



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116288153 A

(43) 申请公布日 2023.06.23

(21) 申请号 202310322721.3

(22) 申请日 2023.03.30

(71) 申请人 上海应用技术大学

地址 201418 上海市奉贤区海泉路100号

(72) 发明人 周琼 岗志远 黄彪 陈强

张而耕 梁丹丹

(74) 专利代理机构 上海科盛知识产权代理有限

公司 31225

专利代理师 蒋亮珠

(51) Int. Cl.

C23C 14/06 (2006.01)

C23C 14/02 (2006.01)

C23C 14/35 (2006.01)

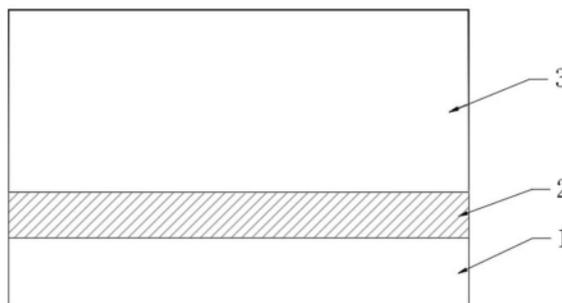
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

一种钛/钽共掺的类金刚石涂层及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种钛/钽共掺的类金刚石涂层及其制备方法,该类金刚石涂层包括基体(1)表面的过渡层(2)和梯度层(3),所述的过渡层(2)采用TiN层,所述的梯度层(3)采用梯度功率钛/钽共掺的类金刚石层;所述的梯度层(3)包括三层梯度分层;该方法包括基体(1)离子刻蚀清洗、过渡层(2)沉积和梯度层(3)沉积;基体(1)离子刻蚀清洗前基体(1)预处理。与现有技术相比,本发明不仅具备类金刚石涂层高硬度、低摩擦系数、良好的化学惰性,同时也表现出较低的内应力,而且采用过渡层和梯度层的设计提高了膜基结合力,使用该涂层涂覆的刀具在切削有色金属时表现出优异的切削寿命。



1. 一种钛/镧共掺的类金刚石涂层,其特征在于,该类金刚石涂层包括基体(1)表面的过渡层(2)和梯度层(3),所述的过渡层(2)采用TiN层,所述的梯度层(3)采用梯度功率钛/镧共掺的类金刚石层。

2. 根据权利要求1所述的一种钛/镧共掺的类金刚石涂层,其特征在于,所述的梯度层(3)厚度为3.2~3.5 μm 。

3. 根据权利要求1所述的一种钛/镧共掺的类金刚石涂层,其特征在于,所述的梯度层(3)包括三层梯度分层,每层梯度分层厚度为1.0~1.2 μm 。

4. 根据权利要求1所述的一种钛/镧共掺的类金刚石涂层,其特征在于,所述的过渡层(2)厚度为0.1~0.3 μm 。

5. 一种如权利要求1至4任一项所述的钛/镧共掺的类金刚石涂层的制备方法,其特征在于,该方法包括以下步骤:

S1、基体(1)离子刻蚀清洗:将基体(1)装入真空室,通入离化气体,对基体(1)进行清洗;

S2、过渡层(2)沉积:将清洗完成后的基体(1)放入磁控溅射设备腔体的转架夹具上,通入反应气体,离化气体通量保持不变,打开Ti靶,沉积过渡层(2);

S3、梯度层(3)沉积:过渡层(2)沉积完成后,关闭反应气体,加大离化气体通量,打开石墨靶和LaTi靶,保持石墨靶功率,不同LaTi靶功率多层梯度沉积梯度层(3)。

6. 根据权利要求5所述的一种钛/镧共掺的类金刚石涂层的制备方法,其特征在于,步骤S1前基体(1)预处理,步骤具体为:将基体(1)表面除油和抛光之后,超声清洗,最后吹干。

7. 根据权利要求6所述的一种钛/镧共掺的类金刚石涂层,其特征在于,所述的超声清洗依次在乙醇或丙酮,以及水中进行,频率为30~40kHz,时间为10~15min;

所述的吹干气体为氮气或干燥空气。

8. 根据权利要求5所述的一种钛/镧共掺的类金刚石涂层的制备方法,其特征在于,步骤S1中基体(1)为硬质合金或金属陶瓷;

真空度为0.25~0.50Pa,离化气体为氩气,流量为200~220sccm;

离子离化电压为800~1100V,基体(1)偏压为-1000~-900V,清洗时间为20~25min。

9. 根据权利要求5所述的一种钛/镧共掺的类金刚石涂层的制备方法,其特征在于,步骤S2中转架旋转速度为5~10r/min;

气压为0.5~0.6Pa,反应气体为氮气,流量为120~130sccm;

Ti靶功率为100~110W,沉积时间为25~30min。

10. 根据权利要求5所述的一种钛/镧共掺的类金刚石涂层的制备方法,其特征在于,步骤S3中LaTi靶为 $\text{La}_{0.03}\text{Ti}_{0.97}$ 靶,La与Ti原子比为3:97;

气压为0.5~0.6Pa,离化气体为氩气,流量为240~260sccm;

石墨靶功率为120~125W;

第一次LaTi靶功率为20~25W,沉积时间为2.0~2.2h;

第二次LaTi靶功率为40~45W,沉积时间为2.0~2.2h;

第三次LaTi靶功率为60~65W,沉积时间为2.0~2.2h。

一种钛/镧共掺的类金刚石涂层及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于表面改性技术领域,涉及一种钛/镧共掺的类金刚石涂层及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着现代工业的不断发展,对机械表面性能的要求也逐渐提高,为了适应高强度、高硬度、耐磨、耐高温、耐腐蚀等不同要求,通常采用各种表面处理技术对材料表面进行加工,使其适用于各种复杂环境。与此同时,节能减排、绿色环保等发展理念对材料的设计及应用也提出了更高的要求。金属材料表面改性可以提高零件的寿命,减少磨损,提高经济效益。表面涂层技术是材料表面改性的一种,其在改善耐磨性能、耐腐蚀性能和提高抗氧化性能等方面发挥了重要的作用。涂层技术通常可以分为化学气相沉积(CVD)和物理气相沉积(PVD)两种,自20世纪60年代以来CVD和PVD技术被广泛应用于刀具的表面处理,使得刀具各方面性能,尤其是寿命得到大幅度提高。同时,涂层技术在航空航天领域、智能制造、新型复合材料等诸多方面具有广阔的应用前景。

[0003] 类金刚石(DLC)涂层作为一种非晶碳膜,因其优异的摩擦学性能、高硬度、良好的化学惰性等在机械、电子、光学等很多领域得到了很多的应用。但与此同时,DLC涂层也有较高的内应力、较差的膜基结合力的缺点限制了其在许多方面的应用。

[0004] 专利CN102925862A公开了一种制备掺Ti的DLC涂层的方法,将预处理好的基体放入电弧与磁控溅射复合镀膜设备的转架杆上,以柱弧Ti靶作为Ti源,以平面C靶作为C的来源,平面C靶共三对,以均布的方式安置在炉体内壁上,采用高纯Ar作为主要离化气体,保证有效的辉光放电过程;采用高纯N₂作为反应气体,使其离化并与Ti、C元素结合,在基体表面沉积形成掺Ti的DLC涂层。该专利虽然采用Ti掺杂DLC的制备方法,但涂层的干摩擦系数为0.2,耐磨性能和减摩性能较弱,而且Ti的掺杂增大了涂层内应力。

[0005] 专利CN110306153A公开了一种掺杂Cr的DLC涂层的制备方法,充分利用了高功率脉冲磁控溅射膜层光洁度、均匀度、致密度高的优点,为改善DLC涂层结合力和膜层韧性差的缺点,采用了底层和过渡层设计方法。该专利虽然采用梯度设计,但各梯度涂层的溅射功率差距较大,涂层厚度为1.45μm,所制备的类金刚石涂层具有较大的内应力。

[0006] 专利CN113913735A公开了一种钒/钇共掺杂DLC涂层及其制备方法,所述制备方法包括:先在基体上沉积Cr或Ti的底层,然后在底层的表面沉积CrC或TiC的过渡层,然后以钒和钇作为掺杂金属源,在过渡层的表面沉积钒钇共掺杂的DLC涂层。该专利虽然采用钒/钇共掺的DLC涂层制备方法,但涂层的干摩擦系数为0.15,耐磨性能和减摩性能较弱,而且钇掺杂会由于电荷密度较小导致制备的涂层具有较大的内应力。

发明内容

[0007] 本发明的目的就是为了解决上述现有技术存在的至少一种缺陷而提供一种钛/镧共掺的类金刚石涂层及其制备方法,本发明不仅具备类金刚石涂层高硬度、低摩擦系数、良

好的化学惰性,同时也表现出较低的内应力,而且采用过渡层和梯度层的设计提高了膜基结合力,使用该涂层涂覆的刀具在切削有色金属时表现出优异的切削寿命。

[0008] 本发明的目的可以通过以下技术方案来实现:

[0009] 本发明的技术方案之一在于,提供一种钛/镧共掺的类金刚石涂层,该类金刚石涂层包括基体表面的过渡层和梯度层,所述的过渡层采用TiN层,所述的梯度层采用梯度功率钛/镧共掺的类金刚石(DLC)层,利用射频磁控溅射技术沉积制备,最终形成TiN/(Ti,La)-DLC的涂层。

[0010] 进一步地,所述的梯度层厚度为 $3.2\sim 3.5\mu\text{m}$ 。

[0011] 进一步地,所述的梯度层包括三层梯度分层,每层梯度分层厚度为 $1.0\sim 1.2\mu\text{m}$ 。

[0012] 进一步地,所述的过渡层厚度为 $0.1\sim 0.3\mu\text{m}$ 。

[0013] 本发明的技术方案之一在于,提供一种钛/镧共掺的类金刚石涂层的制备方法,该方法包括以下步骤:

[0014] S1、基体离子刻蚀清洗:将基体装入真空室,通入离化气体,对基体进行清洗,去除基体表面氧化皮,活化基体表面;

[0015] S2、过渡层沉积:将清洗完成后的基体放入磁控溅射设备腔体的转架夹具上,通入反应气体,离化气体通量保持不变,打开Ti靶,以Ti靶作为Ti元素来源之一,沉积过渡层;

[0016] S3、梯度层沉积:过渡层沉积完成后,关闭反应气体,加大离化气体通量,打开石墨靶和LaTi靶,以石墨靶作为C元素的来源,以LaTi靶作为掺杂源,保持石墨靶功率,不同LaTi靶功率多层梯度沉积梯度层。

[0017] 进一步地,步骤S1前基体预处理,步骤具体为:将基体表面除油和抛光之后,超声清洗,最后吹干。

[0018] 进一步地,所述的超声清洗依次在乙醇或丙酮,以及水中进行,频率为 $30\sim 40\text{kHz}$,时间为 $10\sim 15\text{min}$;

[0019] 所述的吹干气体为氮气或干燥空气。

[0020] 进一步地,步骤S1中基体为硬质合金或金属陶瓷;

[0021] 真空度为 $0.25\sim 0.50\text{Pa}$,离化气体为氩气,保证辉光放电过程,流量为 $200\sim 220\text{sccm}$;

[0022] 离子离化电压为 $800\sim 1100\text{V}$,基体偏压为 $-1000\sim -900\text{V}$,清洗时间为 $20\sim 25\text{min}$ 。

[0023] 进一步地,步骤S2中转架旋转速度为 $5\sim 10\text{r/min}$,保证涂层的均匀性;

[0024] 气压为 $0.5\sim 0.6\text{Pa}$,反应气体为氮气,流量为 $120\sim 130\text{sccm}$;

[0025] Ti靶功率为 $100\sim 110\text{W}$,沉积时间为 $25\sim 30\text{min}$ 。

[0026] 进一步地,步骤S3中LaTi靶为 $\text{La}_{0.03}\text{Ti}_{0.97}$ 靶,La与Ti原子比为3:97;

[0027] 气压为 $0.5\sim 0.6\text{Pa}$,离化气体为氩气,流量为 $240\sim 260\text{sccm}$;

[0028] 石墨靶功率为 $120\sim 125\text{W}$;

[0029] 第一次LaTi靶功率为 $20\sim 25\text{W}$,沉积时间为 $2.0\sim 2.2\text{h}$;

[0030] 第二次LaTi靶功率为 $40\sim 45\text{W}$,沉积时间为 $2.0\sim 2.2\text{h}$;

[0031] 第三次LaTi靶功率为 $60\sim 65\text{W}$,沉积时间为 $2.0\sim 2.2\text{h}$ 。

[0032] 该方法采用TiN过渡层和不同功率的梯度La/Ti共掺DLC涂层设计,使得涂层与基体之间和各层之间热膨胀系数差减小,从而减小了涂层内应力,提高了膜基结合力。

[0033] 微量的La元素和Ti元素掺杂后可以改变涂层内部碳网交联程度,抑制 sp^2 -C键的形成,降低涂层表面粗糙度,形成非常光滑的表面。

[0034] 掺杂的微量La元素以纳米晶的形式存在,通过晶内位错运动释放由键长和键角扭曲引起的内应力,同时对纳米晶晶界处的C原子起到钉扎作用,使得涂层在硬度几乎没有变化的同时大大减少了内应力。

[0035] 与现有技术相比,本发明具有以下优点:

[0036] (1) 本发明采用钛/镧共掺的类金刚石涂层,硬度高,化学惰性和摩擦学性能良好;

[0037] (2) 本发明稀土元素镧的掺杂,大大减少了涂层残余内应力;

[0038] (3) 本发明采用过渡层和梯度层的设计,提高了涂层与基体的结合力,使得刀具在切削有色金属时表现出优异的切削寿命。

附图说明

[0039] 图1为本发明实施例中钛/镧共掺的类金刚石涂层的结构示意图;

[0040] 图2为本发明实施例中钛/镧共掺的类金刚石涂层的内应力测试结果图;

[0041] 图3为本发明实施例中钛/镧共掺的类金刚石涂层的硬度测试结果图;

[0042] 图4为本发明实施例中钛/镧共掺的类金刚石涂层的膜基结合力测试结果图;

[0043] 图5为本发明实施例中钛/镧共掺的类金刚石涂层的摩擦系数测试结果图;

[0044] 图6为本发明实施例中钛/镧共掺的类金刚石涂层应用于刀具的切削距离测试结果图。

[0045] 图中标记说明:

[0046] 1—基体、2—过渡层、3—梯度层。

具体实施方式

[0047] 下面结合具体实施例对本发明进行详细说明。本实施例以本发明技术方案为前提进行实施,给出了详细的实施方式和具体的操作过程,但本发明的保护范围不限于下述的实施例。

[0048] 下述各实施例中所采用的设备如无特别说明,则表示均为本领域的常规设备;所采用的试剂如无特别说明,则表示均为市售产品或采用本领域的常规方法制备而成,以下实施例中未做详细说明的均是采用本领域常规实验手段就能实现。

[0049] 实施例:

[0050] 一种钛/镧共掺的类金刚石涂层,如图1所示,包括采用射频磁控溅射技术在基体1表面依次沉积TiN过渡层2和梯度功率钛/镧共掺的类金刚石(DLC)梯度层3,即TiN/(Ti, La)-DLC的涂层。其中过渡层2的厚度为 $0.2\mu\text{m}$,梯度层3的厚度为 $3.3\mu\text{m}$,每层梯度分层的厚度为 $1.1\mu\text{m}$ 。

[0051] 一种钛/镧共掺的类金刚石涂层的制备方法,具体步骤如下:

[0052] (1) 基体1预处理:以尺寸为 $25\times 25\times 4\text{mm}$ 的硬质合金作为基体1,将基体1表面去油和抛光之后,依次在乙醇(浓度为95%)和去离子水中以30kHz超声清洗10min,最后使用氮气(纯度为99.99%)吹干。

[0053] (2) 基体1离子刻蚀清洗:将基体1装入真空室,真空度为 0.25Pa ,通入离化气体氩

气(纯度为99.99%),保证辉光放电过程,氩气流量为200sccm,氩离子离化电压1000V,基体1偏压为-900V,对基体1进行清洗,去除基体1表面氧化皮,活化基体1表面,持续20min;

[0054] (3)过渡层2沉积:将表面处理好的基体1放入磁控溅射设备腔体的转架夹具上,转架整体以5r/min旋转,保证涂层的均匀性,炉腔内气压设为0.5Pa,通入反应气体氮气,氮气流量为120sccm,氩气通量保持不变,打开Ti靶(纯度为99.9%),以圆柱型Ti靶作为Ti元素来源之一,Ti靶功率为100W,制备TiN层,持续25min;

[0055] (4)梯度层3沉积:过渡层2制备完成后,关闭氮气,加大离化气体通量,氩气流量为240sccm,保证炉内气压为0.5Pa,打开石墨靶(纯度为99.99%) and $\text{La}_{0.03}\text{Ti}_{0.97}$ 靶(La与Ti原子比为3:97),以圆柱型石墨靶作为C元素的来源,以圆柱型 $\text{La}_{0.03}\text{Ti}_{0.97}$ 靶作为掺杂源,保持石墨靶功率为120W, $\text{La}_{0.03}\text{Ti}_{0.97}$ 靶功率保持20W,沉积时间为2.0h, $\text{La}_{0.03}\text{Ti}_{0.97}$ 靶功率保持40W,沉积时间为2.0h, $\text{La}_{0.03}\text{Ti}_{0.97}$ 靶功率为60W,沉积时间为2.0h,不同LaTi靶功率多层梯度制备La/Ti共掺的DLC涂层。

[0056] 一种钛/镧共掺的类金刚石涂层的内应力测试,具体步骤如下:

[0057] 通过曲率法,由Stoney公式,计算涂层内应力,计算公式为:

$$[0058] \quad \sigma_s = \frac{E_s}{6(1-\nu_s)} \frac{t_s^2}{t_c} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right)$$

[0059] 其中: E_s 为基体1的杨氏模量, ν_s 为基体1的泊松比, t_s 为基体1的厚度, t_c 为涂层的厚度, R_0 为涂层前样品曲率半径, R 为涂层后样品曲率半径,涂层的前后样品曲率半径由表面轮廓仪(FORM TALYSURF200)测得。

[0060] 如图2所示,经过三次测量和计算后可得涂层内应力最低可为0.6GPa,取均值得涂层内应力为0.7GPa。

[0061] 一种钛/镧共掺的类金刚石涂层的硬度测试,具体步骤如下:

[0062] 通过连续刚度测试方法(CSM)进行检测,在试样表面施加一定压力,保持指定时间后释放,由纳米压痕仪(MTS-Nano Indenter II)得出涂层硬度。设置压痕载荷为15mN,热漂移率为0.05nm/s,载荷保持时长为5s,为保证测量结果准确性,最大压痕深度应为涂层厚度的1/10之内。

[0063] 如图3所示,测量五次取算数平均值,最后测得涂层硬度为27.05GPa。

[0064] 一种钛/镧共掺的类金刚石涂层的膜基结合力测试,具体步骤如下:

[0065] 通过划痕法,首先将涂覆过涂层的基片固定,然后利用一根顶端为光滑圆锥的划针以2mm/s的速度划过,划针垂直于涂层表面。在划针上以20N/min逐步增大压力,压力最大值为100N,滑动距离为4mm,使涂层出现裂纹,此时施加的作用力最小值为涂层的膜基结合力。

[0066] 如图4所示,三次试验测得涂层的膜基结合力最大可为65N,取均值得涂层的膜基结合力为61.67N。

[0067] 一种钛/镧共掺的类金刚石涂层的摩擦系数测试,具体步骤如下:

[0068] 采用摩擦实验机(UMT-3),通过往复摩擦试验,选取对摩副为直径为8mm的氧化锆陶瓷珠,载荷为10N,往复直线运动为0.2m/s,往复运动振幅为10mm,摩擦条件为大气湿度40%。实验时,将涂层试样固定在试验台上,使对摩副在涂层表面做往复运动,通过摩擦实

验机中的传感器测得涂层表面的实时摩擦力,摩擦系数可由摩擦力与正压力的比值预估。

[0069] 如图5所示,三次试验测得涂层摩擦系数最小可达0.1,取摩擦系数均值为0.12。

[0070] 一种钛/钪共掺的类金刚石涂层应用于刀具的切削距离测试,具体步骤如下:

[0071] 通过切削实验,以VMC-100 II 机床为载体,2A50铝合金为切削材料,采用干式切削,刀具的使用寿命通过刀具在铝合金表面走过的长度计算。切削参数为:进给量 a_f 为0.05mm,轴转速 n 为3980rev/min,背吃刀量 a_p 为2mm。

[0072] 如图6所示,三次试验取平均值,实验测得切削距离为210m。

[0073] 在上述工艺条件下,即可获得钛/钪共掺的类金刚石涂层。经测定,采用本实施例方法制备的钛/钪共掺的类金刚石涂层,表面光滑致密,内应力为0.7GPa,涂层硬度为27.05GPa,膜基结合力达到61.67N,当摩擦副为氧化锆时摩擦系数为0.12,切削2A50铝合金时切削距离为210m。表明钛/钪共掺的类金刚石涂层具有良好的耐磨和减摩性能、高硬度、低内应力以及较高的膜基结合力。

[0074] 上述的对实施例的描述是为便于该技术领域的普通技术人员能理解和使用发明。熟悉本领域技术的人员显然可以容易地对这些实施例做出各种修改,并把在此说明的一般原理应用到其他实施例中而不必经过创造性的劳动。因此,本发明不限于上述实施例,本领域技术人员根据本发明的揭示,不脱离本发明范畴所做出的改进和修改都应该在本发明的保护范围之内。

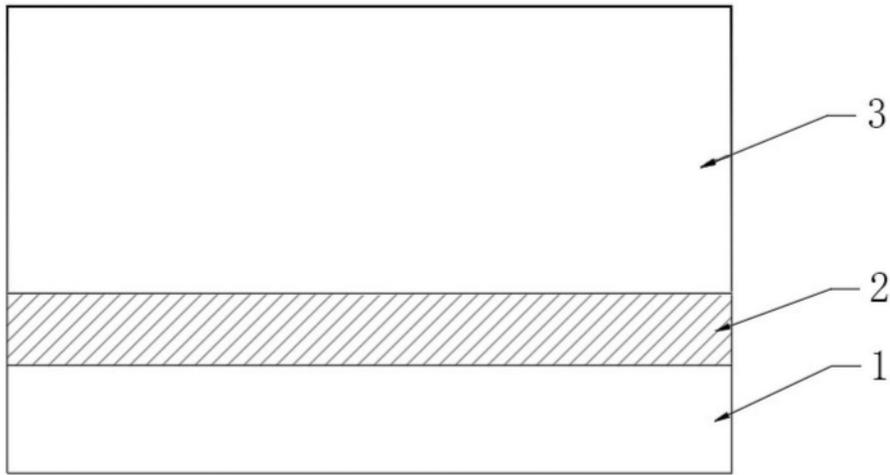


图1

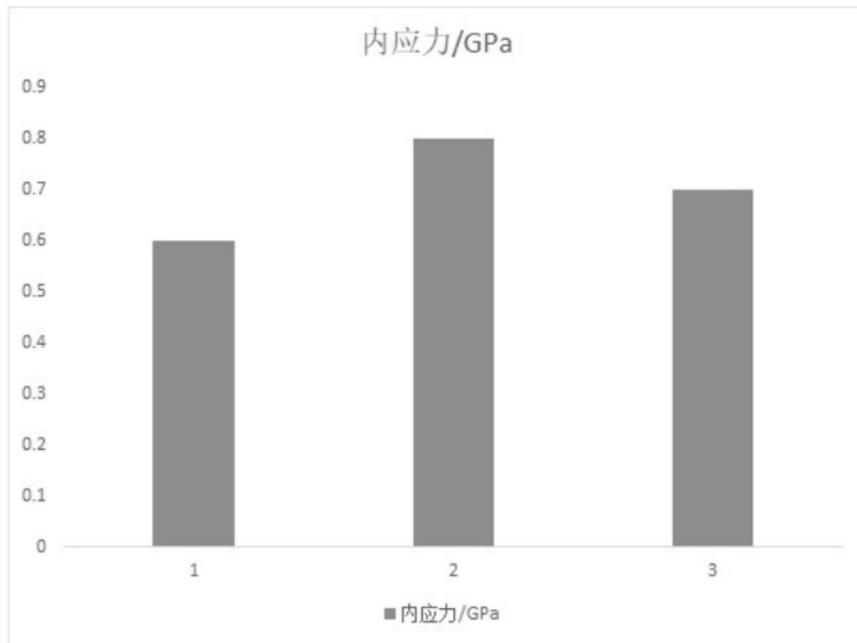


图2

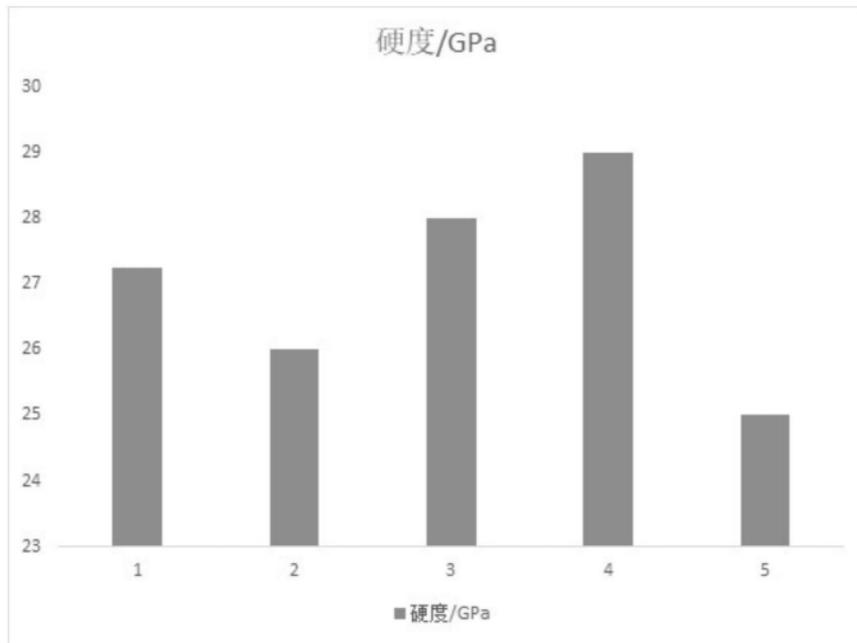


图3

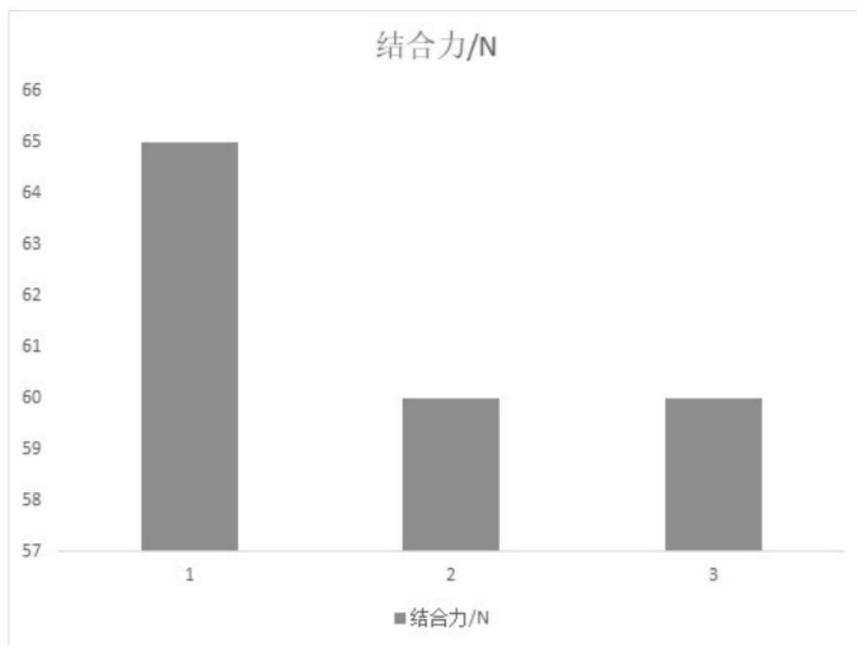


图4

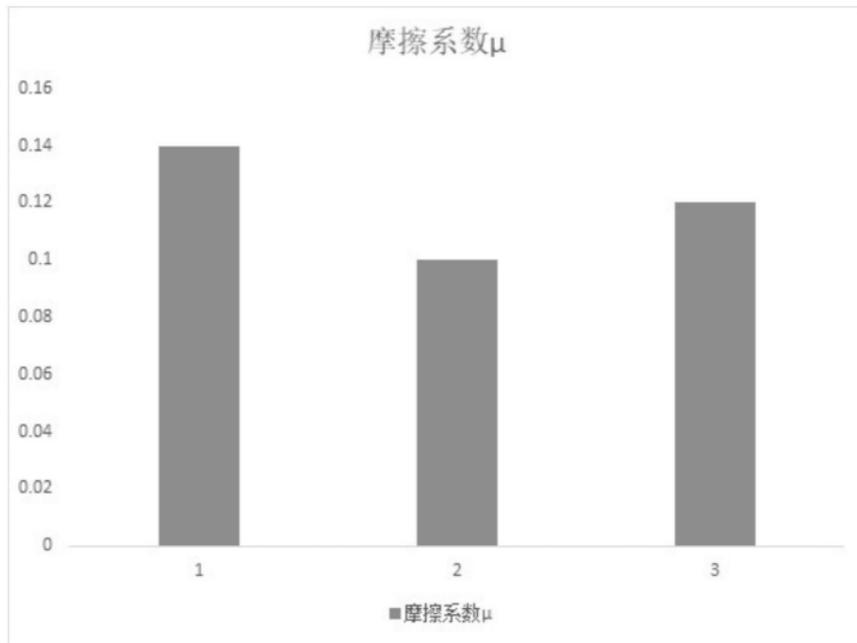


图5

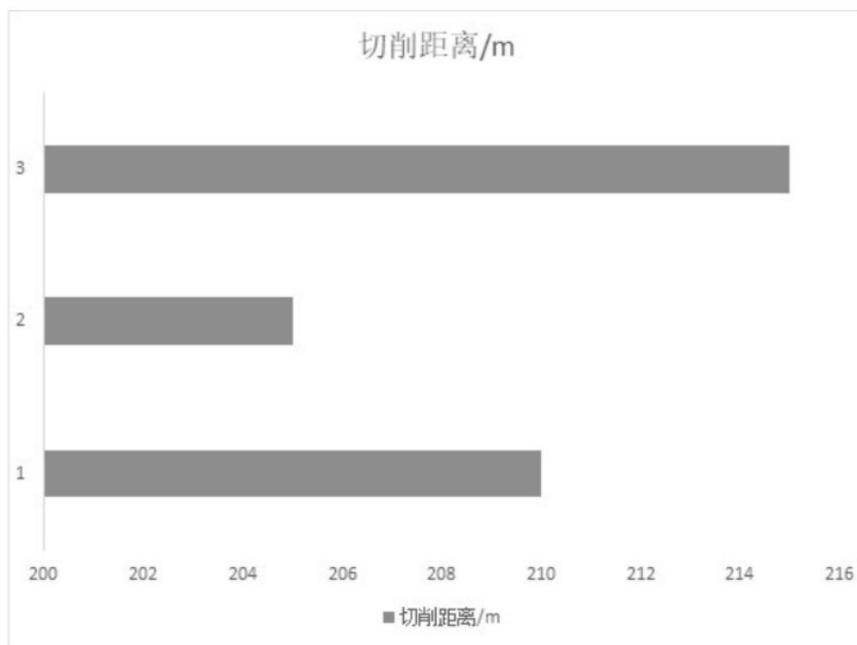


图6