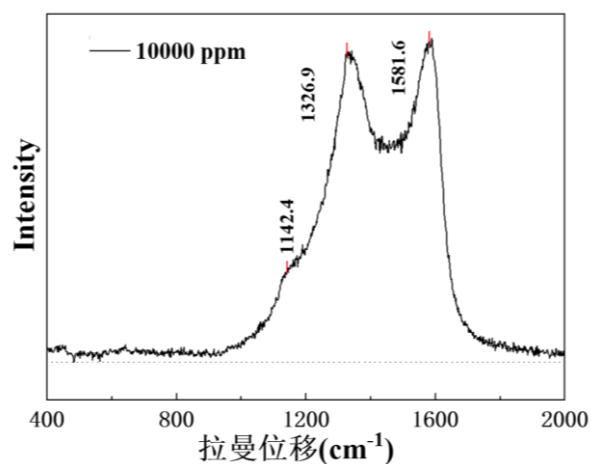


图 3-5 C/H 为 15/200，掺杂浓度 10000 ppm

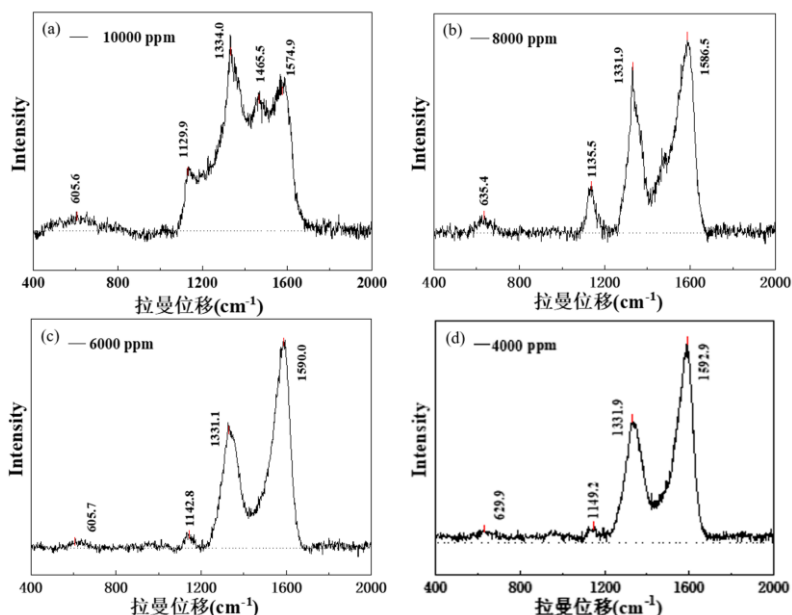


图 3-6 掺杂的金刚石涂层拉曼图: (a)掺杂浓度 10000 ppm; (b)掺杂浓度 8000 ppm; (c) 掺杂浓度 6000ppm; (d)掺杂浓度 4000 ppm

3.3.3 热丝排布和碳源对刀刃形貌的影响

为了探究热丝排布对刀刃形貌的影响，如图 3-7 (a~c) 所示底的刀刃出现钝化现象。这主要是由于 PCB 刀具钻头较细，导热性能较差，导致在沉积过程中刀具发生了钝化现象。然而，从图 3-7 (d) 图可以观察到，该热丝排布对刀刃并

没有产生明显的影响。基于以上实验结果，确定在后续的实验中沿用钽丝间距为 35 mm、钽丝高度为 48 mm。

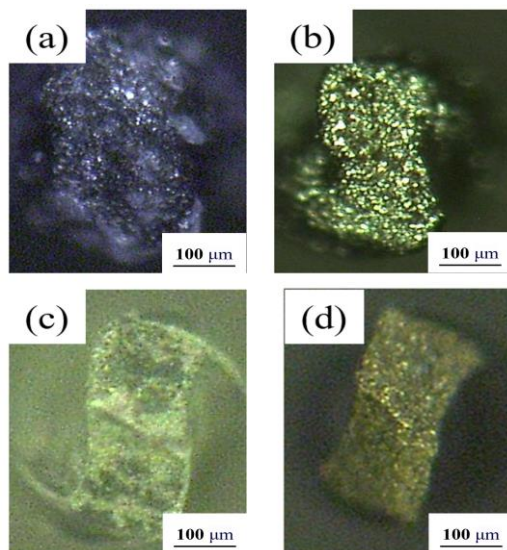
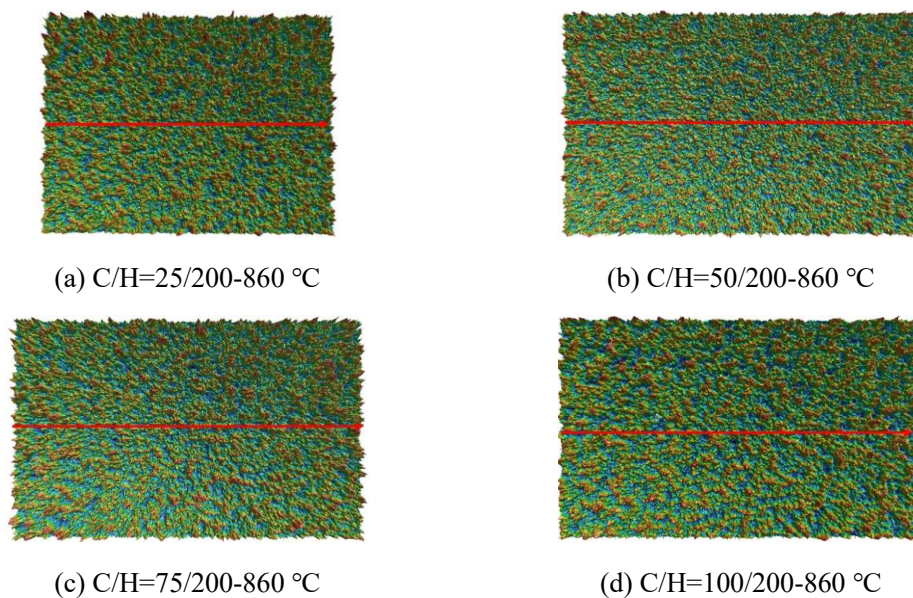


图 3-7 (a)钽丝高度 38 mm; (b)钽丝高度 43mm; (c)钽丝高度 48mm; (d)钽丝高度 53 mm(如图 3-2 所示热丝排布示意图)

如图 3-8 所示在 $15 \times 15 \times 5 \text{ mm}^3$ 的平片上制备金刚石，探究碳源对表面质量的影响。如图 3-8 (a~d) 所示，随着碳源浓度的逐步提升，金刚石薄膜的表面粗糙度 R_a 和 R_z 也增加。碳源浓度的提升促进了金刚石晶粒的二次增长以及生长不均，也会导致更多的晶界的产生，进而导致表面粗糙度的增加。



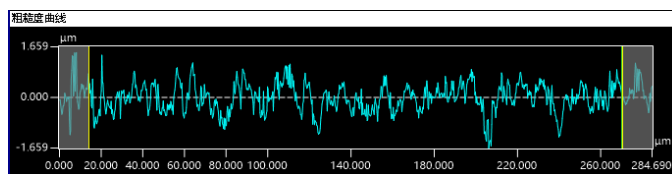
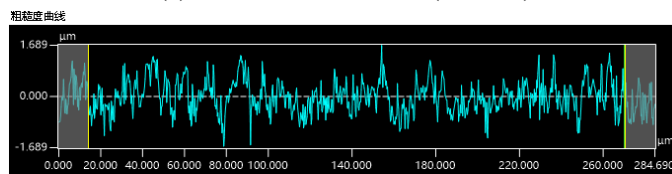
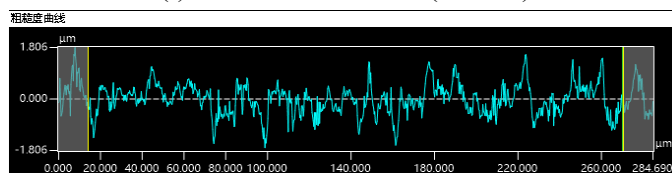
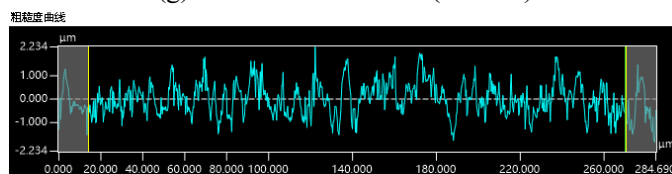
(e) $Ra=0.368$ $Rz=3.051$ (平均值)(f) $Ra=0.415$ $Rz=3.323$ (平均值)(g) $Ra=0.415$ $Rz=3.327$ (平均值)(h) $Ra=0.554$ $Rz=3.99$ (平均值)

图 3-8 (a), (b), (c) 和 (d) 分别为 C/H 比 25/200, 50/200 和 75/200, 100/200 且沉积温度为

860 °C; (e), (f), (g) 和 (h) 对应 (a), (b), (c) 和 (d) 表面粗糙度

在形核过程中, 采用甲烷和丙酮作为碳源, 如图 3-9 (a 和 b) 所示。可以明显的看到丙酮形核层的微腔更多, 因此甲烷是更有利于形成致密的形核层。如图 3-10 所示, 使用两种碳源分别为甲烷和丙酮, 探究碳源对生长速率和对形貌的影响。甲烷 2 小时 50 分钟生长的厚度是 $5.87 \mu\text{m}$, 即 $2.35 \mu\text{m/h}$; 丙酮 4 小时生长 $6.73 \mu\text{m}$, 即 $1.68 \mu\text{m/h}$ 。如图 3-10 (c 和 d) 所示, 甲烷作为碳源生长的刃形是优于丙酮, 在涂层厚度为 $6 \mu\text{m}$ 时没有破坏刃形。

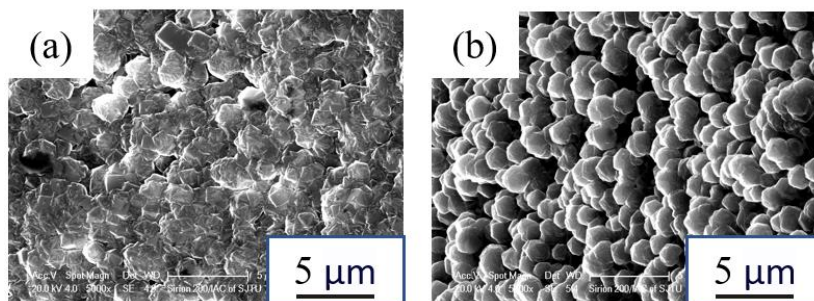


图 3-9 (a) 甲烷形核图; (b) 丙酮形核图 (C/H 为 25/200, 沉积温度为 860 °C)

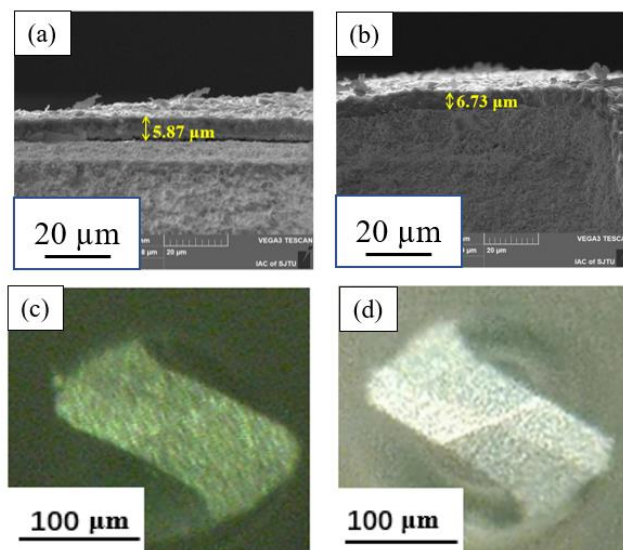


图 3-10 (a)和(c)分别为丙酮作为碳源生长的金刚石涂形貌和刀刃刃形图；

(b)和(d)分别为甲烷作为碳源生长的金刚石涂层形貌和刀刃刃形图

在先前确定的最佳参数条件下，即 C/H 比例为 25/200，生长温度为 800 °C，热丝高度设置为 53 mm，并且采用甲烷作为形核气体，进行了金刚石薄膜的生长。为了进一步探索多层金刚石薄膜的生长效果，采用了一种策略：首先使用甲烷作为碳源并进行 2 小时的生长，随后再用丙酮进行 1 小时 20 分钟的生长。如图 3-11（a-c）所示，成功地制备了多层金刚石薄膜，其总生长厚度达到了 5.14 μm。当继续以丙酮作为碳源并增加一小时的生长时间后，如图 3-11（d 和 e）所示，刀具的刃形被破坏。因此，对于 0.24 mm 直径的微钻，5 μm 的 BDD 薄膜是相对极限的厚度。

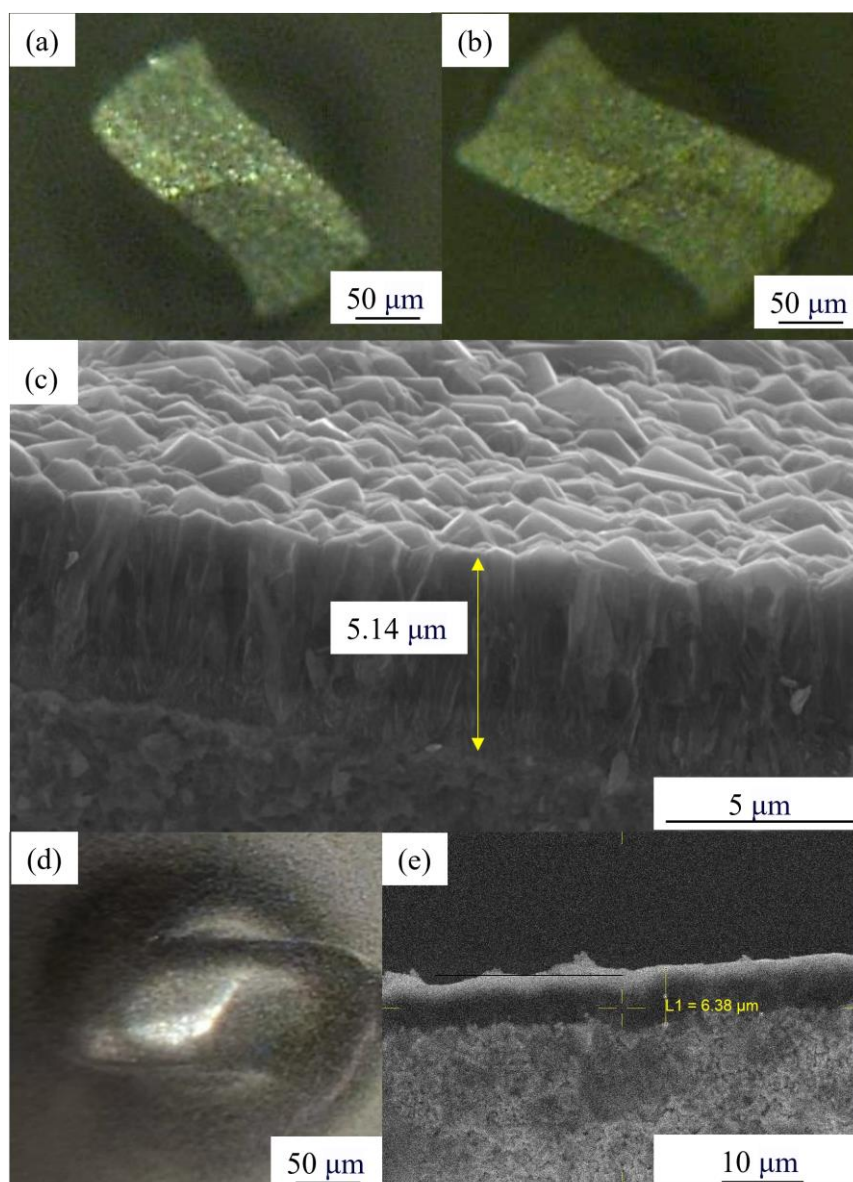


图 3-11 (a), (b)和(c)为甲烷作为碳源生长 2 小时和丙酮作为碳源生长 1 小时 20 分钟的多层金刚石涂层形貌；(d)和(e)为甲烷作为碳源生长 2 小时和丙酮作为碳源生长 2 小时 20 分钟的多层金刚石涂层刀刃形貌

3.4 本章小结

通过研究热丝排布、掺杂浓度、C/H 等对金刚石薄膜表面质量的影响。最终在 0.24 mm 直径的微钻制备了具有掺硼的金刚石涂层，总结内容如下：

(1) 本文深入研究了酸碱预处理对刀具表面形貌的影响，通过减少预处理时间，确保刀刃形貌的同时去 Co 深度达到 5 μm。

(2) 对热丝排布进行了优化，以防止刀具温度过高导致微钻刃形变形。

(3) 研究表明以甲烷作为碳源时, 金刚石涂层的表面粗糙度较丙酮更低。因此, 在刀具的第一层采用甲烷作为碳源进行形核和生长, 第二层则使用掺硼的丙酮作为碳源生长掺硼金刚石薄膜。这种方法不仅增加了微钻的金刚石薄膜厚度极限, 还赋予了刀具导电性能。

(4) 掺杂浓度越高, 拉曼硼峰越明显, 越利于生长 BDD (掺杂金刚石) 薄膜。

第4章 金刚石涂层复杂形状刀具热应力分析

4.1 引言

在复杂形状的衬底上难以获得均匀的金金刚石涂层厚度。衬底的几何形状可能导致沉积速率的变化，从而导致薄膜厚度不均匀^[71]。此外，温度会影响金刚石成核和生长的速度，是沉积涂层的晶体结构和质量的关键参数。沉积过程中的温度波动会在衬底表面引起热梯度，导致金刚石涂层不同的膨胀和收缩，从而影响涂层的结合力。因此，控制温度参数对于优化沉积工艺至关重要。

为了预测热应力的分布，有限元模拟（FEA）是一种强大的数值技术。通过使用 FEA 可以模拟金刚石薄膜热应力在降温过程随时间的变化过程^[72, 73]。本文采用数值分析和实验研究了与 CVD 金刚石薄膜上生长相关的主应力。首先提出了一个有限元模型（FEM）4 mm 的立式铣刀分析模型，模拟了 HFCVD 设备的温度场。之后计算了金刚石薄膜降温过程的残余热应力，并研究了几何形状、温度、涂层厚度等对热应力的影响。

4.2 计算方法

计算模型的如图 4-1 所示，模型 HFCVD 炉罩 $\varnothing 450 \times 400$ mm 采用 6 根直径为 0.3 mm 的钨丝，间距为 30 mm，钨丝的高度和铣刀的刀尖平齐。钨丝的热能通过氢气以热对流和热辐射的形式传递到刀具表面。能量和换热的计算的方程式为：

$$\partial(\rho E)/\partial t + \nabla \cdot (\rho E \mathbf{u}) = \nabla \cdot (k \nabla T) + Q \quad (4-1)$$

其中， ρ 是流体的密度， E 是单位质量流体的总能量， $\mathbf{u}$ 是流体的速度， k 是热传导系数， T 是流体的温度， Q 是单位质量流体的热源项

$$dT/dt = (k/A) * \nabla^2 T + Q/(\rho c) \quad (4-2)$$

其中， dT/dt 表示温度变化率， k 为热传导系数， A 为横截面积， $\nabla^2 T$ 为温度梯度的二阶导数， Q 为体积热源， ρ 为密度， c 为比热容。

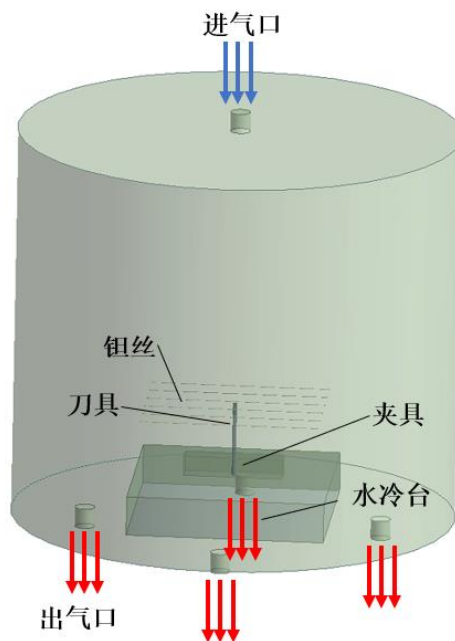


图 4-1 刀具沉积金刚石薄膜热丝排布示意图

采用 FLUENT 模拟计算，设置进气为湍流氢气且进气速度为 0.0477 m/s ，金刚石薄膜生长的氢气浓度为 90% 左右，因此传热的气体可以忽略甲烷的影响。出气口为自动，随进气口的流速变化而变化。通常金刚石的生长温度条件在 $600\sim 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，钨丝设置从 $1725\sim 2525\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，且钨丝的温度不能超过 $2727\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[30]。该装置的外壁和水冷台添加了水冷装置，水冷设置换热系数为 $30\text{ W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$ 。温度场的材料特性如表 4-1 所示。

表 4-1 温度场仿真材料特性

材料	密度 $\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	热导率 $\lambda/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	粘性常熟 $\mu/\text{Pa}\cdot\text{s}$
氢气	0.08189	0.1672	$8.411\text{e-}06$
钨丝	15500	63	N/A
铜	2090	129	N/A
石墨	2060	129	N/A
硬质合金	7850	16	N/A

4.3 降温实验

沉积金刚石薄膜的参数如表 4-2 所示，使用 HFCVD（HFCVD450, SJTU）设备在铣刀上沉积 MCD 膜。在沉积过程中，铣刀的温度通过 k 型热电偶温度采集模块（RS485MODBUS-RTU）进行监测。由于气体和刀具表面形成对流，在表面设置对流换热系数来模拟刀具温度的边界条件，降温系数与公式（4-3）相关：

$$\gamma = |\mathbf{v}| \Delta \ell \rho c / k \quad (4-3)$$

$|\mathbf{v}|$ 是量级速度矢量， ρ 是密度， c 是比热， k 是导热系数，以及 $\Delta \ell$ 是一个流动方向上的特征单元长度。

表 4-2 金刚石薄膜沉积参数

沉积参数	数值
钼丝和钼丝的距离 (s)	35 mm
探底和铜的距离 (h)	75 mm
形核阶段 CH ₄ /H ₂	18/300
生长阶段 CH ₄ /H ₂	14/300
形核阶段腔体压强	1.6 KPa
生长阶段腔体压强	3.3 KPa
形核时间 (s)	0.5 h
生长时间 (s)	4.5 h
冷却时间 (s)	3000 s

降温时模型如图 4-2 所示，设置刀具和金刚石薄膜表面的对流换热系数为 0.03，由于 1000 s 之后接近实验温度 40 °C，经过测试刀尖降温 1000 s 内的温度，如图 4-3 所示模拟温度和实验温度近似耦合。



图 4-2 刀具和金刚石薄膜图

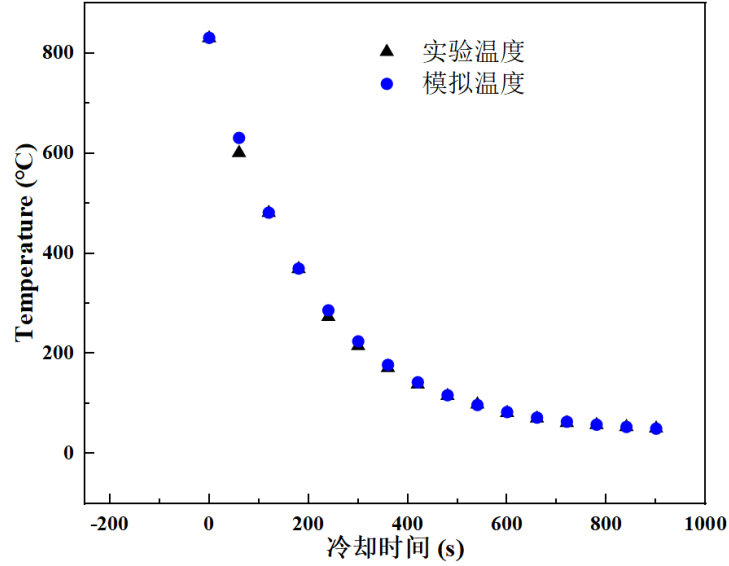


图 4-3 实验温度和模拟温度拟合图

4.4 热应力的计算

由于金刚石膜中存在较大的残余应力,超过金刚石薄膜的应力极限时会产生裂纹,并因脆性膜断裂而失效。金刚石涂层和碳化物基底的热膨胀系数不匹配,热残余应力在化学气相沉积工艺(CVD)之后的冷却期间产生。残余热应力已被认为是涂层失效的主要原因之一,如图 4-4 本文采用第一主应力去判断薄膜失效的位置,用 σ_1 表示。它表示在材料或结构的某一点的三维应力状态下发生的最大法向应力,在各种破坏理论中起着关键作用。为了计算降温过程中的残余应力,如图 4-3 所示为金刚石和 WCCo 的材料特性^[74]。从图 4-5 中可看到由于金刚石薄膜的热膨胀系数更大,因此在降温的过程中薄膜的收缩的更快,所以金刚石薄膜主要受拉应力作用。热应力的相关计算公式为:

$$\text{应力: } \sigma_{1,2} = \frac{\sigma_x + \sigma_y}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\sigma_x - \sigma_y}{2}\right)^2 + \tau_{xy}^2} \quad (4-4)$$

σ 为拉应力或者压应力, τ 为剪切应。

$$\text{应变: } \varepsilon^{th} = \alpha(\theta, f_B)(\theta - \theta^0) - \alpha(\theta^I, f_B^I)(\theta^I - \theta^0) \quad (4-5)$$

α 为热膨胀系数, θ 是当前温度, θ^I 是初始温度, f_B 是预定义字段变量的当前值, f_B^I 是场变量的初始值, θ^0 是参考温度热膨胀系数。

表 4-3 热应力模拟材料特性 (RT:室温)

材料	金刚石涂层			硬质合金	
热导率	2366	22.6	(°C)		
$\lambda/W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	1539	122.6	(°C)	116	(RT)
	1135	222.6	(°C)		
密度 $\rho/kg \cdot m^{-3}$	33520	(RT)		7850	(RT)
杨氏模 (MPa)	442395	(RT)		635000	(RT)
泊松比	0.07	(RT)		0.288	(RT)
	1.0169E-06	22.6	(°C)		
	1.6953E-06	122.6	(°C)		
	2.0433E-06	222.6	(°C)		
	2.9874E-06	322.6	(°C)		
膨胀系数	3.4904E-06	422.6	(°C)	4.5E-06	(RT)
	3.8942E-06	522.6	(°C)		
	4.2153E-06	722.6	(°C)		
	4.471E-06	822.6	(°C)		
	518	26.85	(°C)		
比热容	842	126.85	(°C)		
				240	(RT)
$J/(kg \cdot K)$	1106	226.85	(°C)		
	1329	326.85	(°C)		

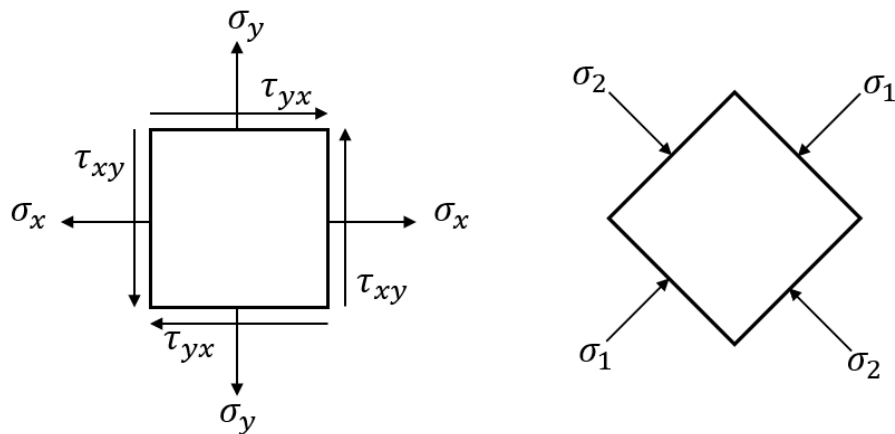


图 4-4 第一主应力原理图

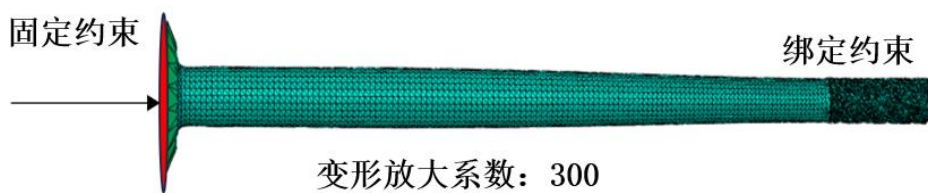


图 4-5 刀具和金刚石薄膜变形图

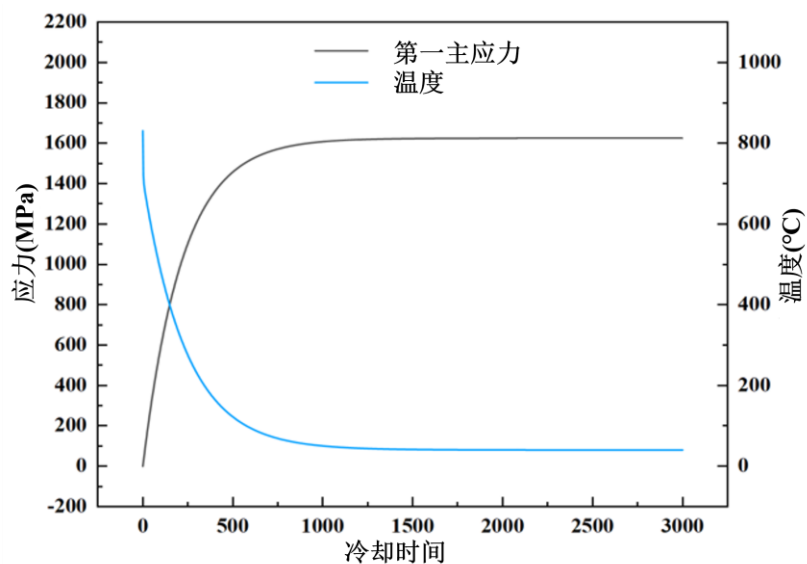


图 4-6 残余热应力和温度随冷却时间变化图

4.5 结果和讨论

4.5.1 热丝对温度场的影响

衬底温度受到热丝排布和功率的影响，保持热丝的间距和高度一致，设置热丝的温度 $1726.85 \sim 2526.85$ °C。图 4-7 所示的热丝排布有利于整个切削刃的温度

均匀分布,也有利于减少热应力集中。钽丝能够分解足够的原子氢以及前驱体和切削刃表面接触反应生长金刚石薄膜^[75]。图 4-8 表明,随着热丝温度的升高,有利于金刚石生长区域的温度均匀分布。

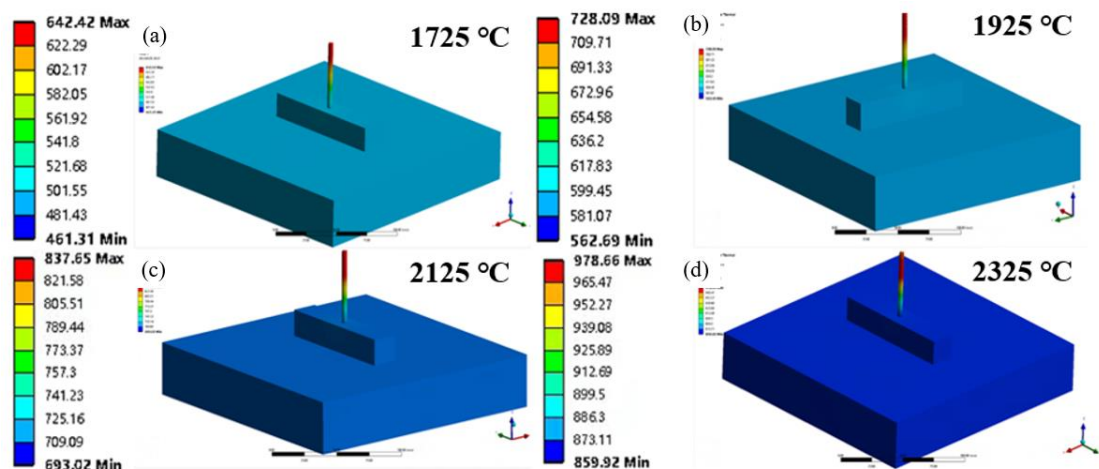


图 4-7 温度场分布随钽丝温度 1725 °C~2325 °C变化分布图

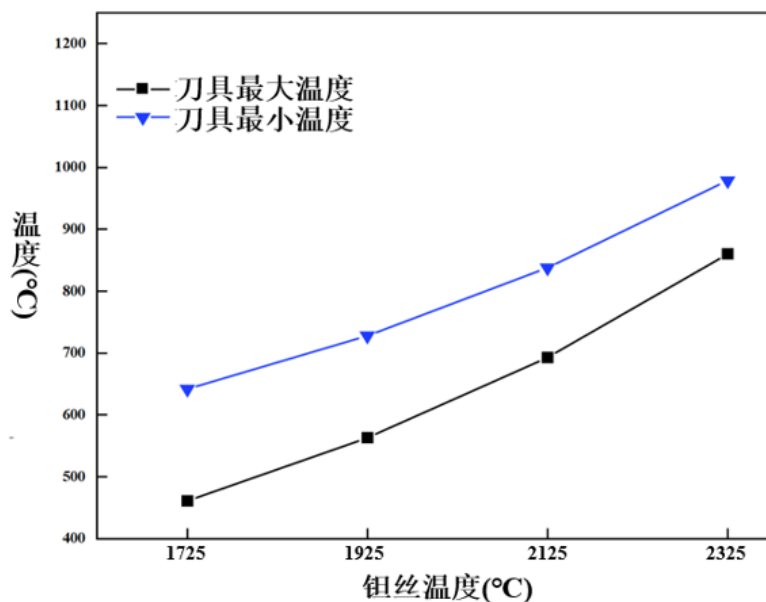


图 4-8 刀具衬底温度随钽丝温度增加

如图 4-9 所示,选取了第 0 s、300 s 和 3000 s 的温度云图。根据公式图 4-3,由于 Δt 在复杂形状中数值更大,所以降温过程中温度变化更大,因此金刚石薄膜的顶部降温会更快。快速的温度降低会导致材料来不及发生形变,在金刚石涂层内引起更高的残余应力,甚至导致开裂或分层等问题^[76, 77]。

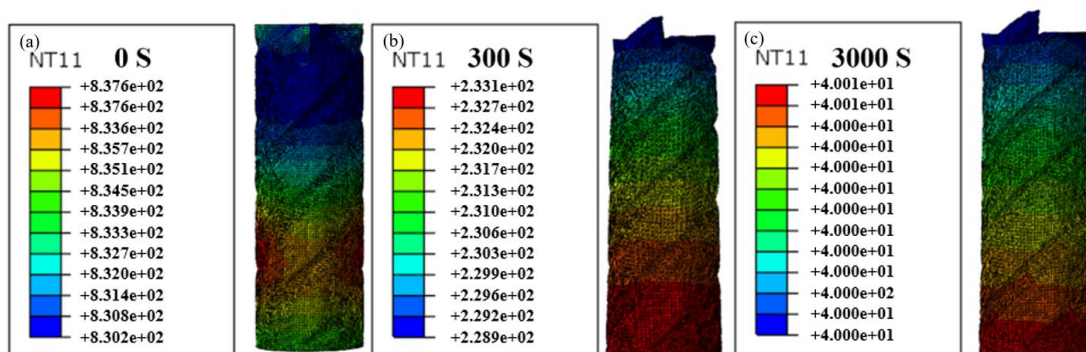


图 4-9 模拟金刚石薄膜降温过程温度场分布图

4.5.2 金刚石薄膜热应力分布

如图 4-10 所示，模拟计算使用的是厚度均匀的 $10\ \mu\text{m}$ 的金刚石薄膜模型。残余应力主要集中在切削刃附近，因此崩膜的位置会从外周刃拓展到切削槽。外周刃和铣刀槽的金刚石薄膜的热应力集中为散点分布，且最高应力在 $1300\ \text{MPa}$ 左右。如图 4-11 (b~d) 为实验过程出现崩膜现象，左侧刀刃的金刚石薄膜发生崩膜和图 4-10 的热应力集中在金刚石薄膜左侧相关。右侧的金刚石薄膜虽然也出现应力集中，但实验中未发生崩膜，在后文中继续讨论。

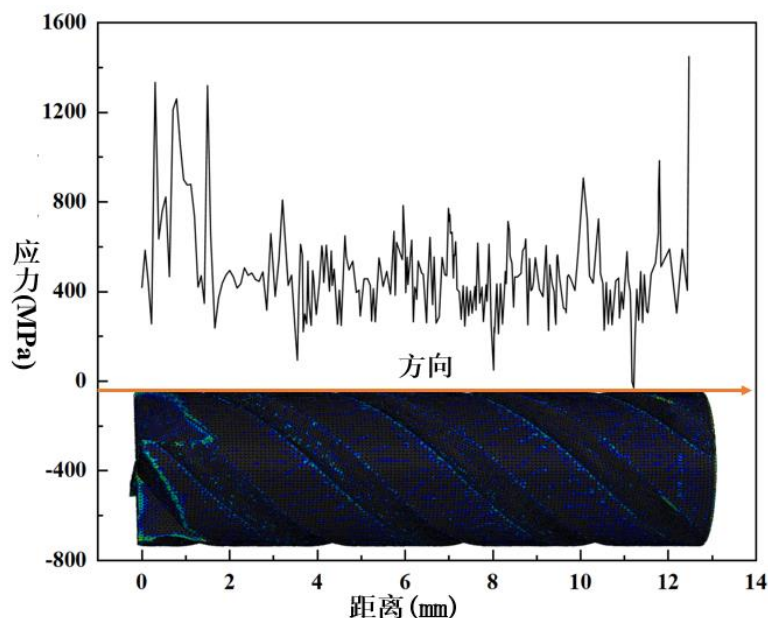


图 4-10 热应力在的金刚薄膜分布图

金刚石涂层刀具的后刀面底刀的热应力如图 4-12 (b) 所示，去除应力突变的初始点，整个切削刃的热应力达到 $1500\ \text{MPa}$ 左右。薄膜断裂的现象如图 4-12 (c) 所示，薄膜外表面的出现应力集中，从而导致薄膜出现裂纹。随着热应力

继续增大，薄膜裂纹从底刃拓展导致整个薄膜脱落。材料的金刚石薄膜的结合力不好或质量较差，会导致如图 4-11 所示的崩膜现象。

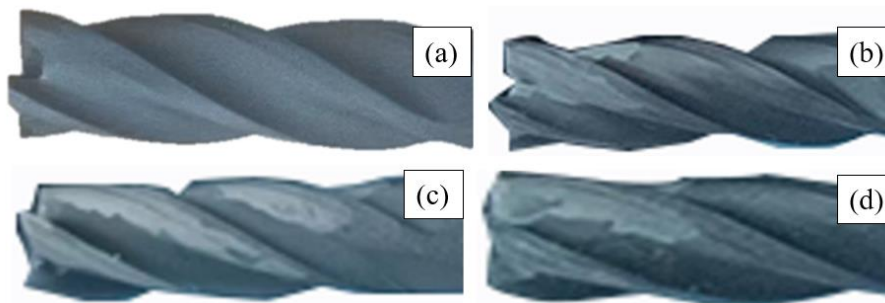


图 4-11 (a)860 °C条件下生长的金刚石涂层刀具；(c), (d)和(e)为 1000 °C生长的金刚石薄膜涂层刀具

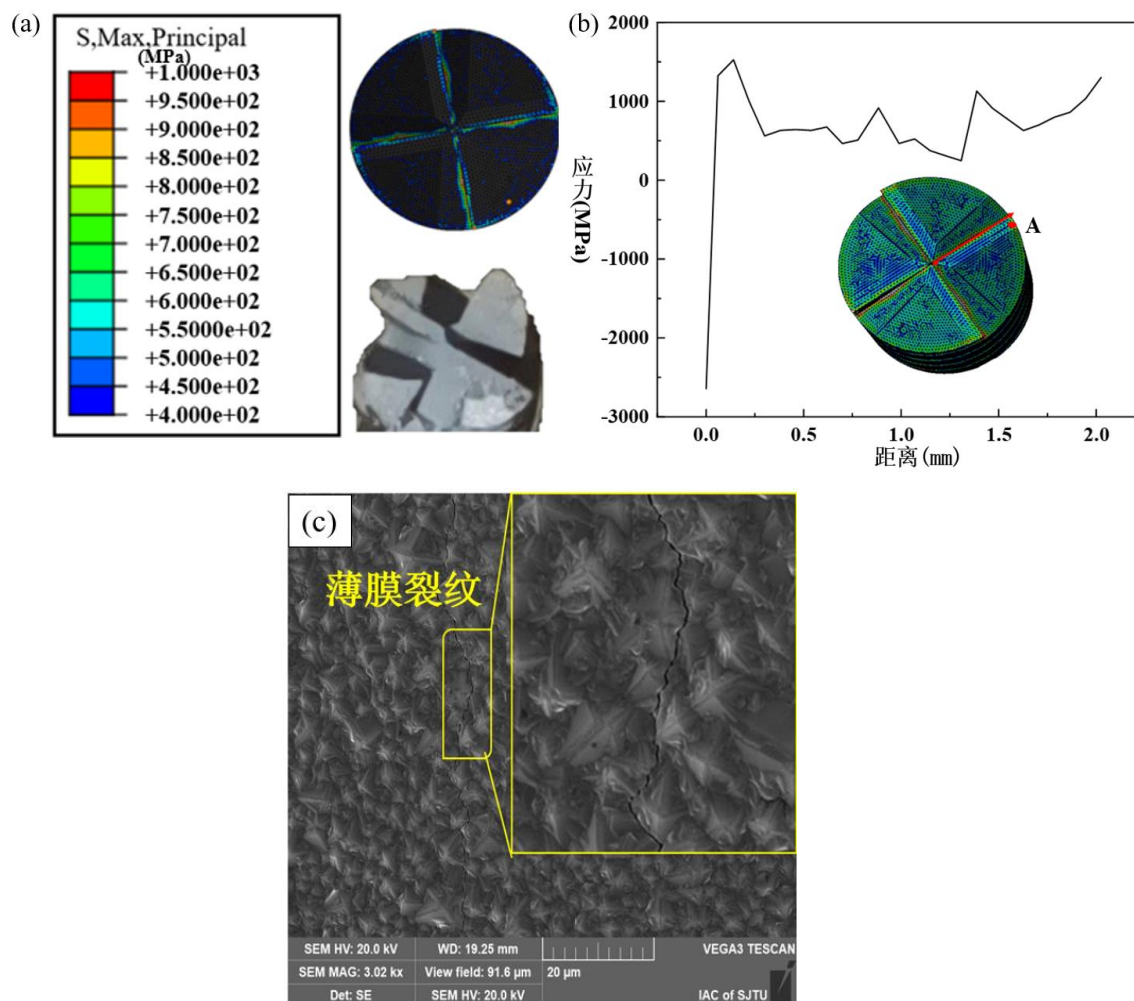


图 4-12 (a)模拟热应力在底刃和实验崩膜图；(b)底刃后刀面热应力分布图；(c)金刚石薄膜裂纹图(选取(b)A 点位置)

4.5.3 温度场和厚度对热应力的影响

如图 4-13 所示, 在生长过程中, 距离钼丝越远金刚石薄膜的厚度越小。随如图 4-14 (e~c) 所示厚度分别为 $6\ \mu\text{m}$ 、 $8\ \mu\text{m}$ 和 $10\ \mu\text{m}$ 热应力分布图, 其他条件一致。随着厚度的增加会导致金刚石薄膜的热应力增大, 因此沉积时间越长, 金刚石薄膜更容易发生崩膜。在实验当中薄膜热应力和基底以及薄膜厚度都有相关, 应力 Stoney 公式为^[79]:

$$\sigma = \frac{E_s t_s^2}{6(1-\nu_s)t_f} \left(-\frac{1}{R_f} + \frac{1}{R_0} \right) \quad (4-6)$$

式中, t_s 和 t_f 分别是薄膜和基底的厚度, R_f 和 R_0 分别是基底在有薄膜和无薄膜时的曲率半径, $E_s/(1-\nu_s)$ 是基底的双轴杨氏模量。

钼丝的温度升高的应力云图如图 4-14 (a~d) 所示。温度升高导致了刀具的金刚石薄膜热应力增大, 在钼丝为 $2325\ ^\circ\text{C}$ 时刀刃第一主应力在 $2300\sim 2450\ \text{MPa}$ 。另外如图 4-15 在 $860\ ^\circ\text{C}$ 的沉积的金刚石薄膜的 D (金刚石)、G (石墨) 峰波段综合强度比 (I_D/I_G) 明显小于 $1000\ ^\circ\text{C}$ 沉积的金刚石薄膜。在气压和碳源浓度相同的情况下, 过高的温度也会导致非金刚石碳相的形成, 如石墨或无定形碳, 导致金刚石薄膜的质量下降并且本征应力增加^[78]。因此铣刀的底刃区域的涂层更容易发生掉膜, 这和图 4-11 的结果是一致的。

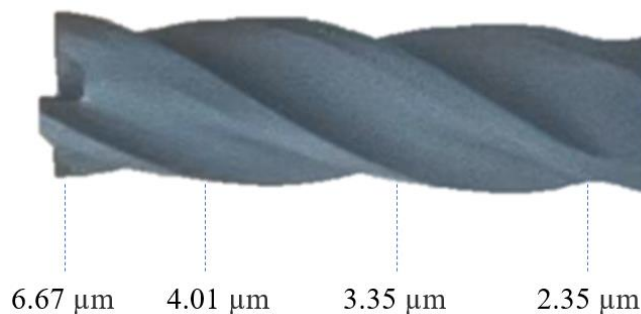


图 4-13 金刚石涂层厚度(沉积温度为 $860\ ^\circ\text{C}$)

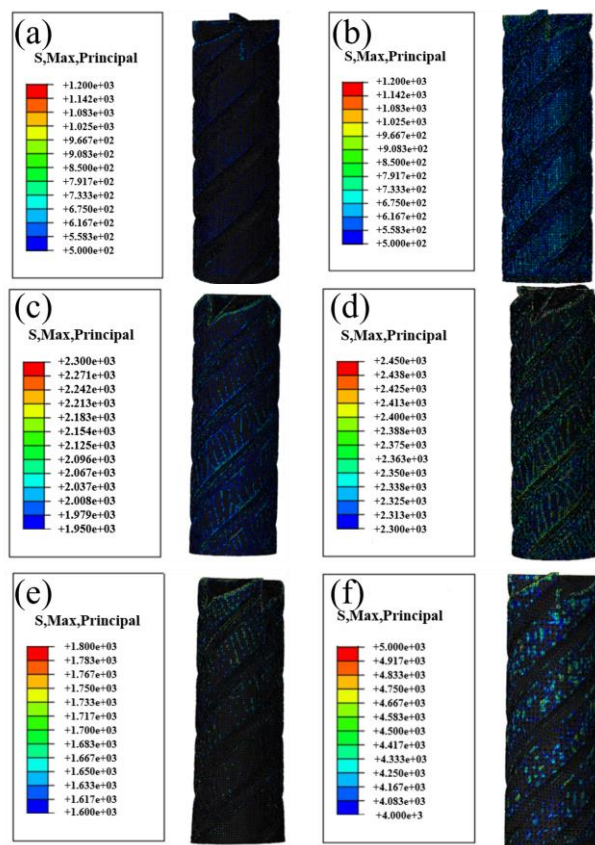


图 4-14 (a), (b), (c)和(d)分别在钼丝温度 1725, 1925, 2125 和 2325 °C 且厚度为 10 μm 的热应力分布图; (e)和(f)分别为为金刚薄膜厚度为 6 μm 和 8 μm 的热应力分布图

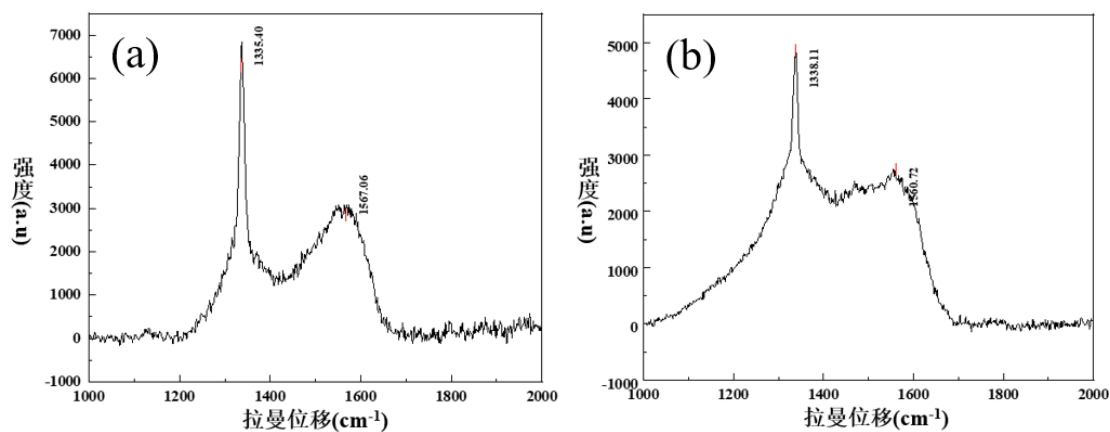


图 4-15 (a)为金刚石薄膜在刀尖 860 °C 的拉曼光谱(图 4-12 A 点); (b)为金刚石薄膜在刀尖 1000 °C 的拉曼光谱图

4.6 本章小结

本文通过模拟生长金刚石的温度场,以及降温过程的热应力预测了金刚石薄膜的热应力分布位置。也讨论了厚度和温度对金刚石薄膜热应力的影响。结合实验掉膜的情况,准确的预测了金刚石薄膜脱落的位置,总结内容如下:

- (1) 随着热丝的温度升高，金刚石薄膜和基底的温度差会减小。
- (2) 热应力分布的位置主要在底刃和周刃，和实验结果一致。
- (3) 降温过程中，复杂的形貌区域降温更快。
- (4) 热应力随着金刚石薄膜的厚度增大而增大，由于底刃的涂层更厚，因此更容易掉膜。

第5章 金刚石涂层刀具的批量制备工艺研究

5.1 引言

HFCVD 中的温度主要受到热丝温度、气体流速和衬底温度等的影响^[80]。HFCVD 设备主要通过对流传热、热辐射以及传导传热,实现能量的传递。热丝作为沉积过程的唯一热源,温度一般为 2200 °C^[81]。热丝化学气相沉积(HFCVD)由于沉积速率高、低成本、涂层质量均匀,具有广阔的市场前景。可在大面积衬底或多个衬底上同时有效地沉积涂层。然而批量制造金刚石涂层刀具具有挑战性,衬底的温度均匀性是关键因素之一。

伴随计算机技术发展应运而生的计算流体力学(Computational Fluid Dynamics,CFD)仿真技术可模拟物理场,可以代替实验和节约生产成本^[82,83]。模拟 HFCVD 刀具涂层工艺中的温度场对于优化工艺参数和确保均匀的涂层沉积至关重要。Fluent 传热原理包括傅立叶热传导定律、斯特凡-玻尔兹曼定律以及对流传热方程等^[84]。

运用 FVM(有限体积法)仿真分了 HFCVD 设备的温度场,初始阶段选取了小批量的刀具样本(总计 12 把),探究了支撑块、夹具、屏蔽材料等各类因素对温度场分布的影响。为确保研究的准确性,采用了热电偶对刀具温度进行测量,并将实测数据与仿真温度进行了对比。随后在优化后的设备选取了 77 把刀具进行温度场仿真。最后,在 5%左右的碳源浓度和 3.3 kPa 的气压条件下制备金刚石涂层。

5.2 沉积实验

沉积金刚石薄膜的参数如表 4-2 所示,使用 HFCVD(HFCVD450,上海交通大学研制)设备在铣刀上沉积金刚石涂层。在沉积过程中,铣刀的温度通过 k 型热电偶温度采集模(RS485MODBUS-RTU)进行监测。

为了研究金刚石膜的生长特性及其质量,采用了多种先进的表征手段。利用美国 FEI 公司制造的 Sirion 200 高分辨场发射扫描电子显微镜(SEM)对金刚石膜的表面形貌和截面厚度进行了表征。

在预处理之前先用丙酮清洗样品以去除污染物。为了去除表面的 Co 元素采用两步化学处理,将衬底放入 Murakami 试剂($K_3[Fe(CN)_6]:KOH:H_2O = 1:1:10$)

30 分钟腐蚀硬质合金暴露 Co 粘合剂，随后，用混合酸溶液（HCl:H₂O₂ = 3:7）腐蚀两分钟除去钴元素。最后采用静电自组装置溶液对刀具布晶预处理。沉积参数如表 5-1 所示。

表 5-1 金刚石薄膜沉积参数

沉积参数	数值
钽丝和钽丝的距离（ <i>s</i> ）	35 mm
探底和铜的距离（ <i>h</i> ）	变量
形核阶段 CH ₄ /H ₂	18/300
生长阶段 CH ₄ /H ₂	14/300
形核阶段腔体压强	1.6 KPa
生长阶段腔体压强	3.3 KPa

5.3 仿真模型建立和计算

本文依据现有实验设备，进行了 1: 1 建模如图 5-1（c）所示，并进行了必要的简化处理。例如忽略电极杆等对仿真结果的影响较小的材料，将模型设置为对称结构，并简化钽丝为悬空状态。在初步小批量刀具仿真获得一定规律后，进一步在批量生产条件下优化设备结构。首先在 Ansys 软件中，对模型进行网格划分。随后，设置边界条件和区域条件：进气口设为速度进口，出气口设为压力出口；水冷台、支撑块、WC-Co 和热丝均设为固体区域；钟罩内除支撑块、夹具、刀具和热丝以外的区域，设置为流体区域。此外，将入口设定为速度入口，四个出口均设为压力出口。完成上述设置后，进行网格的精细划分，并导出 Mesh 文件。将 Mesh 文件导入 Fluent 进行模拟仿真，根据设定的边界条件和区域条件，对模型内的流体流动、热量传递等过程进行精确的数值计算。

考虑到装置在重力条件下的仿真，重力加速度为 9.8m/s^2 。选择摄氏度作为标准单位，以便更直观地理解仿真结果。鉴于温度场中存在热辐射、热对流以及热传导的复杂交互影响，采用能量方程和热辐射传输方程作为仿真计算的控制方程。在定义各个零件的材料和边界属性时，确保所有零件均参与热辐射的计算。热丝作为主要的热源，其初始温度设定为 $2200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，以模拟实际工作中的高温状

态^[85]。同时，设定环境温度为 26 °C，以反映装置所处的外部环境。此外，设置气体压力为 4000 Pa，以模拟装置内部的气体环境。入口流速设定为 0.0477 m/s。

本章先设计用小批量刀具（12 把刀具），对 HFCVD 的结构优化设计，探究不同因素对温度场分布的影响。最后批量仿真（77 把）刀具的温度场，并进行温度测试和实验生长金刚石涂层。本文的生长参数和第二章的 4 mm 铣刀生长工艺参数保持一致。如图 5-1 所示 HFCVD 的参数设置为：反应腔尺寸 $\varnothing 400 \times 300 \text{ mm}^3$ ，水冷台壁面材料设为铜，尺寸为 $220 \times 120 \times 60 \text{ mm}^3$ ，支撑块尺寸为 $200 \times 100 \times 20 \text{ mm}^3$ 。仿真模拟中采用的刀具采用圆柱体 $\varnothing 4 \times 75 \text{ mm}$ 的刀具模型简化。如图 5-1（a）选用的热丝为钼丝，热丝长度 $L=180 \text{ mm}$ ，直径为变量，热丝间距 d 为变量，热丝距刀具顶端的高度 h 为变量。

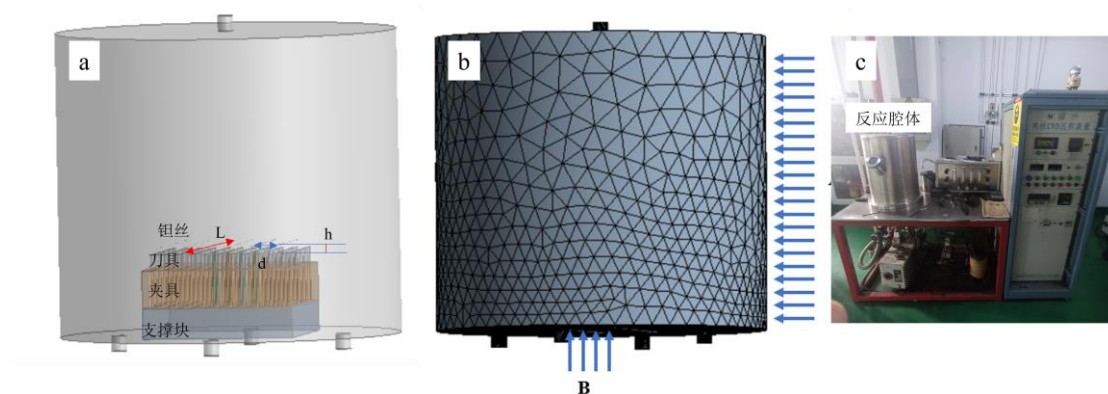


图 5-1 (a) 热丝排布图；(b) 网格划分图(A 面为腔体外壁水循环装置，B 水冷台)；

(c) HFCVD 设备

5.4 仿真计算结果

5.4.1 优化热丝的排布

如图 5-2（b）所示为刀具温度的温度场的分布云图，截取了刀具顶端的温度场分布。由于该模型是对称模型，仅需选取图 5-2 坐标（1，1）、（1,2）、（2,2）、（1,4）至（2,4）这 8 个点来评估温度场的均匀性。为了控制热丝直径微变量，6 根热丝的间距为 30 mm，长度为 180 mm，高度为 15 mm。如图 5-3 所示，热丝直径的增大有利于衬底的温度的升高。而热丝的周围的温度随这热丝的表面面积增大，因此有利于分解原子 H 和前驱体。因此大批量实验采用热丝直径为 0.6 mm 的钼丝。

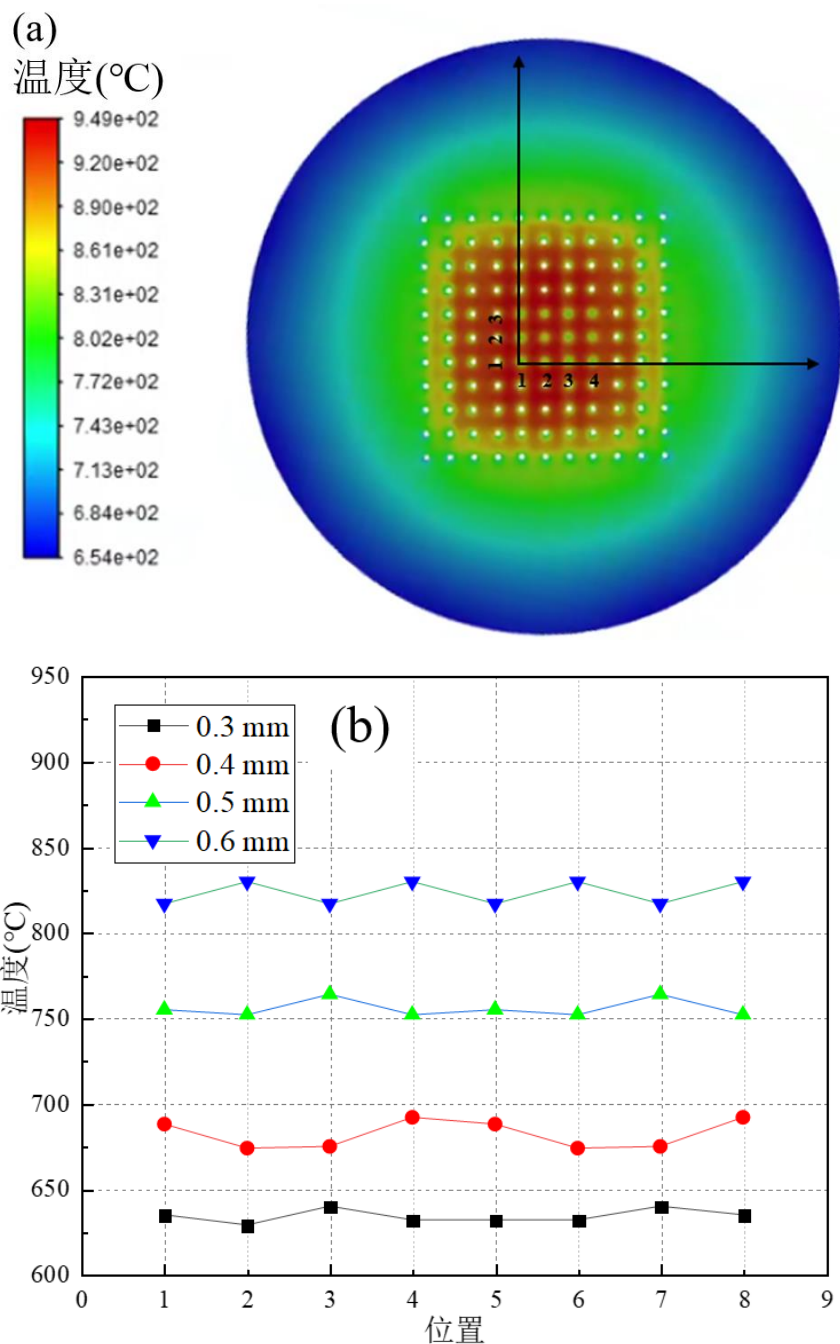


图 5-2 (a)温度分布云图，刀具温度坐标系；(b)热丝直径对温度的影响

热丝高度的升高会导致温度降低，降低对刀具的辐射和通过氢的对流换热。虽然在 h （热丝距离刀具顶端的垂直距离）在 0 mm 时温度最高，但是可以看到温度的波动范围很大。随着热丝温度的继续升高，可以看到在 h 为 15 mm 处的温度较为均匀，刀具距离热丝较近，有利于热丝和周围的气体发生分解反应。

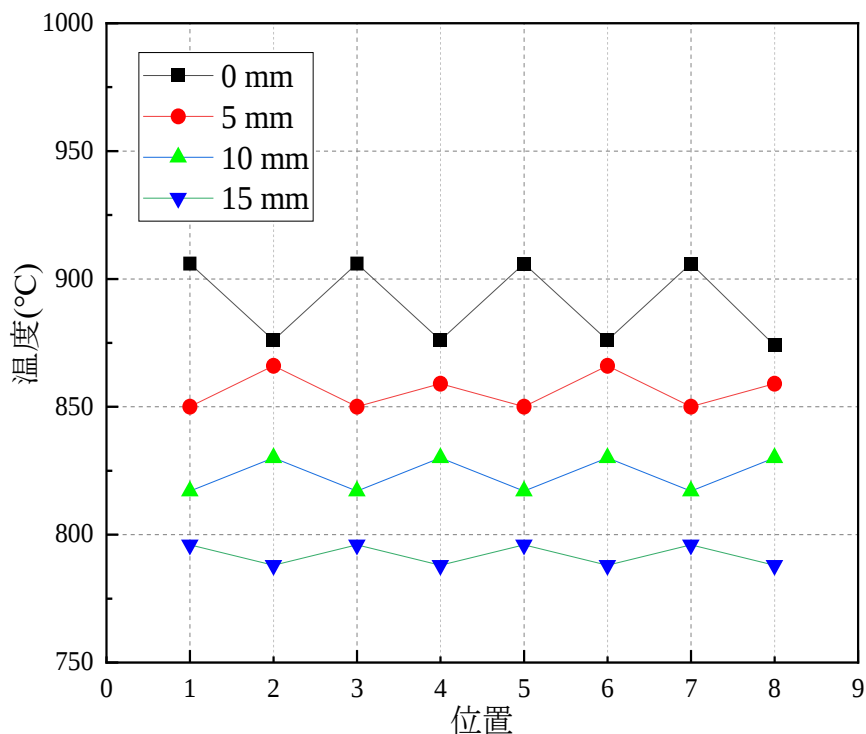


图 5-3 热丝高度对温度场的影响

5.4.2 支撑块和夹具对温度场的影响

如图 5-4 所示,当支撑块的材料为石英时,刀具温度最高;相反,支撑块材料为铜时,刀具温度最低。由于石墨、石英、铜、不锈钢的导热率分别为 129、1.46、368、20 W/m·K。热丝的能量通过支撑块传递到如图 5-1 (b) 所示底面 A 面为水冷面。因此对于导热系数越小的支撑块材料,刀具传热到水冷台的能量越少。石英可以作为一个屏蔽层来减少热量的损失,并且不会导致刀具温度的波动。

如图 5-5 所示,继续增加支撑块(支撑块设置为石墨)的厚度,刀具的温度逐渐降低。由于支撑块材料的导热率都大于氢气的导热率 0.1672 W/m·K,增加厚度增加了到换热区域 A 的能量。增加厚度导致材料成本增加以及造成设备更大能量的损失,因此大批量制备刀具涂层将支撑块材料定义为石英,厚度为 20 mm。

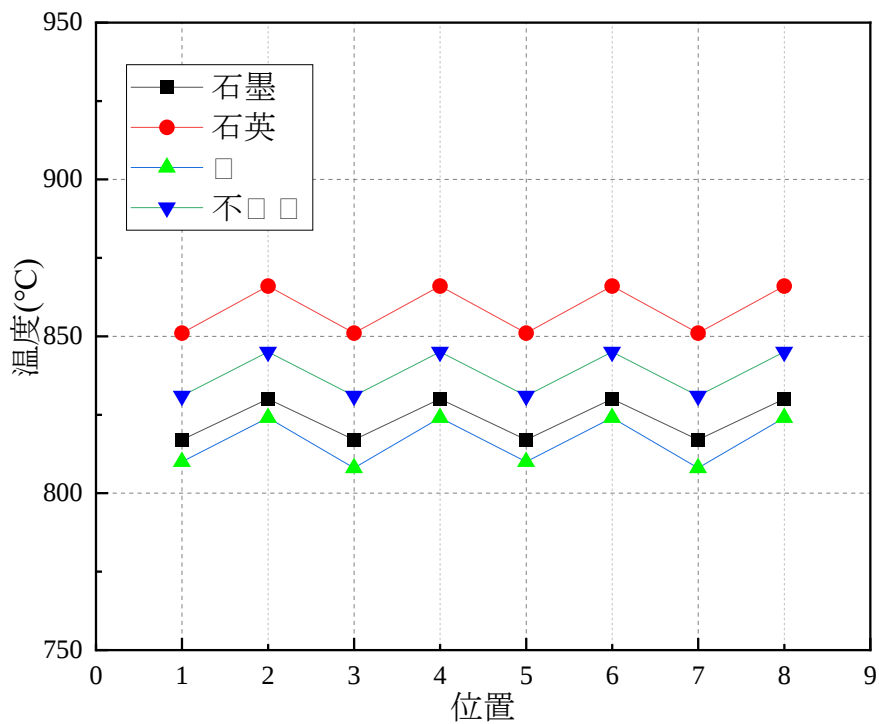


图 5-4 支撑块材料对温度场的影响

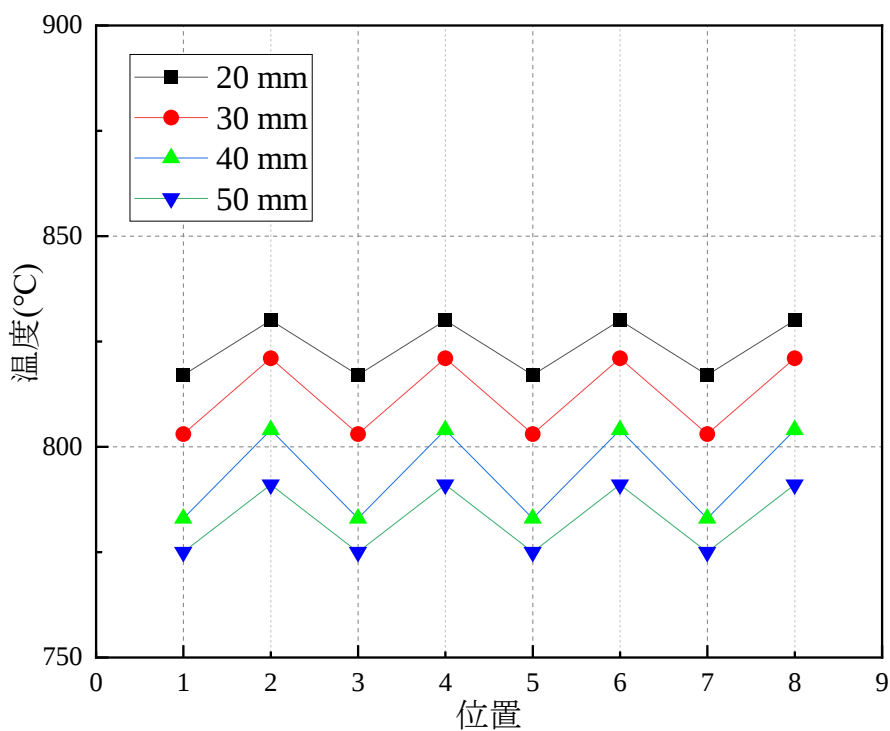


图 5-5 支撑块高度对刀具温度场的影响

如图 5-5 所示, 夹具的效用同时受到图 5-1 的 A 区和 B 区的影响。为了同时减弱换热 A 和换热 B 的干扰, 选用了石英材料使用石英会增加温度场的整体温度。如图 5-6 所示, 若增加石墨块的高度, 能提升刀具与周围空气的换热效率,

因此也会相应增加热丝的能量消耗。因此，将夹具的材料设定为 20 mm 厚度的石英，最有利于大批量刀具的制备的节能。

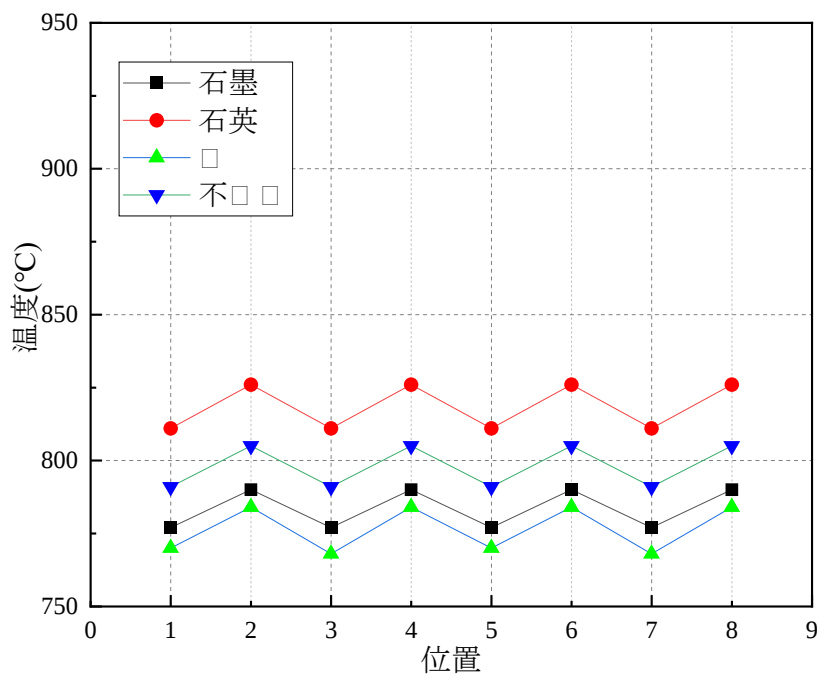


图 5-6 夹具材料对温度场的影响

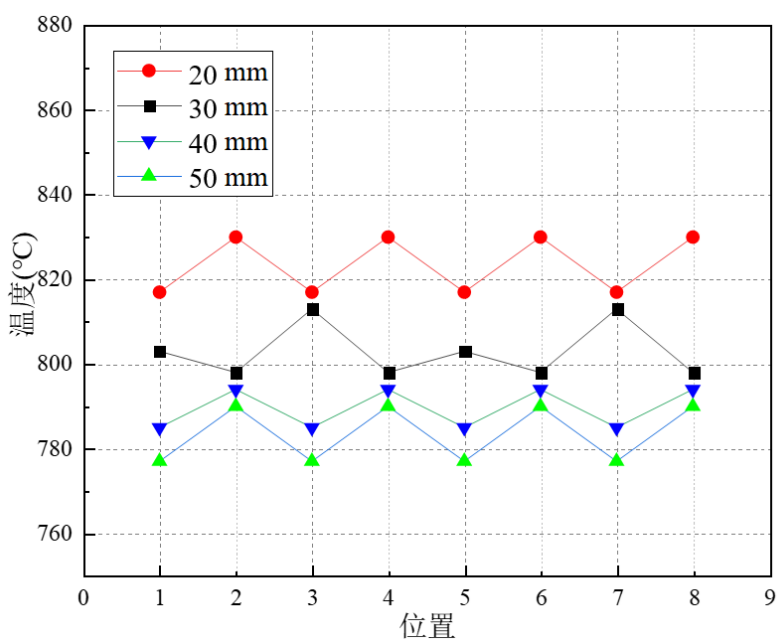


图 5-7 夹具厚度对刀具温度场的影响

如图 5-8 所示，为了进一步升高温度，采用了屏蔽装置。分别用几种不同材料研究对温度的影响，发现增加屏蔽装置都能提高刀具的温度，尤其是石英屏蔽装置能够保证达到最高温度。

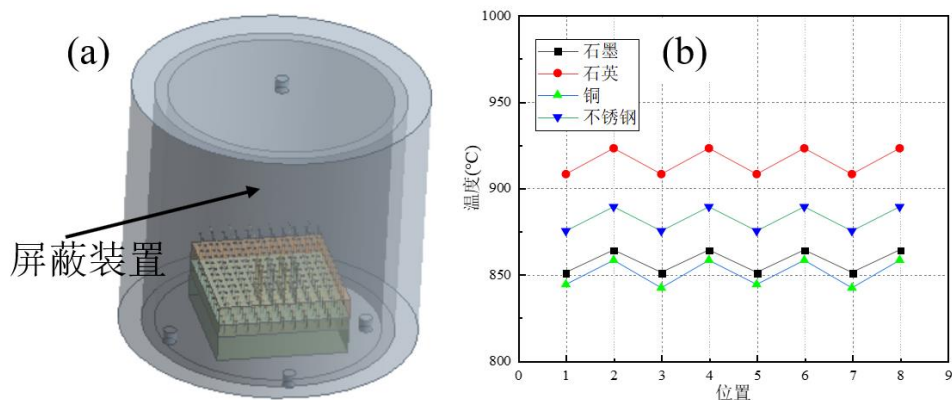


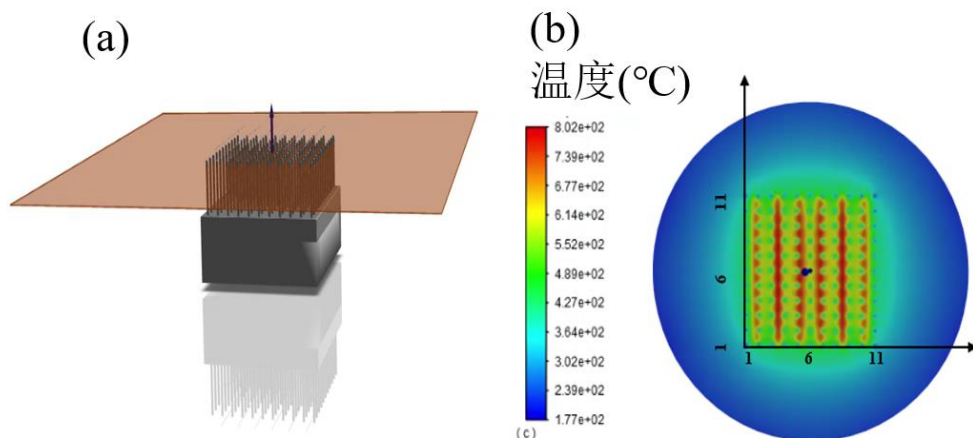
图 5-8 (a)添加屏蔽装置结构图；(b)屏蔽材料对温度场的分布影响

5.4.3 批量制备刀具金刚石薄膜应用

采用 K 型热电偶测试了模拟和实验的温度，如图 5-3 (c) 所示，实验温度和仿真温度基本拟合。温度的变化的原因主要与辐射和换热有关，传热效率相关公式为：

$$\eta = \frac{hf_1 - hf_2}{hf_1} \quad (5-1)$$

经过优化后，选用了厚度为 20 mm 的石英作为支撑块和夹具的材料，屏蔽装置材料为石英。由于采用了屏蔽装置以及修改了支撑块和夹具，温度会超过 860 °C，因此本文减少了一根热丝，使用 5 根热丝制备金刚石涂层，可以节约能源越 16.6%。同时，移除了最外一层不均匀的刀具。最终温度图 5-8 与优化前的温度图 5-9 相比，提高了批量制备金刚石涂层刀具的温度均匀性。如图 5-11 所示，选取坐标 (1,2), (2,2), (4,4) 和 (6,6) 点的形貌图，可以看出厚度均匀且晶粒的形貌呈现出<111>面择优取向。



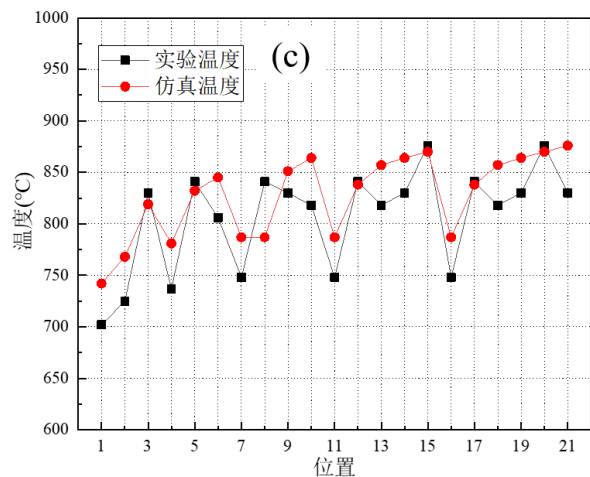


图 5-9 (a)温度云图截取平面；(b)温度云图位置坐标；(c)未优化设备的仿真实验和模拟温度

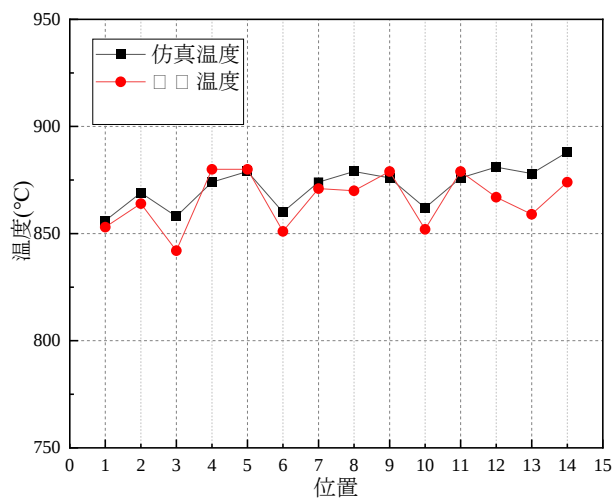


图 5-10 优化后不同位置的仿真温度和实际温度图

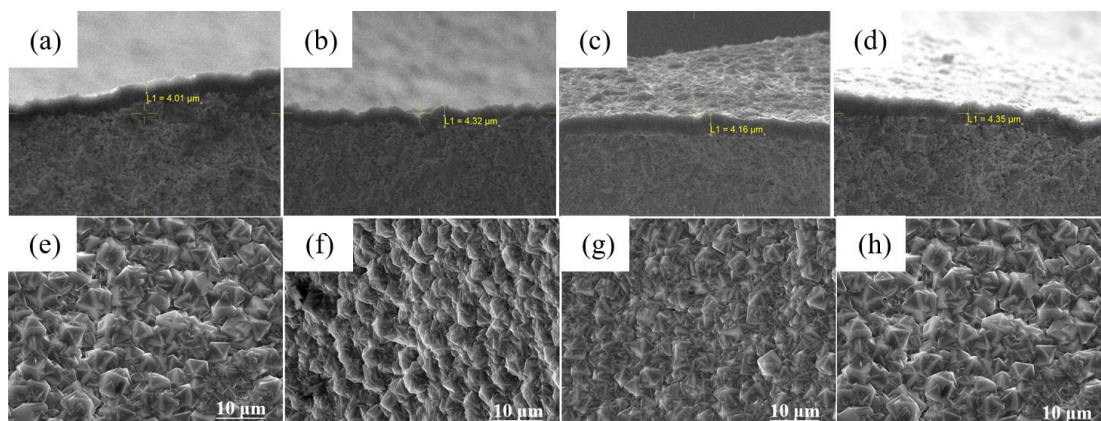


图 5-11 (a 和 e)，(b 和 f)，(c 和 g)，(d 和 h)分别为(1,2)，(2,2)，(4,4)和(6,6)点(选取位置如图 5-9(b)所示)的晶粒和厚度图

5.5 本章小结

通过优化热丝的排布、支撑块和夹具参数，刀具的摆放的位置，提高了温度的均匀性，最终实现 16.6%的节能效率和刀具的批量化生产，总结内容如下：

- （1）热丝直径越大，越有利于提高衬底的温度。
- （2）通过优化热丝的排布获得热丝直径 0.6 mm 和距离刀尖垂直距离为 15 mm 的最佳参数。
- （3）导热率越低，越有利于衬底温度的提高，因此选用石英最有利于设备节能。
- （4）通过优化刀具的摆放位置，可以提高温度的均匀性。

第6章 结论和展望

6.1 本文的主要研究内容和结论

(1) 本文研究了静电自组装置植晶预处理对直径 4 mm 复杂形状铣刀生长金刚石涂层的影响。实验结果表明, 静电自组装置植晶预处理通过对种子功能化预处理, 使胶体中金刚石种子具有优异的吸附性, 并且该工艺能大批量对衬底布晶。与传统的甲醇溶液植晶和研磨植晶相比, 这种预处理方法不会破坏刀刃的表面形貌, 且提高了金刚石薄膜与基体之间的结合力。此外, 静电自组装置植晶预处理减少了金刚石薄膜的形核缺陷, 归因于该工艺增大了金刚石种子负的 Zeta 电位, 使得金刚石种子在基体表面均匀分布。为了验证预处理对金刚石涂层性能的实际影响, 进行了石墨切削加工实验。结果表明, 经过静电自组装置植晶预处理的铣刀, 其金刚石涂层的结合力和耐磨性均得到了显著提高。

(2) 以 0.24 mm 微钻作为基体, 在其表面制备了掺硼的金刚石涂层。分别采用了碱处理和酸处理方法。碱处理使表面的 Co 元素暴露, 酸处理则去除暴露的 Co 元素。通过优化预处理时间, 去 Co 深度达到 5 μm 。探究了丙酮碳源对金刚石薄膜生长的影响, 并通过实验确定了最佳的 C/H 比为 25/200。此外, 对热丝排布和功率进行了深入研究, 以找到最适合金刚石生长的条件。在制备掺杂金刚石涂层的过程中, 发现随着掺杂浓度的增加, 拉曼光谱中的硼峰变得更加明显。为了进一步提高金刚石涂层的质量, 对比了甲烷和丙酮两种碳源对金刚石薄膜质量的影响。实验结果表明, 使用甲烷作为碳源生长的金刚石薄膜具有更高的质量, 并且不会破坏刀具的刃形。为了同时满足涂层的厚度要求以及掺硼的目标, 采用了甲烷和丙酮生长多层金刚石薄膜的方法。最终达到了厚度为 5.14 μm 的掺硼的多层金刚石 (BDD) 涂层。

(3) 由于金刚石涂层和硬质合金材料热膨系数差异较大, 沉积过程中会发生热失配应变的现象。因此, 在温度降低的过程中金刚石薄膜收缩变形并产生残余拉应力, 导致金刚石薄膜出现裂纹甚至掉膜。本文通过数值模型模拟金刚石的生长温度和降温过程的温度, 以及降温过程的残余应力的变化的过程, 探究了三种影响因素包括生长温度、厚度以及形貌。结果表明, HFCVD 法制备金刚石薄

膜能够保证衬底的温度均匀，升高温度也更利于温度场的温差减小。然而，温度的升高会导致第一主应力增大，当金刚石薄膜的结合力不足时，涂层会脱落和失效。通过比较实验和仿真中金刚石薄膜脱落的位置，发现金刚石薄膜容易在刀刃发生热应力集中。最后分析了厚度对金刚石薄膜的影响，金刚石的热残余应力随着厚度的增大而增大，因此刀刃的底刃厚度更大更容易掉膜。在刀具温度为 860 摄氏度左右时，第一主应力最大在 1500 MPa 左右。

(4) 首先探究了热丝排布的影响，热丝距离刀具过近时批量制备金刚石涂层容易造成温度分布不均，当热丝高度设置在 15 mm 处刀具温度均匀。此外热丝直径越大越有利于衬底温度提高。之后探究了支撑块和夹具材料对温度的影响，石英因其导热率低，能够显著减少散热，从而提高衬底温度，这对于设备节能有利。此外，增加支撑块和夹具的厚度会导致刀具在沉积过程中损失更多的能量，进而减小衬底温度。最后通过优化刀具的摆放位置，在不同位置制备出均匀的金刚石涂层，并实现了高达 16.6% 的节能效率。

6.2 展望

(1) 本文主要研究在复杂形状刀具制备金刚石涂层。随着纳米技术、激光技术、等离子体技术等前沿科技的快速发展，金刚石涂层刀具的制备技术将得到进一步的提升和创新。这些新技术将有望解决金刚石涂层刀具制备过程中的一些关键问题，如涂层与基体的结合力、晶粒的均匀性和致密性等，从而进一步提高金刚石涂层刀具的性能和使用寿命。

(2) 金刚石涂层材料的研究将更加深入，研究者们将探索新的涂层材料配方和制备工艺，以进一步提高金刚石涂层的硬度、耐磨性和耐热性。同时，多功能化、复合化的涂层材料也将成为研究的热点。后续将应用领域进一步拓展，例如新能源、生物医疗、精密模具等领域。

(3) 随着计算机技术的飞速发展，仿真技术在材料制备与设备研发领域的应用越来越广泛。对于 HFCVD 设备而言，仿真技术不仅可以在设备设计阶段提供重要的性能预测和优化依据，还可以在实验过程中为参数调整提供指导，从而提高设备研发效率和制备出的金刚石涂层的质量。未来的发展趋势有以下两点：

1. 多物理场耦合仿真：金刚石膜的制备涉及温度场、流场、电场等多个物理场的相互作用。未来的仿真研究需要更加关注这些物理场之间的耦合效应，以更

全面地模拟金刚石膜的制备过程。

2.智能化仿真系统的开发：随着人工智能和大数据技术的发展，可以开发智能化的仿真系统，实现对 HFCVD 设备性能的自动优化和预测。这将提高设备研发效率和金刚石涂层的质量。

攻读硕士学位期间发表学术论文、专利及参研项目

一、发表学术论文

- [1] 刘恩智, 汤勇, 吴文专, 等. 医用低弹性模量 Ti-xFe 合金的第一性原理计算[J], 佳木斯大学学报自然科学版 (已录用, 一作)
- [2] Enzhi Liu, Yu Qiao, ShiFei Chen, et al Performance evaluation of diamond coated milling cutter fabricated based on electrostatic self-assembly seeding[J], **Diamond & Related Materials**. (一作, 第二次返修, IF=4.1)
- [3] Xinchang Wang, Enzhi Liu, Weihang Li, et al. Development of HFCVD apparatus for synthesizing diamond films with low thermal budget[J], **Journal of Cleaner Production**, 2024, 434. 140132. (SCI, IF=11.1, 导师一作, 本人二作)
- [4] Enzhi Liu, Yu Qiao, ShiFei Chen, et al Performance evaluation of diamond coated milling cutter fabricated based on electrostatic self-assembly seeding[J], **Diamond & Related Materials**. (一作, 第二次返修, IF=4.1)
- [5] 王新昶, 刘恩智, 乔煜, 等. 一种高质量低应力双面抛光自支撑金刚石膜制备方法[P]. CN116752115A, 2023-09-15. (发明公开, 二作)

参考文献

- [1]Nelson, Blander, Skaggs, et al. Use of a CO₂ laser to prepare chondrule-like spherules from supercooled molten oxide and silicate droplets, *Earth and Planetary Science Letters*[J], 1972. 14(3): 338-344.
- [2]Ellison, Zhang, Peterson, et al. High temperature CVD growth of SiC, *Materials Science and Engineering: B*[J], 1999. 61:113-120.
- [3]Hirai, Niihara, and Goto Oxidation of CVD Si₃N₄ at 1550° to 1650°C, *Journal of the American Ceramic Society*[J], 1980. 63(7-8): 419-424.
- [4]Deryagin, and Fedoseev Epitaxial Synthesis of Diamond in the Metastable Region, *Russian Chemical Reviews*[J], 1970. 39(9): 783.
- [5]Deryagin, and Fedosayev The growth of diamond and graphite from the gas phase, *Surface and Coatings Technology*[J], 1989. 38(1-2): 131-248.
- [6]杜昊临, 李卓然, 陈喆. 金刚石半导体器件研究概述, *电子测试*[J], 2022. 36(24): 121-124.
- [7]熊梟, 王兵, 熊鹰, 等. 基于玻璃碳基底的超薄自支撑多晶金刚石膜制备, *金刚石与磨料磨具工程*[J], 2023.5: 531-536.
- [8]王贺, 温凯翔, 闫广宇, 等. Si₃N₄ 基底表面粗糙度对 HFCVD 法制备金刚石薄膜摩擦学性能的影响, *金刚石与磨料磨具工程*[J], 2023.5: 604-611.
- [9]曹屿. 不锈钢基底上金刚石薄膜的制备[D], 浙江: 浙江工业大学, 2015.
- [10]闫雄伯. CVD 金刚石自支撑膜的高温石墨化行为研究[D], 北京: 北京科技大学, 2019.
- [11]谢兵, 安旭红, 赵伟玮, 等. 二维 Bi₂O₂Se 的制备与光学表征研究进展, *中国光学 (中英文)* [J], 2023. 16(1): 24-43.
- [12]黄樱, 睢利铭, 李坤, 等. B₄C-PrB₆/CeB₆ 汽车材料的制备及性能研究, *矿冶工程*[J], 2023. 43: 169-173.
- [13]孙暄, 胡斌, 熊智慧, 等. 航空航天领域用增材制造金属材料的研究进展, *上海金属*[J], 2024. 03: 1-15.
- [14]王奔, 龙志凯, 郑英晓, 等. 不同刀具钝化方法加工硬质合金立铣刀刃口的对比试验研究, *金刚石与磨料磨具工程*[J], 2024. 58(03):33-37
- [15]Egashira, Koya, Nara, et al. Diamond cutting of ultrasmall-diameter micropins of

- difficult-to-cut material, Precision Engineering[J], 2022. 74:278-289.
- [16]梁天. 高速切削加工用刀具材料的研究, 装备机械[J], 2019.03: 38-41.
- [17]D'Andrea, De Cet, Gastaldi, et al. Estimation of elastic modulus, fracture toughness and strength of 47.5B-derived bioactive glass-ceramics for bone scaffold applications: a nanoindentation study, Materials Letters[J], 2023. 335:133783.
- [18]Cao, He, Zong, et al. Modeling of heat partitioning and temperature rise at the tool-chip interface in diamond turning of the PBX surrogate, Journal of Manufacturing Processes[J], 2023. 87:160-167.
- [19]Micallef, Zhuk, and Aria Surface finishing and tool wear in single point diamond turning of chemical vapour deposited tungsten carbide hard coatings, Surface and Coatings Technology[J], 2022. 447:128864.
- [20]林洁琼, 贾茹, 周岩, 等. 切削 SiCp/6005Al 复合材料的 PCD 刀具磨损, 金刚石与磨料磨具工程[J], 2023. 43(3): 322-331.
- [21]程少慧, 彭晓玲, 罗涛, 等. 烧结温度对高含量聚晶立方氮化硼组织与性能的影响, 机械工程材料[J], 2023. 11: 30-34.
- [22]邵伟平, 张韬, 等. 纳米金刚石涂层刀具高速铣削 7075 铝合金的工艺参数优化, 金刚石与磨料磨具工程[J], 2022. 42(04): 473-480.
- [23]马骏, 曾祥才, 姚毅, 等. 硼掺杂金刚石涂层拉丝模具的制备与应用, 山西冶金[J], 2023. 46(01): 18-21.
- [24]杜昊临, 李卓然, 陈喆, 等. 金刚石半导体器件研究概述, 电子测试[J], 2022 36:121-124.
- [25]尤明慧, 李雪, 李士军, 等. 晶格匹配 InAs/AlSb 超晶格材料的分子束外延生长研究, 物理学报[J], 2023. 72(1): 123-132.
- [26]曾芳芳, 邱联昌, 吴立颖, 等. 化学气相沉积制备硬质合金刀具涂层研究进展, 表面技术[J], 2023. 52(8): 1-26.
- [27]吴春彦, 徐袁洪, 王康张, 等. 基于 CVD 金刚石涂层刀具的 CFRP 高速铣削切削力的试验研究, 超硬材料工程[J], 2022. 34(4): 14-20.
- [28]李毅, 于爱兵, 洪鑫, 等. 旋转摩擦挤压加温法制备金刚石表面 Ti 涂层, 复合材料学报[J], 2022. 39(1): 10.
- [29]Tiwari, Tiwari, Chang, et al. Enhanced Nucleation and Growth of Diamond Film on Si by CVD Using a Chemical Precursor, The Journal of Physical Chemistry C[J],

2011. 115(32): 16063-16073.

[30]Hees, Kriele, and Williams Electrostatic self-assembly of diamond nanoparticles, Chemical Physics Letters[J], 2011. 509(1): 12-15.

[31]Guzman, Rubio, and Ortega A closer physico-chemical look to the Layer-by-Layer electrostatic self-assembly of polyelectrolyte multilayers, Adv Colloid Interface Sci[J], 2020. 282:102197.

[32]Sun, Li, Yu, et al. Hierarchical Self-Assembly of Proteins Through Rationally Designed Supramolecular Interfaces, Front Bioeng Biotechnol[J], 2020. 8:295.

[33]Damm, Contin, Cardoso, et al. A novel method to mitigate residual stress in CVD diamond film on steel substrates with a single intermediate layer, Surface and Coatings Technology[J], 2019. 357:93-102.

[34]von Niessen, Gindrat, and Refke Vapor Phase Deposition Using Plasma Spray-PVD™, Journal of Thermal Spray Technology[J], 2009. 19(1-2): 502-509.

[35]Saha, Kanazawa, Nitani, et al. Impact of growth conditions on the structural and magnetic properties of (Zn,Fe)Te thin films grown by molecular beam epitaxy (MBE), Journal of Crystal Growth[J], 2022. 580: 126492.

[36]Hu, Xu, Zhang, et al. Atomic layer deposition in the design of functional materials for sensing/removing toxic gases, Current Opinion in Environmental Science & Health[J], 2023: 100517.

[37]Tomanková, Kubečka, Rivolta, et al. Simulation of a hollow-cathode PECVD process in O₂/TMDSO for silicon dioxide deposition – Cross-code validation of 2D plasma model and global plasma model, Surface and Coatings Technology[J], 2023. 474: 130069.

[38]Haddad, Kurtulus, Mertens, et al. Optimization of residual stresses inside diamond thin films grown by hot filament chemical vapor deposition (HFCVD), Diamond and Related Materials[J], 2023. 131: 109564.

[39]Chen, Liu, Feng, et al. Failure Mechanisms of CVD Diamond Wafers and Thin Films During Polishing, Machining Science and Technology[J], 2015. 19(1): 152-173.

[40]Zhang, Qian, wang, et al. Influence of the Heat Dissipation Mode of Long-Flute Cutting Tools on Temperature Distribution during HFCVD Diamond Films, Crystals[J], 2019. 9(8): 394.

[41]Zheng, Zhang, and Xu Preparation and Film-Substrate Stress Analysis of CVD Diamond Film Coating Tools, Advanced Materials Research[J], 2012. 619(589-593).

- [42]Xu, Li, Yang, et al. Modeling of an anode supported solid oxide fuel cell focusing on thermal stresses, *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2016. 41(33): 14927-14940.
- [43]Lu, Gomez, Xiao, et al. Coating thickness and interlayer effects on CVD-diamond film adhesion to cobalt-cemented tungsten carbides, *Surface and Coatings Technology*[J], 2013. 215:272-279.
- [44]Temple-Boyer, Rossi, Saint-Etienne, et al. Residual stress in low pressure chemical vapor deposition SiNx films deposited from silane and ammonia, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*[J], 1998. 16(4): 2003-2007.
- [45]Yamada, Yanase, Miura, et al. Novel heatsink for power semiconductor module using high thermal conductivity graphite, *Microelectronics Reliability*[J], 2016. 64:484-488.
- [46]Chen, Duan, Dong, et al. Sprayed and mechanical-modified graphite layer as transferred electrode for high-efficiency perovskite solar cells, *Carbon*[J], 2023. 202:161-166.
- [47] Wang H, Yang J, Sun F. Cutting performances of MCD, SMCD, NCD and MCD/NCD coated tools in high-speed milling of hot bending graphite molds, *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2020. 276: 116401.
- [48]Knápek, Allaham, Burda, et al. Explanation of the quasi-harmonic field emission behaviour observed on epoxy-coated polymer graphite cathodes, *Materials Today Communications*[J], 2023. 34: 105270.
- [49]Lei, Wang, Shen, et al. Comparison of chemical vapor deposition diamond-, diamond-like carbon- and TiAlN-coated microdrills in graphite machining, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture*[J], 2013. 227(9): 1299-1309.
- [50]Xiang, Su, Li, et al. The effect of laser texture on adhesion and tribological properties of boron-doped diamond film on WC-Co cemented carbide, *Diamond and Related Materials*[J], 2022. 130:109469.
- [51]Huang, Hu, Xu, et al. The oxidization behavior and mechanical properties of ultrananocrystalline diamond films at high temperature annealing, *Applied Surface Science*[J], 2014. 317:11-18.
- [52]Linnik, Gaydaychuk, and Okhotnikov Improvement to the adhesion of polycrystalline diamond films on WC-Co cemented carbides through ion etching of

loosely bound growth centers, Surface and Coatings Technology[J], 2018. 334(227-232).

[53]Mandal, Arts, Knoops, et al. Surface zeta potential and diamond growth on gallium oxide single crystal, Carbon[J], 2021. 181:79-86.

[54]Lee, Kim, Jeong, et al. Direct deposition of patterned nanocrystalline CVD diamond using an electrostatic self-assembly method with nanodiamond particles, Nanotechnology[J], 2010. 21(50): 505302.

[55]Hands Schuh-Wang, Wang, Tang. Ultrathin Diamond Nanofilms-Development, Challenges, and Applications, Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)[J], 2021. 17(30): 2007529.

[56]Sumant, Gilbert, Grierson, et al. Surface composition, bonding, and morphology in the nucleation and growth of ultra-thin, high quality nanocrystalline diamond films, Diamond and Related Materials[J], 2007. 16(4): 718-724.

[57]Zhang, Xu, Deng, et al. Study of deposition diamond to fill pores on cobalt removal surface adopting HFCVD method, Diamond and Related Materials[J], 2021. 120: 108594.

[58]Luo, Zhang, and Zheng Cumulative shear strain-induced preferential orientation during abnormal grain growth near fatigue crack tips of nanocrystalline Au films, Journal of Materials Research[J], 2020. 35(4): 372-379.

[59]Yan, Wei, An, et al. Graphitization of CVD diamond grain boundaries during transient heat treatment, Diamond and Related Materials[J], 2021. 116: 108433.

[60]Wang, Wang, He, et al. Co evolutions for WC-Co with different Co contents during pretreatment and HFCVD diamond film growth processes, Transactions of Nonferrous Metals Society of China[J], 2018. 28(3): 469-486.

[61]Fortunato, Chiquito, Galzerani, et al. Crystalline quality and phase purity of CVD diamond films studied by Raman spectroscopy, Journal of Materials Science[J], 2007. 42(17): 7331-7336.

[62]Tyagi, Misra, Narayanan Unni, et al. Step growth in single crystal diamond grown by microwave plasma chemical vapor deposition, Diamond and Related Materials[J], 2006. 15(2-3): 304-308.

[63]A. Afzal HFCVD diamond grown with added nitrogen: film characterization and gas-phase composition studies, Diamond and Related Materials[J], 1998. 7:1033-1038.

[64]Shen, Wang, Sun, et al. Sandblasting pretreatment for deposition of diamond

- films on WC-Co hard metal substrates, *Diamond and Related Materials*[J], 2017. 73:7-14.
- [65]高阳华, 何云, 雷学林,等. PCB 微钻不同金刚石涂层加工性能的研究, *硬质合金*[J], 2018. 35(3): 10.
- [66]赵镇, 马廉洁, 邱喆, 等. 氧化锆陶瓷车削中刀具表面微织构参数对切削性能的影响, *工具技术*[J], 2023. 57(6): 33-38.
- [67]李成明, 任飞桐, 邵思武, 等. 化学气相沉积(CVD)金刚石研究现状和发展趋势, *人工晶体学报*[J], 2022. 51(5): 22.
- [68]罗春峰, 张贺勇, 王骏, 等. 改性纳米金刚石涂层微钻及其在厚铜高导热 PCB 加工中应用研究, *印制电路信息*[J], 2022. 30(12): 13-18.
- [69]Firsa Effect of Cutting Parameters on the Quality of Micro Drill Process Results on PCB (Printed Circuit Board) Products, *Jurnal Teknik Mesin*[J], 2023. 11(2): 36-42.
- [70]苏泽彬, 向道辉, 李艳琴, 等. 硬质合金激光改性协同仿生微织构对硼掺杂金刚石涂层性能的影响, *表面技术*[J], 2023. 52(7): 384-396.
- [71]Wang, Zhou, Filatov, et al. Direct synthesis and chemical vapor deposition of 2D carbide and nitride MXenes, *Science*[J], 2023. 379(6638): 1242-1247.
- [72]Ni, Lu, Chen. Modeling and simulation of silicon epitaxial growth in Siemens CVD reactor, *Journal of Crystal Growth*[J], 2014. 404:89-99.
- [73]Li, Shirvan. ABAQUS analysis of the SiC cladding fuel rod behavior under PWR normal operation conditions, *Journal of Nuclear Materials*[J], 2019. 515:14-27.
- [74]Liu, Tang. Effect of Diamond Film's Thickness on Thermal Residual Stress after Considering the Substrate's Plasticity, *Advanced Materials Research*[J], 2010. 154-155:1199-1202.
- [75]Jun, Jianxin, Jianhua, et al. Failure mechanisms of a whisker-reinforced ceramic tool when machining nickel-based alloys, *Wear*[J], 1997. 208(1-2): 220-225.
- [76]He, Rong, Tan, et al. Numerical investigation of fracture morphology effect on heat transfer characteristics of water flow through a single fracture, *Geothermics*[J], 2019. 82:51-62.
- [77]Bareiβ, Perle, Rosiwal, et al. Diamond coating of steel at high temperatures in hot filament chemical vapour deposition (HFCVD) employing chromium interlayers, *Diamond and Related Materials*[J], 2006. 15(4-8): 754-760.
- [78]Barbosa, Almeida, Silva, et al. Influence of substrate temperature on formation of

- ultrananocrystalline diamond films deposited by HFCVD argon-rich gas mixture, Diamond and Related Materials[J], 2009. 18(10): 1283-1288.
- [79] Chen P Y, Wang W C, et al. Experimental investigation of thin film stress by Stoney's formula, Measurement[J], 2019. 143: 39-50.
- [80]马灵姬, 周明. YG10 钻齿表面制备 HFCVD 金刚石涂层的试验研究, 超硬材料工程[J], 2023. 35(03): 32-35.
- [81] Yang G, Lu Y, Wang B, et al. Chemical vapor deposition of < 110 > textured diamond film through pre-seeding by diamond nano-sheets, Materials[J], 2022. 15(21): 7776.
- [82]路一泽, 檀柏梅, 高宝红, 等. HFCVD 金刚石薄膜的热场模拟及实验, 半导体技术[J], 2018. 43(01): 53-58.
- [83] Wang X, Liu E, Li W, et al. Development of HFCVD apparatus for synthesizing diamond films with low thermal budget, Journal of Cleaner Production[J], 2024. 434: 140132.
- [84]杨海霞, 伏明将, 罗健, 等. 多片式衬底 HFCVD 系统沉积金刚石颗粒物理场的仿真优化, 金刚石与磨料磨具工程[J], 2023. 43(06): 735-742.
- [85]潜艺箏, 张韬, 汪舒, 等. 基于刀具底部散热方式的 HFCVD 法沉积金刚石涂层刀具温度场的仿真优化, 金刚石与磨料磨具工程[J], 2020. 40(3): 6.

致谢

三年的大学生活即将画上圆满的句号，我即将离开这片孕育我成长的土地，心中涌动着无尽的感慨与感激。在这个特殊的时刻，我想向所有在我求学路上给予指导、关心与帮助的老师、同学、朋友及家人致以最诚挚的谢意！

衷心感谢疏达和王新昶导师。两位老师不仅为我提供了宝贵的学习机会，让我有幸在上交大完成研究生阶段的毕业论文，更让我体验到了丰富多彩的生活，为我的大学生活增添了浓墨重彩的一笔。疏达导师严谨治学、勤勉工作的精神让我深受感染，他对学生的严格要求与关怀备至让我倍感温暖。在王老师的悉心指导下，我逐渐培养了科研思维方法，完成了许多科研中的“第一次”，这些宝贵的经历不仅极大地帮助了我的学业，更让我在大学生活中收获了成长与喜悦。

特别感谢乔煜博士师姐，在我完成实验、数据处理与分析、论文撰写的过程中，乔师姐给予了我极大的帮助和支持。她不仅在工作上为我提供了便利条件，更在精神上给予我鼓励与支持，让我在面对困难时能够迎难而上，最终顺利完成论文。乔师姐的严谨与勤奋一直是我学习的榜样，她的耐心指导让我在面对复杂问题时能够找到解决之道。此外，我还要感谢陈诗飞师姐、李维汉师兄和张保财博士。他们在学习和生活中为我提供了许多宝贵的建议与帮助，让我受益匪浅。无论是科研上的困惑还是生活中的点滴，他们总是乐于分享自己的经验和见解，让我感受到了团队的温暖与力量。感谢交大整个课题组，你们融洽的气氛给了我科研的动力。在这个大家庭里，我们相互学习、共同进步，一起度过了许多难忘的时光。这些经历不仅丰富了我的大学生活，更让我收获了珍贵的友谊和人生经验。

当然，要感谢陪我走过大学三年的汤勇和吴文专同学。正是你们的陪伴与支持，让我在前进的道路上越挫越勇，不断追求进步。我们共同度过的时光将成为我人生中最美好的回忆，我会珍惜这份友谊，将它永远珍藏在心底。

刘恩智

安徽工程大学

尚禮敏學 唯實惟新

