doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2011.03.011

# 微喷砂预处理对硬质合金上沉积类金刚石薄膜结构和性能的影响

# 胡 芳,代明江,林松盛

(广东省工业技术研究院 广州有色金属研究院, 广州 510651)

**摘** 要:使用 45 μm 白刚玉对 YC6 硬质合金样品进行微喷砂预处理后,利用阳极层流型气体离子源和非平衡磁控溅 射复合技术制备梯度过渡类金刚石薄膜。研究表明:优化的微喷砂预处理工艺能显著提高膜/基结合力,降低膜层的摩 擦因数。文中通过对优化微喷砂预处理前后表面接触角成分和硬度的测试,以及制备出膜层的物相和微观结构的分 析,进一步探讨了优化微喷砂预处理对类金刚石薄膜性能的影响。

关键词:微喷砂;硬质合金;类金刚石薄膜;膜/基结合力;摩擦因数

中图分类号: 0484 文献标识码: A 文章编号: 1007-9289(2011)03-0053-06

# Effects on Structure and Performance of Diamond-like Carbon Films deposited on Cemented Carbide by Micro-blasting Pretreatment

HU Fang, DAI Ming-jiang, LIN Song-sheng

(Guangdong General Research Institute of Industrial Technology, Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510651)

**Abstract:** Cemented carbides YG6 were pretreated by micro-blasting using white alundum abrasive of 45  $\mu$ m, subsequently a gradient transition DLC film was deposited on by composite technique of anode laminar flow gas ion source and unbalanced magnetron sputtering. The surface contact angle, composition, phase and microstructure of samples before and after mirco-blasting pretreatment were tested and analyzed. The results indicated that a significantly increased film adhesion strength and decreased frictional coefficient could be obtained by optimized micro-blasting pretreatment. The effects of micro-blasting pretreatment on property of DLC film were further discussed.

Key words: micro-blasting; cemented carbides; DLC film; adhesion strength; friction coefficient

### 0 引 言

微喷砂属于机械处理的方法,它作为一种 PVD 镀膜的前处理工艺,比较适合处理一些尺寸 较小并且形状复杂的硬质合金刀具(如:微型铣 刀,丝锥等)。在国外,在硬质合金刀具上 PVD 沉积硬质薄膜已经被广泛应用。Bouzakis 等人认 为<sup>[13]</sup>,微喷砂(Dry micro-blasting)使硬质合金 (HM)表面粗化,减小材料表面的压应力,从而提 高了膜基结合力。同时,微喷砂可以降低材料表 面 Co 的含量,也能去除硬质合金刀具刃部的碳 化物相<sup>[4]</sup>。硬质合金刀具经微喷砂预处理后 PVD 沉积的膜层,其膜/基结合力和耐磨性提高, 从而改善了涂层刀具的切削性能<sup>[5]</sup>。Nouveau 等 人认为<sup>[6]</sup>,喷砂预处理的刀具刃部经 PVD 沉积

收稿日期:2011-03-04;修回日期:2011-05-23 作者简介:胡芳(1984-),女(汉),陕西汉中人,硕士。 CrAlN 薄膜后,耐磨性和刀具的寿命都显著提高。 San Diego<sup>[7]</sup>认为,微喷砂处理硬质合金表面后粗 糙度值增大,与未微喷砂处理的样品相比,WC 相 含量减少,Co 含量也略微减少。微喷砂处理后的 沉积薄膜,其膜基结合程度较高,可达到等级 HF1。F. Klocke 等人认为<sup>[8]</sup>,硬质合金刀具微喷 砂预处理后沉积的薄膜能有效改善刀具切削性 能,这可能是由于微喷砂后硬质合金表面的机械 性能提高和残余压应力的减小所致,改善了薄膜 和基体界面的结合质量。另外,刀具预处理后沉 积薄膜的残余应力增加,这也能提高膜基结合强 度,从而延长刀具的使用寿命。

在国内,关于薄膜制备过程中采用微喷砂预 处理的系统研究报道暂无。文中在优化微喷砂 工艺的基础上<sup>[9]</sup>,进一步探讨了微喷砂预处理对 膜层结构和性能的影响。

### 1 试验方法

#### 1.1 样品的制备

试验用 YG6 硬质合金片,其名义成分为 WC +6% Co。试验采用 2 种尺寸的试样,一种尺寸 为 12.8 mm×12.8 mm×3 mm,用于常规性能测 试(表面形貌、接触角、成分、膜/基结合力、显微 硬度);另一种尺寸为 25 mm×25 mm×3 mm,用 于摩擦因数的测试。微喷砂设备采用 AS600 虹吸 式喷 砂机,使用具有不规则棱角的 45 μm (320 目)白刚玉砂粒作为微喷砂磨料,优化的微喷 砂工艺为:喷砂压力 0.1 MPa;喷砂距离 75 mm;喷 砂角度 75°。样品微喷砂预处理后经超声波清洗 30 min,烘干后放入多功能离子镀膜机,制备梯度 过渡类金刚石薄膜,具体镀膜工艺见文献[9]。

# 1.2 性能测试

采用 6JA 干涉显微镜测量膜厚; MH-5D 型 显微硬度计测量薄膜硬度; MS-T3000 型球-盘摩 擦磨损试验仪测量膜层在大气环境下的摩擦因 数; HH-3000 划痕仪测量样品的膜/基结合力; JL -SM5910 型扫描电镜观察薄膜划痕形貌; 光学接 触角测量仪测量 YG6 基体微喷砂前后表面的接 触角; JXA-8100 型电子探针检测样品表面成分; 使用 X 射线衍射仪(PhilipsX PertPro)测试膜层 的物相; 采用 Reni shaw RM2000 型激光 Raman 光谱对类金刚石薄膜的结构变化进行分析。

# 2 试验结果与分析

#### 2.1 薄膜的力学性能

将制备有台阶状薄膜的不锈钢片放置在干 涉显微镜下观察,测量出膜厚为2.7 μm。为了 减小压痕尺寸效应,采用小载荷测试薄膜的膜基 硬度,加载25g,保载15s,每个样品测试五个点, 然后计算其平均值。经测量,未预处理的 DLC 膜 显微硬度值为2900 HV,而微喷砂预处理后 DLC 膜的显微硬度为2677 HV。

用 HH-3000 划痕仪测量样品膜/基结合力, 未预处理的样品膜基结合力为 30 N,微喷砂预处 理后的膜基结合力可达 60 N。图 1 是 DLC 膜层 开始连续从基体剥落处的划痕形貌图。可以看 出,未预处理的 DLC 膜层有较大块的层片状剥 落,而微喷砂预处理的 DLC 膜层,划痕边缘的膜 层只有小面积发生碎裂,与图1(a)相比,划痕边缘膜的剥落面积减小了一半左右。



(a) 未预处理样品



(b) 微喷砂预处理样品



Fig. 1 The topography comparisons of scratch spalling areas

从划痕形貌的对比可以看出,微喷砂预处理 后 DLC 膜从硬质合金基体上的剥落程度大大减 小,膜/基结合强度明显得到改善。

#### 2.2 膜层的摩擦因数

将 YG6 硬质合金基体、未预处理的 DLC 薄膜及优化微喷砂预处理的 DLC 薄膜样品在摩擦磨损仪上测量摩擦因数,摩擦副为直径 3 mm 的碳化硅球,载荷 200 g,旋转半径为5 mm,转速 200 r/min, 400 r/min, 600 r/min, 800 r/min, 1000 r/min, 1200 r/min, 测试时间 30 min。

这3种样品在不同转速下摩擦因数各不相同,从图2可以看出:硬质合金的摩擦因数在0.45~0.65之间;而经沉积 DLC 膜的样品,其摩擦因数均在0.25 以下。微喷砂预处理后的 DLC 膜,其摩擦因数最低,均在0.2 以下,最低可达0.105。

造成这一现象的原因可以从类金刚石薄膜 的结构来分析。在类金刚石薄膜中,碳有 sp<sup>3</sup>和 sp<sup>2</sup>两种键合形式,sp<sup>3</sup>含量越多,sp<sup>2</sup>含量就越 少,类金刚石薄膜的性能就越接近金刚石薄膜, 反之则愈类似于石墨<sup>[10]</sup>。从文中 2.5 节 Raman 分析得到,微喷砂预处理后 DLC 薄膜中 sp<sup>2</sup> 键的 含量略微升高,说明膜层的石墨化程度在一定程 度上增加,从而使类金刚石膜层表面的摩擦因数 降低。





# 2.3 表面状态对比分析

影响膜/基结合强度的主要因素有润湿性、 孔隙、氧化作用和基体表面状态<sup>[11]</sup>。微喷砂预处 理后,DLC 膜与硬质合金基体的结合强度显著提 高,主要从以下3个方面进行了探讨:基体表面 形貌、表面接触角和表面成分。表面形貌的影响 在文献<sup>[14]</sup>中已经阐述。

2.3.1 表面接触角分析

采用光学接触角测量仪测量 YG6 基体微喷 砂前后表面的接触角。测量时,用水滴附在样品 表面,采用椭圆法分别测量出左右接触角,测量 结果见图 3。可以看出 YG6 基体的左接触角为 86.2°,右接触角为 86.6°,平均值为 86.4°;而微 喷砂预处理后的 YG6 样品左接触角为 67.9°,右 接触角为 68.1°,平均值为 68°。

从图 3 可明显看出,未预处理样品和微喷砂 预处理后的样品都是满型形貌,且微喷砂预处理 后基体与水的接触角变小。相关资料<sup>[12]</sup>表明,热 力垒势能的大小与核和基体的接触角有关,也与 成核处基体表面自由能有关。接触角 θ 越小,热 力垒势能越小,成核处应该在具有较低的势能表 面处,低的热力垒势能是有利于粒子团簇成长的。YG6 基体微喷砂后表面接触角减小,成核热力势垒能也将减小,热力势垒能的减小更有利于 PVD 过程中离子团簇的生长和核的形成<sup>[12]</sup>。因此,在微喷砂预处理过的样品表面离子团簇成核 的可能性比在其它处成核的可能性更大。

研究表明,未预处理的硬质合金样品,基体 接触角θ大,成核的热力势全能大,离子成核几 率小,易形成空洞,膜/基结合强度差;而微喷砂 预处理的硬质合金样品,基体表面接触角θ小, 成核的热力势垒能小,易形成致密的离子团,其 膜/基结合强度高。这与上述试验结果吻合。



(a) 微喷砂前



(b) 微喷砂后

图 3 基体微喷砂预处理前后表面接触角

Fig. 3 The surface contact angle of substrate before and after micro-blasting pretreatment

### 2.3.2 表面成分分析

为研究 YG6 硬质合金微喷砂前后表面元素 含量的变化,预置 2 个同一批次生产的 YG6 样品 (以减小试验误差),分别标记为样品 A、B,利用 电子探针检测表面成分,每个样品在不同的位置 测试3次取平均值,其值如表1 所示,相应的能 谱图见图4(a)和图4(b)所示。

表 1 样品 A 和 B 微喷砂前后表面成分(质量分数 w/%) Table 1 The surface composition contents of samples A and B before and after micro-blasting (w/%)

			,		
样品		WC	Co	0	Al
А	微喷砂前	90.37	3.82	5.8	0
	微喷砂后	88.14	4.92	5.83	1.11
р	微喷砂前	93.2	2.8	4.2	0
Б	微喷砂后	87.98	4.47	6.41	1.15



图 4 基体微喷砂前后表面能谱图

Fig. 4 The surface energy spectrum of substrate before and after micro-blasting pretreatment

从图 4 看出, 微喷砂预处理后最明显的变化 是 Al 峰的存在, 这表明样品 A 和样品 B 微喷砂 预处理后表面都含有微量的 Al 元素, 样品 A 的 Al 元素含量是 1.11%, 而样品 B 中 Al 元素含量 为 1.15%。说明通过镀前超声波清洗并不能完 全去除样品表面的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 砂粒, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 砂粒的棱 角少许镶嵌在样品表面。文献[13]表明, 残留的 砂粒会在 PVD 镀膜过程中样品表面产生"打火" 现象,严重时会使膜层剥落。所以残留的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 砂粒对 PVD 沉积 DLC 薄膜不利,在实际的工业 应用过程中应该尽量避免。

样品 A 中 WC 相的总量从 90.37% 减少为 88.14%,样品 B 中 WC 相的总量从 93.2% 减少 为 87.98%,这是由于硬脆的 WC 相在微喷砂时, 其棱角被 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 砂粒去除所造成。

微喷砂前样品 A 和 B 中 Co 的实际含量分别 为 3.82% 和 2.8%,这与它的名义成分(6%)有 一定的偏差,这是因为硬质合金表面被氧化。结 果表明,微喷砂后硬质合金表面 Co 的含量分别 上升至 4.92% 和 4.47%,一方面可能是由于微 喷砂预处理后新鲜的样品表面被氧化,而氧化物 很薄,很难使用 X 射线衍射的方法检测出来;另 一方面则是由 WC 相减少导致。

从 O 元素含量看出,样品 A 的 O 元素含量 从 5.8% 升高至 5.83%,样品 B 的 O 元素含量从 4.2% 升高至 6.41%, O 含量增加可能有两方面 原因:一方面是微喷砂后样品表面是新鲜的,表 面的 Co 很容易被空气中的氧气氧化,形成钴的 氧化物。另外一方面是由于微喷砂后样品表面 镶嵌少许 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 砂粒所致, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 砂粒中含有一 定量的氧元素。对于样品 A 来说,推算出残留的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 砂粒中氧的含量是 0.987%, 而样品 B 上 残留的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 砂粒中氧的含量是 1.022%。

# 2.4 膜层 XRD 对比分析

图 5 是制备的掺钨的 DLC 薄膜表面的 X 射





线衍射图谱,可以看出,样品分别在 WC(100)、 W<sub>2</sub>C(110)、W<sub>2</sub>C(200)等出现了明显的宽化衍射 峰,这表明制备的类金刚石薄膜具有微晶结 构<sup>[14]</sup>。对比2种样品的衍射峰,未预处理和微喷 砂预处理后的 DLC 样品均出现了 WC(100)、 W<sub>2</sub>C(200)峰,相比之下,微喷砂预处理后的 DLC 样品中 W<sub>2</sub>C(110)、W<sub>2</sub>C(200)峰更加明显,可以 推测,经过微喷砂预处理后的 DLC 膜具有更多的 W<sub>2</sub>C 相。

# 2.5 膜层 Raman 对比分析

图 6 分别是未预处理的 DLC 膜和微喷砂预 处理的 DLC 膜各自曲线的高斯拟合图。从图 6 可以看出,所制备的 DLC 薄膜具有明显的类金刚 石谱线特征,即在 1580 cm<sup>-1</sup>附近有一宽峰 G 峰, 在1350 cm<sup>-1</sup>附近有一宽峰 D 峰,与文献[15]报 道一致。微喷砂预处理后 DLC 膜的结构发生一 定的变化,Raman 峰的强度减小,肩峰更加明显。





用高斯拟合在 1000 cm<sup>-1</sup> ~ 1800 cm<sup>-1</sup> 范围内 对图 6(a)和(b)曲线进行解谱得到两个峰,即 D 峰和 G峰,通过对 D峰和 G峰进行面积积分得 出对应峰的强度比值,即  $I_p/I_c$ 的值。表 2 列出 了未预处理和微喷砂预处理后 DLC 薄膜高斯拟 合分解关于 D峰和 G峰的一些信息及  $I_p/I_c$ 比 值的变化。

表 2 DLC 薄膜拉曼光谱的高斯拟合分析数据结果 Table 2 The analysis results of the Gaussian fitting for DLC films

样品	D 峰			G 峰			
	面积/ (10 <sup>6</sup> )	半高宽 中山	 _>	面积/ (10 <sup>5</sup> )	半高宽	1 中心	$I_{\rm d}/I_{\rm g}$
未喷砂	2.064	308.5 1403.	. 1	7.856	109.7	1564.2	2.63
喷砂	2.010	252.4 1383.	.7	7.336	98.2	1580.1	2.74

从表2可以看出,DLC 膜的 D 峰强度和 G 峰 强度比值  $I_{\rm p}/I_{\rm c}$  由 2.63 上升到 2.74,该结果表明 微喷砂预处理后 DLC 薄膜中 sp<sup>3</sup> 键的含量降 低<sup>[16,17]</sup>。I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>比值与石墨团簇尺寸 La 还有线 性的反比关系<sup>[18]</sup>。从表2中得知,微喷砂预处理 后的 DLC 薄膜的  $I_{\rm D}/I_{\rm C}$  增大,说明微喷砂预处理 后薄膜中石墨簇团的尺寸会较小;其对应的 D 峰 中心位置由高波数的1403.1 cm<sup>-1</sup>下降到低波数 的 1383.7 cm<sup>-1</sup>,其波数段频移了 19.4 cm<sup>-1</sup>,更接 近于金刚石的特征峰;G峰中心位置由低波数的 1564.2 上升到高波数的 1580.1 cm<sup>-1</sup>,其波数段频 移了15.9 cm<sup>-1</sup>,更接近于金刚石的特征峰;G 峰 的半高宽从109.7 cm<sup>-1</sup>下降到98.2 cm<sup>-1</sup>。G 峰峰 位向高波数漂移,也表明了微喷砂预处理后 DLC 薄膜中 sp<sup>3</sup> 键降低,与上述的分析结果一致。G 峰的半高宽与膜中的内应力有关<sup>[17,18]</sup>。Schwan 等人的试验结果表明 G 峰峰宽与膜的应力也有 线性关系:内应力减小会使 G 峰宽的减小<sup>[18]</sup>。 因此,从表 2 中 G 峰峰宽的变化可以推测, YG6 微喷砂预处理后沉积 DLC 薄膜时内应力减小。 这与本研究结果:优化微喷砂预处理后硬质合金 表面沉积 DLC 膜基结合强度提高相吻合。

#### 3 结 论

(1)硬质合金上优化微喷砂预处理后沉积 类金刚石膜,其膜基结合力显著提高,显微硬度 减小,摩擦因数降低。

(2) 微喷砂预处理使硬质合金基体表面接 触角减小,表面的硬脆 WC 相被去除,这都有利 于膜/基结合强度的提高。

(3) XRD 分析表明,所制备的类金刚石薄膜 具有微晶结构,经过微喷砂预处理后的 DLC 膜具 有更多的 W<sub>2</sub>C 相。

(4) Raman 分析表明,所制备的 DLC 薄膜具 有明显的类金刚石谱线特征,微喷砂预处理后 DLC 薄膜中 sp<sup>3</sup> 键的含量降低,石墨簇团的尺寸 较小,内应力减小,这利于 DLC 膜与基体之间结 合强度的提高。

# 参考文献

- [1] Bouzakis K D, Skordaris G, Hadjiyiannis S, et al. A nanoindentation based determination of internal stress alterations in PVD films and their cemented carbides substrates induced by recoating procedures and their effect on the cutting performance [J]. Thin Solid Films, 2004, 447(1): 264-271.
- [2] Bouzakis K D, Skordaris G, Mirisidis I, et al. Cutting performance improvement through micro-blasting on well-adherent PVD films on cemented carbide inserts [J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 200(5-6): 1879-1884.
- Bouzakis K D, Skordaris G, Michailidis N, et al. Effect on PVD coated cemented carbide inserts cutting performance of micro – blasting and lapping of their substrates [J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 200(1-4):128-132.
- [4] Bouzakis K D, Michailidis N, Hadjiyiannis S, et al. Improvement of PVD coated inserts cutting performance, through appropriate mechanical treatments of substrate and coating surface [J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 146-147(9-10): 443-450.
- [5] Bouzakis K D, Koutoupas G, Siganos A, et al. Increasing of cutting performance of PVD coated cemented carbide inserts in chipboard milling through improvement of the film adhesion, considering the coating cutting loads [J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 133: 548-554.

- [6] Nouveau C, Labidi C, Collet R, et al. Effect of surface finishing such as sand-blasting and CrAlN hard coatings on the cutting edge's peeling tools' wear resistance [J]. Wear, 2009, 267(5-8):1062-1067.
- [7] Cselle T. Influence of edge preparation on the performance of coated cutting tools-ICMCTF [J]. In T. Cselle International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films. 2007, San Diego.
- [8] Klocke F, Schroeder T, Bouzakis E, et al. Manipulation of coating and subsurface properties in reconditioning of WC-Co carbide cutting tools [J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 202(4-7): 1194-1198.
- [9] 胡芳,代明江,林松盛. 微喷砂预处理对硬质合 金上沉积类金刚石薄膜结合力的影响 [J]. 中国 表面工程,2009,22(6):47-52
- [10] 陈海平. 掺氮类金刚石薄膜的制备及其结构与光 电性质研究 [D]. 长沙:中南大学, 2009.
- [11] 徐滨士,刘世参.中国材料工程大典 [M].北京: 化学工业出版社,2005.
- [12] 周兰英,和庆娣,程平.基体表面形貌对膜基结 合强度影响规律的研究[J].表面技术,2006,35
  (2):13-14.
- [13]梁献文,苏东艺,贺祖发,等. PVD 装饰镀前后处 理及其对镀膜工艺与膜层性能的新挑战[C].广 州:2009 年广东省真空学会学术论文集,2009.
- [14] 徐鸣.离子注入对 DLC 膜基的改性研究 [D].上 海:上海交通大学,2007.
- [15] Robertson J. Diamond-like amorphous carbon [J]. Materials Science and Engineering, 2002, 37:129-281.
- [16] 邬苏东. 磁控溅射工艺参数对 DLC 膜的综合摩擦 学性能影响研究 [D]. 北京:中国地质大学, 2009.
- [17] 刘凡新. 高密度硬盘磁头用超薄金刚石薄膜的研 究[D]. 成都:华中科技大学,2007.
- [18] 汪 俊,温小琼,尹利勇,等.内表面沉积的类金刚 石薄膜的喇曼光谱表征 [J].核聚变与等离子体 物理,2009,29(1):82-86.

作者地址: 广州市长兴路 363 号 510651 广州有色金属研究院新材料研究所 Tel: (020) 3723 8263 E-mail: hufangleaf @ 163. com