



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107937873 B

(45) 授权公告日 2023. 11. 14

(21) 申请号 201711426790.X

C23C 14/35 (2006.01)

(22) 申请日 2017.12.22

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 107937873 A

EP 0718417 A1, 1996.06.26

CN 101127261 A, 2008.02.20

CN 104404467 A, 2015.03.11

(43) 申请公布日 2018.04.20

CN 106086886 A, 2016.11.09

(73) 专利权人 深圳先进技术研究院  
地址 518000 广东省深圳市南山区西丽大  
学城学苑大道1068号

CN 106756820 A, 2017.05.31

CN 106756849 A, 2017.05.31

CN 107083551 A, 2017.08.22

(72) 发明人 唐永炳 蒋春磊 石磊 项磊  
孟醒

GB 0118755 D0, 2001.09.26

JP 2001020052 A, 2001.01.23

(74) 专利代理机构 深圳市科进知识产权代理事  
务所(普通合伙) 44316  
专利代理师 曹卫良

US 2006093861 A1, 2006.05.04

US 2018105421 A1, 2018.04.19

审查员 赵亚斌

(51) Int. Cl.

C23C 14/06 (2006.01)

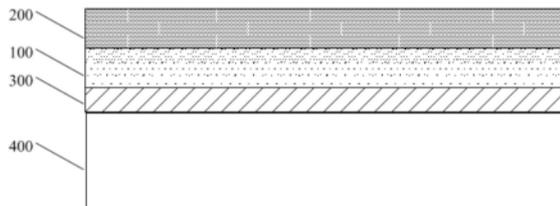
权利要求书2页 说明书15页 附图2页

(54) 发明名称

碳掺杂的过渡金属硼化物涂层、碳-过渡金属硼化物复合涂层、制备方法及应用和切削工具

(57) 摘要

本发明公开了一种碳掺杂的过渡金属硼化物涂层、碳-过渡金属硼化物复合涂层、制备方法及应用和切削工具,涉及陶瓷涂层技术领域。该C掺杂的过渡金属硼化物涂层中碳含量沿涂层厚度梯度递增;碳-过渡金属硼化物复合涂层包括上述碳掺杂的过渡金属硼化物涂层;涂层采用磁控溅射方法制备。本发明缓解了现有过渡金属硼化物涂层或掺杂的过渡金属硼化物涂层耐磨性差、硬度需进一步提升以及与基体结合力差的问题,本发明通过采用涂层中碳含量沿涂层厚度梯度递增的方式不仅能够提高涂层与基体的结合力,而且涂层接触面摩擦系数低,整个涂层硬度高,不易脱落。



1. 一种碳-过渡金属硼化物复合涂层,其特征在于,包括层状结构设置的过渡金属硼化物层、碳掺杂的过渡金属硼化物涂层和类金刚石层;碳掺杂的过渡金属硼化物涂层位于过渡金属硼化物层和类金刚石层之间;沿碳掺杂的过渡金属硼化物涂层至类金刚石层的方向,碳掺杂的过渡金属硼化物涂层中碳含量梯度递增,过渡金属硼化物包括 $\text{ReB}_2$ 、 $\text{IrB}_{1.1}$ 、 $\text{WB}$ 、 $\text{WB}_4$ 、 $\text{TiB}_2$ 或 $\text{CrB}_2$ 中的一种或至少两种。

2. 按照权利要求1所述的碳-过渡金属硼化物复合涂层,其特征在于,碳掺杂的过渡金属硼化物涂层的厚度为 $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$ ;

所述过渡金属硼化物层的厚度为 $0.2\sim 1\mu\text{m}$ ;

所述类金刚石层的厚度为 $0.7\sim 1.2\mu\text{m}$ 。

3. 一种按照权利要求1或2所述的碳-过渡金属硼化物复合涂层的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

先在基体上沉积过渡金属硼化物层,再在过渡金属硼化物层上梯度沉积碳和过渡金属硼化物,得到碳掺杂的过渡金属硼化物涂层,再在碳掺杂的过渡金属硼化物涂层上沉积类金刚石层,得到碳-过渡金属硼化物复合涂层。

4. 按照权利要求3所述的碳-过渡金属硼化物复合涂层的制备方法,其特征在于,过渡金属硼化物层的制备方法包括以下步骤:

采用磁控溅射方法,通入氩气,通过溅射过渡金属硼化物对应靶材沉积过渡金属硼化物,得到过渡金属硼化物层。

5. 按照权利要求4所述的碳-过渡金属硼化物复合涂层的制备方法,其特征在于,所述氩气流量为 $100\sim 400\text{sccm}$ ;和/或,沉积压强为 $0.7\sim 1.3\text{Pa}$ ;和/或,过渡金属硼化物对应靶材功率为 $1.0\sim 2.4\text{KW}$ ;和/或,沉积时间为 $5\sim 10\text{min}$ ;和/或,基体偏压为 $0\sim -200\text{V}$ 。

6. 按照权利要求3所述的碳-过渡金属硼化物复合涂层的制备方法,其特征在于,所述碳掺杂的过渡金属硼化物涂层的制备方法包括以下步骤:

采用磁控溅射方法,通入氩气和碳源气体,以固定速率增加碳源气体流量并以相同的速率减少氩气流量,同时以固定速率降低过渡金属硼化物对应靶材功率,沉积碳和过渡金属硼化物,得到碳掺杂的过渡金属硼化物涂层;

所述碳源气体为乙炔气体;

所述碳源气体的起始流量为 $10\sim 50\text{sccm}$ ,并以 $2\sim 5\text{sccm}/\text{min}$ 的速率增加;所述氩气的起始流量为 $100\sim 400\text{sccm}$ ,并以与碳源气体增加速率相同的速率减少;和/或,过渡金属硼化物对应靶材起始功率为 $1\sim 2.4\text{KW}$ ,并以 $10\sim 60\text{W}/\text{min}$ 的速率降低;

和/或,沉积时间为 $10\sim 50\text{min}$ 。

7. 按照权利要求3所述的碳-过渡金属硼化物复合涂层的制备方法,其特征在于,所述类金刚石层的制备方法包括以下步骤:

采用磁控溅射方法,通过溅射石墨靶沉积碳,得到类金刚石层;

所述石墨靶功率为 $0.5\sim 2\text{KW}$ ;和/或,沉积时间为 $45\sim 60\text{min}$ ;和/或,基体偏压为 $0\sim -100\text{V}$ 。

8. 按照权利要求3所述的碳-过渡金属硼化物复合涂层的制备方法,其特征在于,所述方法还包括先对基体进行预处理、辉光清洗和离子刻蚀清洗再进行涂层沉积的步骤;

所述基体包括硬质合金、单晶硅片、氧化铝片或玻璃或不锈钢中的一种;

所述预处理包括清洗基体的步骤；

所述辉光清洗包括以下步骤：

向真空室内通入氩气，氩气流量300~500sccm，工作压强为1.0~1.7Pa，基体偏压-500~-800V，对基体进行辉光清洗，清洗时间5~10min；

所述离子刻蚀清洗包括以下步骤：

开启离子源对样品进行离子轰击清洗，离子源电流为50~90A，氩气流量200~500sccm，工作压强0.5~1.7Pa，基体偏压为-150~-500V，清洗时间10~20min。

9. 权利要求1-2任一项所述的碳-过渡金属硼化物复合涂层在刀具、模具或微电子表面防护中的应用。

10. 一种包含权利要求1-2任一项所述的碳-过渡金属硼化物复合涂层的切削工具。

## 碳掺杂的过渡金属硼化物涂层、碳-过渡金属硼化物复合涂层、制备方法及应用和切削工具

### 技术领域

[0001] 本发明涉及陶瓷涂层技术领域,具体而言,涉及一种碳掺杂的过渡金属硼化物涂层、碳-过渡金属硼化物复合涂层、制备方法及应用和切削工具。

### 背景技术

[0002] 过渡金属硼化物如 $\text{ReB}_2$ 、 $\text{IrB}_{1.1}$ 、 $\text{WB}$ 、 $\text{WB}_4$ 、 $\text{TiB}_2$ 、 $\text{CrB}_2$ 等是近年来发展起来的新一代超硬材料,不仅具有高达50GPa的硬度,还具有高的熔点、化学惰性、耐高温氧化性能以及良好的导热和导电性能,而且与铝合金、钛合金等有色金属及合金具有低的化学亲和力,是一种具有应用前景的新型超硬涂层材料,有望用于航空航天领域难加工材料的切削加工,以取代目前价格高昂的PCD及PCBN等进口刀具。但是,较高的摩擦系数影响了过渡金属硼化物涂层应用。

[0003] 类金刚石涂层(DIAMOND-LIKE CARBON, DLC)是一种在微观结构上含有金刚石成分的涂层,构成DLC的元素为碳,碳原子和碳原子之间以 $\text{sp}^3$ 和 $\text{sp}^2$ 键的形式结合,由于含有金刚石成分,DLC具有很多优良的特性,如高硬度、低摩擦系数、极好的膜层致密性、良好的化学稳定性以及良好的光学性能等。

[0004] 为了提升过渡金属硼化物涂层的性能,会在涂层中掺杂一些其他成分或增加其他成分形成多层结构,目前掺杂的方式均采用均匀掺杂,以固定的掺杂量进行掺杂,掺杂后的涂层中不同厚度位置掺杂成分都是均匀分布的,掺杂量过多会影响硼化物涂层与基体的结合力,掺杂量过少对涂层性能提升作用小,容易出现松散、脱落、出现裂纹等情况。CN 106086886 A公开了一种自润滑二硼化钛 $\text{TiB}_2$ /类金刚石DLC硬质涂层,将 $\text{TiB}_2$ 陶瓷层与DLC周期性相互叠加,得到一种多层结构的 $\text{TiB}_2$ /DLC硬质涂层,涂层硬度较高、摩擦系数较小,但是这种纳米多层结构工艺复杂,需对每层涂层厚度进行控制,重复性差,多层复合后的性能不稳定,同时这种层状结构层与层之间由不同性能的成分构成,层与层之间的结合力差,易脱落。目前过渡金属硼化物涂层的硬度、耐磨性、结合力等综合性能仍然不能满足需求。

[0005] 有鉴于此,特提出本发明。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的之一在于提供一种碳掺杂的过渡金属硼化物涂层,通过采用涂层中碳含量沿涂层厚度梯度递增的方式不仅能够提高涂层与基体的结合力,而且涂层接触面摩擦系数低,整个涂层硬度高,不易脱落。

[0007] 本发明的目的之二在于提供一种碳掺杂的过渡金属硼化物涂层的制备方法,采用磁控溅射方法在基体上梯度沉积碳和过渡金属硼化物,可操作性强、可控性好、易于实施,便于大规模连续化工业生产。

[0008] 本发明的目的之三在于提供一种包括碳掺杂的过渡金属硼化物涂层的碳-过渡金属硼化物复合涂层,具有上述碳掺杂的过渡金属硼化物涂层相同的优势。

[0009] 本发明的目的之四在于提供一种碳-过渡金属硼化物复合涂层的制备方法,采用磁控溅射法可操作性强、可控性好、易于实施和进行大规模连续化工业生产。

[0010] 本发明的目的之五在于提供一种所述碳掺杂的过渡金属硼化物涂层或上述碳-过渡金属硼化物复合涂层在刀具、模具或微电子表面防护中的应用。

[0011] 本发明的目的之六在于提供一种包含所述的碳掺杂的过渡金属硼化物涂层或所述的碳-过渡金属硼化物复合涂层的切削工具。

[0012] 为了实现本发明的上述目的,特采用以下技术方案:

[0013] 第一方面,提供了一种碳掺杂的过渡金属硼化物涂层,所述碳掺杂的过渡金属硼化物涂层中碳含量沿涂层厚度梯度递增。

[0014] 优选地,在本发明技术方案的基础上,过渡金属硼化物包括 $\text{ReB}_2$ 、 $\text{IrB}_{1.1}$ 、 $\text{WB}$ 、 $\text{WB}_4$ 、 $\text{TiB}_2$ 或 $\text{CrB}_2$ 中的一种或至少两种;

[0015] 优选地,过渡金属硼化物为 $\text{TiB}_2$ 或 $\text{CrB}_2$ ;

[0016] 优选地,过渡金属硼化物为 $\text{CrB}_2$ 。

[0017] 第二方面,提供了一种上述碳掺杂的过渡金属硼化物涂层的制备方法,包括以下步骤:

[0018] 在基体上梯度沉积碳和过渡金属硼化物,得到碳掺杂的过渡金属硼化物涂层;

[0019] 优选地,所述方法包括以下步骤:采用磁控溅射方法,通入氩气和碳源气体,以固定速率增加碳源气体流量并以相同的速率减少氩气流量,同时以固定速率降低过渡金属硼化物对应靶材功率,在基体上梯度沉积碳和过渡金属硼化物,得到碳掺杂的过渡金属硼化物涂层;

[0020] 优选地,碳源气体为乙炔气体;

[0021] 优选地,碳源气体的起始流量为 $10\sim 50\text{sccm}$ ,并以 $2\sim 5\text{sccm}/\text{min}$ 的速率增加;氩气的起始流量为 $100\sim 400\text{sccm}$ ,并以与碳源气体增加速率相同的速率减少;和/或,过渡金属硼化物对应靶材起始功率为 $1\sim 2.4\text{KW}$ ,并以 $10\sim 60\text{W}/\text{min}$ 的速率降低;

[0022] 和/或,沉积时间为 $10\sim 50\text{min}$ ,优选 $10\sim 40\text{min}$ ,进一步优选 $20\sim 40\text{min}$ ;

[0023] 和/或,沉积压强为 $0.5\sim 1.5\text{Pa}$ ,优选 $0.7\sim 1.3\text{Pa}$ ,进一步优选 $0.8\sim 1\text{Pa}$ ;

[0024] 和/或,基体偏压为 $0\sim -200\text{V}$ ,优选 $0\sim -150\text{V}$ ,进一步优选 $0\sim -100\text{V}$ 。

[0025] 第三方面,提供了一种包括所述的碳掺杂的过渡金属硼化物涂层的碳-过渡金属硼化物复合涂层。

[0026] 优选地,在本发明技术方案的基础上,所述碳-过渡金属硼化物复合涂层包括:层状结构设置的所述碳掺杂的过渡金属硼化物涂层和类金刚石层;沿所述碳掺杂的过渡金属硼化物涂层至所述类金刚石层的方向,所述碳掺杂的过渡金属硼化物涂层中碳含量梯度递增;

[0027] 或,所述碳-过渡金属硼化物复合涂层包括:层状结构设置的过渡金属硼化物层和所述碳掺杂的过渡金属硼化物涂层;沿所述过渡金属硼化物层至所述碳掺杂的过渡金属硼化物涂层的方向,所述碳掺杂的过渡金属硼化物涂层中碳含量梯度递增;

[0028] 或,所述碳-过渡金属硼化物复合涂层包括:层状结构设置的过渡金属硼化物层、所述碳掺杂的过渡金属硼化物涂层和类金刚石层;所述碳掺杂的过渡金属硼化物涂层位于所述过渡金属硼化物层和所述类金刚石层之间;沿所述碳掺杂的过渡金属硼化物涂层至所

述类金刚石层的方向,所述碳掺杂的过渡金属硼化物涂层中碳含量梯度递增。

[0029] 优选地,在本发明技术方案的基础上,碳掺杂的过渡金属硼化物涂层的厚度为0.1~0.5 $\mu\text{m}$ ,优选0.1~0.3 $\mu\text{m}$ ;

[0030] 优选地,过渡金属硼化物层的厚度为0.2~1 $\mu\text{m}$ ,优选0.2~0.8 $\mu\text{m}$ ;

[0031] 优选地,类金刚石层的厚度为0.7~1.2 $\mu\text{m}$ ,优选为0.8~1 $\mu\text{m}$ 。

[0032] 第四方面,提供了一种所述的碳-过渡金属硼化物复合涂层的制备方法,包括以下步骤:

[0033] 先在基体上梯度沉积碳和过渡金属硼化物,得到碳掺杂的过渡金属硼化物涂层,再在碳掺杂的过渡金属硼化物涂层上沉积类金刚石层,得到碳-过渡金属硼化物复合涂层;

[0034] 或,先在基体上沉积过渡金属硼化物层,再在过渡金属硼化物层上梯度沉积碳和过渡金属硼化物,得到碳-过渡金属硼化物复合涂层;

[0035] 或,先在基体上沉积过渡金属硼化物层,再在过渡金属硼化物层上梯度沉积碳和过渡金属硼化物,得到碳掺杂的过渡金属硼化物涂层,再在碳掺杂的过渡金属硼化物涂层上沉积类金刚石层,得到碳-过渡金属硼化物复合涂层。

[0036] 优选地,在本发明技术方案的基础上,过渡金属硼化物层的制备方法包括以下步骤:

[0037] 采用磁控溅射方法,通入氩气,通过溅射过渡金属硼化物对应靶材沉积过渡金属硼化物,得到过渡金属硼化物层;

[0038] 优选地,氩气流量为100~400sccm;和/或,沉积压强为0.7~1.3Pa;和/或,过渡金属硼化物对应靶材功率为1.0~2.4KW;和/或,沉积时间为5~10min;和/或,基体偏压为0~-200V;

[0039] 优选地,碳掺杂的过渡金属硼化物涂层的制备方法包括以下步骤:

[0040] 采用磁控溅射方法,通入氩气和碳源气体,以固定速率增加碳源气体流量并以相同的速率减少氩气流量,同时以固定速率降低过渡金属硼化物对应靶材功率,沉积碳和过渡金属硼化物,得到碳掺杂的过渡金属硼化物涂层;

[0041] 优选地,碳源气体为乙炔气体;

[0042] 优选地,碳源气体的起始流量为10~50sccm,并以2~5sccm/min的速率增加;氩气的起始流量为100~400sccm,并以与碳源气体增加速率相同的速率减少;和/或,过渡金属硼化物对应靶材起始功率为1~2.4KW,并以10~60W/min的速率降低;

[0043] 和/或,沉积时间为10~50min,优选10~40min,进一步优选20~40min;

[0044] 优选地,类金刚石层的制备方法包括以下步骤:

[0045] 采用磁控溅射方法,通过溅射石墨靶沉积碳,得到类金刚石层;

[0046] 优选地,石墨靶功率为0.5~2KW;和/或,沉积时间为45~60min;和/或,基体偏压为0~-100V;

[0047] 优选地,所述方法还包括先对基体进行预处理、辉光清洗和离子刻蚀清洗再进行涂层沉积的步骤;

[0048] 优选地,基体包括硬质合金、单晶硅片、氧化铝片或玻璃中的一种,优选基体为不锈钢;

[0049] 优选地,预处理包括清洗基体的步骤;

[0050] 优选地,辉光清洗包括以下步骤:

[0051] 向真空室内通入氩气,氩气流量300~500sccm,工作压强为1.0~1.7Pa,基体偏压-500~-800V,对基体进行辉光清洗,清洗时间5~10min;

[0052] 优选地,离子刻蚀清洗包括以下步骤:

[0053] 开启离子源对样品进行离子轰击清洗,离子源电流为50~90A,氩气流量200~500sccm,工作压强0.5~1.7Pa,基体偏压为-150~-500V,清洗时间10~20min。

[0054] 第五方面,提供了上述碳掺杂的过渡金属硼化物涂层或上述碳-过渡金属硼化物复合涂层在刀具、模具或微电子表面防护中的应用。

[0055] 第六方面,提供了一种包含所述的碳掺杂的过渡金属硼化物涂层或所述的碳-过渡金属硼化物复合涂层的切削工具。

[0056] 与已有技术相比,本发明具有如下有益效果:

[0057] (1) 本发明的碳掺杂的过渡金属硼化物涂层通过掺杂碳能够降低涂层的摩擦系数,提升涂层摩擦性能和硬度性能,同时涂层中C含量(碳粒子数量)沿涂层厚度梯度递增,使涂层内部C含量层层递增,涂层与基体接触面C含量较少,基本全部为硼化物,增强涂层与基体的黏附力,涂层使用面C含量较多,基本全部为碳,摩擦性能好,涂层具有较低的摩擦系数。该涂层的整体性好,整体硬度高。

[0058] (2) 本发明的包括碳掺杂的过渡金属硼化物涂层的碳-过渡金属硼化物复合涂层,具有上述碳掺杂的过渡金属硼化物涂层相同的优势。同时典型的碳-过渡金属硼化物复合涂层通过包括过渡金属硼化物层,能进一步增强其与基体的结合力,通过包括类金刚石层,进一步提升复合涂层的耐磨性和硬度,典型的复合涂层在具有上述碳掺杂的过渡金属硼化物涂层的优势外,涂层的硬度、耐磨性以及和基体的结合力更加优秀,应用前景广阔。

[0059] (3) 本发明碳掺杂的过渡金属硼化物涂层以及碳-过渡金属硼化物复合涂层的制备方法采用磁控溅射法,可操作性强、可控性好、易于实施和进行大规模连续化工业生产。

[0060] (4) 经试验表明,本发明的碳掺杂的 $\text{CrB}_2$ 涂层硬度在25-35GPa,平均摩擦系数在0.082-0.090涂层具有高硬度、低摩擦系数,且结合力好。

## 附图说明

[0061] 图1为本发明一种实施方式的碳掺杂的过渡金属硼化物涂层的结构示意图;

[0062] 图2为本发明一种实施方式的碳-过渡金属硼化物复合涂层的结构示意图;

[0063] 图3为本发明另一种实施方式的碳-过渡金属硼化物复合涂层的结构示意图;

[0064] 图4为本发明再一种实施方式的碳-过渡金属硼化物复合涂层的结构示意图;

[0065] 图5为实施本发明碳掺杂的过渡金属硼化物涂层以及碳-过渡金属硼化物复合涂层的制备方法的装置示意图。

[0066] 附图标记:100-碳掺杂的过渡金属硼化物涂层;101-碳粒子;200-类金刚石层;300-过渡金属硼化物层;400-基体;500-转架;600- $\text{CrB}_2$ 靶;700-石墨靶。

## 具体实施方式

[0067] 下面将结合实施例对本发明的实施方案进行详细描述,但是本领域技术人员将会理解,下列实施例仅用于说明本发明,而不应视为限制本发明的范围。实施例中未注明具体

条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市售购买获得的常规产品。

[0068] 根据本发明的第一个方面,提供了一种碳掺杂的过渡金属硼化物涂层,碳掺杂的过渡金属硼化物涂层中碳含量沿涂层厚度梯度递增。

[0069] 过渡金属硼化物主要指5d过渡金属硼化物,典型的例如为 $\text{ReB}_2$ 、 $\text{IrB}_{1.1}$ 、 $\text{WB}$ 、 $\text{WB}_4$ 、 $\text{TiB}_2$ 或 $\text{CrB}_2$ 等。过渡金属硼化物具有高硬度、高熔点、化学惰性、耐高温氧化性能以及良好的导热和导电性能。

[0070] 过渡金属硼化物涂层是指由纯过渡金属硼化物纳米粉体或其致密结构的薄膜制成的涂层,通常在金属基体上制备其涂层。

[0071] 优选地,过渡金属硼化物涂层为二硼化钛( $\text{TiB}_2$ )涂层或二硼化铬( $\text{CrB}_2$ )涂层,优选 $\text{CrB}_2$ 涂层。

[0072] 二硼化铬( $\text{CrB}_2$ )作为过渡金属族硼化物,具有陶瓷和金属的双重特性,因其具有很多优异的性能如高硬度( $>25\text{GPa}$ )、高熔点、高耐磨和耐蚀性再加上其良好的化学惰性以及不易与金属发生粘结的特点,作为硬质防护涂层有望能够满足特殊切削加工要求。但由于 $\text{CrB}_2$ 具有陶瓷的脆性,且摩擦系数较高,应用方面受到了限制。

[0073] 本发明的过渡金属硼化物涂层是一种碳掺杂的过渡金属硼化物涂层,且涂层中碳含量沿涂层厚度梯度递增,即如果将涂层分为若干个片层叠加而成的,处于不同厚度上的每个片层含碳量不同,随着厚度的增加含碳量依次增加。

[0074] 对涂层中具体不同厚度片层的含碳量不作限定,只要含碳量随厚度逐渐增加即可。

[0075] 如图1所示,碳掺杂的过渡金属硼化物涂层100中不同厚度层上的碳粒子101分布不均,随着厚度的增加碳粒子101数量梯度增加。

[0076] 优选地,例如将厚度在 $0.2\mu\text{m}$ 的C掺杂的过渡金属硼化物涂层分为10层,则每层 $0.02\mu\text{m}$ 。随着厚度的增加每层含碳量依次梯度增加,厚度最小的层含碳量最低,含碳量可为 $0-10\text{at}\%$ ,厚度最大的层含碳量最高,含碳量可为 $90-100\text{at}\%$ ,从厚度最小的层到厚度最大的层含碳量梯度递增。

[0077] 目前掺杂其他成分的过渡金属硼化物涂层均采用均匀掺杂方式,即以固定的掺杂量进行掺杂,掺杂后的涂层中不同厚度位置掺杂成分都是均匀分布的,这样的涂层与基体的结合力小,容易出现涂层掉落等情况。

[0078] 本发明的碳掺杂的过渡金属硼化物涂层通过掺杂碳能够降低涂层的摩擦系数,提升涂层摩擦性能和硬度性能,同时涂层中C含量(碳粒子数量)沿涂层厚度梯度递增,使涂层内部C含量层层增加,涂层与基体接触面C含量较少,基本全部为硼化物,增强涂层与基体的黏附力,涂层使用面C含量较多,基本全部为碳,摩擦性能好,涂层具有较低的摩擦系数。该涂层的整体性好,整体硬度高。

[0079] 本发明碳掺杂的过渡金属硼化物涂层可以用本领域已知的方法制备,常用的有化学气相沉积法(CVD)、物理气相沉积法(PVD)、溶胶涂敷法、脉冲电极沉积(PES)、激光表面改性、电化学法、热喷涂法、自蔓延高温合成技术等,优选物理气相沉积法。

[0080] 根据本发明的第二个方面,提供了一种上述碳掺杂的过渡金属硼化物涂层的制备方法,在基体上梯度沉积碳和过渡金属硼化物,得到碳掺杂的过渡金属硼化物涂层。

[0081] 优选采用磁控溅射方法,磁控溅射是物理气相沉积(Physical Vapor Deposition,PVD)的一种,具有设备简单、易于控制、镀膜面积大和附着力强等优点。磁控溅射的工作原理是指电子在电场E的作用下,在飞向基片过程中与氩原子发生碰撞,使其电离产生出Ar正离子和新的电子;新电子飞向基片,Ar离子在电场作用下加速飞向阴极靶,并以高能量轰击靶表面,使靶材发生溅射。在溅射粒子中,中性的靶原子或分子沉积在基片上形成薄膜,而产生的二次电子会受到电场和磁场作用,产生 $E$ (电场) $\times$  $B$ (磁场)所指的方向漂移,简称 $E \times B$ 漂移,其运动轨迹近似于一条摆线。若为环形磁场,则电子就以近似摆线形式在靶表面做圆周运动,它们的运动路径不仅很长,而且被束缚在靠近靶表面的等离子体区域内,并且在该区域中电离出大量的Ar来轰击靶材,从而实现了高的沉积速率。随着碰撞次数的增加,二次电子的能量消耗殆尽,逐渐远离靶表面,并在电场E的作用下最终沉积在基片上,由于该电子的能量很低,传递给基片的能量很小,致使基片温升较低。磁控溅射是入射粒子和靶的碰撞过程,入射粒子在靶中经历复杂的散射过程,和靶原子碰撞,把部分动量传给靶原子,此靶原子又和其他靶原子碰撞,形成级联过程。在这种级联过程中某些表面附近的靶原子获得向外运动的足够动量,离开靶被溅射出来。

[0082] 优选地,该方法在磁控溅射镀膜机中进行。

[0083] 采用磁控溅射的方法,工艺简单,可操作性强、可控性好、易于实施,便于大规模连续化工业生产。

[0084] 优选地,该方法包括以下步骤:通入氩气和碳源气体,以固定速率增加碳源气体流量并以相同的速率减少氩气流量,同时以固定速率降低过渡金属硼化物对应靶材功率,在基体上梯度沉积碳和过渡金属硼化物,得到碳掺杂的过渡金属硼化物涂层。

[0085] 优选地,沉积碳是通过通入碳源气体,使气体离化,生成碳离子,沉积到基体上实现的,通过控制碳源气体的流量控制碳含量,即在沉积时以固定速率增加碳源气体流量,从而使涂层随厚度碳含量梯度递增。为了保持压强平衡,同时氩气以相同的速率降低流量。

[0086] 可以理解的是,碳源气体为含有碳的气体。其中,碳源气体包括但不限于甲烷、乙炔、乙烯或苯气体中的任一种或至少两种的混合。

[0087] 优选地,碳源气体为乙炔气体。

[0088] 在一种优选的实施方式中,碳源气体的起始流量为 $10 \sim 50$ sccm,并以 $2 \sim 5$ sccm/min的速率增加;氩气的起始流量为 $100 \sim 400$ sccm,并以与碳源气体增加速率相同的速率减少;和/或,过渡金属硼化物对应靶材起始功率为 $1 \sim 2.4$ KW,并以 $10 \sim 60$ W/min的速率降低。

[0089] 碳源气体的起始流量典型但非限制性的例如为 $10$ sccm、 $20$ sccm、 $30$ sccm、 $40$ sccm或 $50$ sccm。

[0090] 碳源气体的流量增加速率例如为 $2$ sccm/min、 $3$ sccm/min、 $4$ sccm/min或 $5$ sccm/min。

[0091] 氩气的起始流量例如为 $100$ sccm、 $200$ sccm、 $300$ sccm或 $400$ sccm。

[0092] 氩气的流量减少速率例如为 $2$ sccm/min、 $3$ sccm/min、 $4$ sccm/min或 $5$ sccm/min。

[0093] 过渡金属硼化物对应靶材典型但非限制性的起始功率例如为 $1$ KW、 $1.2$ KW、 $1.4$ KW、 $1.6$ KW、 $1.8$ KW、 $2.0$ KW、 $2.2$ KW或 $2.4$ KW。

[0094] 过渡金属硼化物对应靶材功率降低速率例如为 $10$ W/min、 $20$ W/min、 $30$ W/min、 $40$ W/min、 $50$ W/min或 $60$ W/min。

[0095] 需要注意的是,氩气流量的减少、碳源气体流量的增加以及过渡金属硼化物对应

靶材功率的降低同步进行、同步调节,以梯度沉积碳和过渡金属硼化物。

[0096] 氩气流量的减少速率和碳源气体的增加速率保持相同,能够使镀膜室内的压强保持一定。

[0097] 沉积过渡金属硼化物是通过过渡金属硼化物对应靶材实现,在控制碳源气体和氩气流量的同时,调节过渡金属硼化物对应靶材的功率来控制涂层中过渡金属硼化物的含量。随着沉积的进行,以固定速率降低过渡金属硼化物对应靶材功率。

[0098] 在一种优选的实施方式中,沉积时间为10~50min,优选10~40min,进一步优选20~40min,例如10min、20min、30min、40min或50min。

[0099] 通过控制沉积时间得到一定厚度的涂层,保证涂层具有优秀的硬度、耐磨性以及与基体的结合力。

[0100] 在一种优选的实施方式中,沉积压强为0.5~1.5Pa,优选0.7~1.3Pa,进一步优选0.8~1Pa,例如为0.5Pa、0.6Pa、0.7Pa、0.8Pa、0.9Pa、1.0Pa、1.2Pa、1.3Pa、1.4Pa或1.5Pa。

[0101] 在此溅射参数下,能够使沉积得到结构致密的涂层。

[0102] 在一种优选的实施方式中,基体偏压为0~-200V,优选0~-150V,进一步优选0~-100V,例如为0V、-10V、-20V、-30V、-40V、-50V、-100V、-150V或-200V。

[0103] 适当施加基体偏压,会促使所制备的涂层结构更为致密,但是过高的基体偏压又会导致涂层内应力过大,影响涂层与基体的结合性能。因此,作为优选,沉积时,基体的偏压为0~-200V。

[0104] 在一种优选的实施方式中,进行涂层沉积前,先对基体进行预处理、辉光清洗和离子刻蚀清洗。

[0105] 优选地,预处理过程包括以下步骤:

[0106] 先将基体放入丙酮溶液中超声清洗15~20min,再将基体用去离子水冲洗后放入无水乙醇溶液中超声清洗15~20min,取出后再次用去离子水冲洗,之后再再将基体放入去离子水中超声清洗10~20min,然后用干燥氮气将衬底表面吹干,最后再将基体放入鼓风干燥箱中80~120℃烘干;并将烘干后的基片,固定在镀膜设备中的转架上;关闭真空室门,抽真空;当真空室压强抽到 $5.0 \times 10^{-3}$ Pa以后,打开加热电源对真空室进行加热烘烤,加热温度为100~300℃,加热过程中开启转架系统,使基片转动;

[0107] 优选地,辉光清洗包括以下步骤:

[0108] 打开氩气瓶主阀,减压阀、离子源阀、弧阀和靶阀以及质量流量计向真空室内通入氩气,氩气流量300~500sccm,工作压强为1.0~1.7Pa,基体偏压-500~-800V,对基体进行辉光清洗,清洗时间5~10min;

[0109] 优选地,离子刻蚀清洗包括以下步骤:

[0110] 开启离子源对样品进行离子轰击清洗,离子源电流为50~90A,氩气流量200~500sccm,工作压强0.5~1.7Pa,基体偏压为-150~-500V,清洗时间10~20min。

[0111] 根据本发明的第三个方面,提供了一种包括上述碳掺杂的过渡金属硼化物涂层的碳-过渡金属硼化物复合涂层。

[0112] 该碳-过渡金属硼化物复合涂层具有与上述碳掺杂的过渡金属硼化物涂层同样的优势,在此不再赘述。

[0113] 优选地,一种典型的碳-过渡金属硼化物复合涂层,如图2所示,包括:层状结构设

置的碳掺杂的过渡金属硼化物涂层100和类金刚石层200;沿碳掺杂的过渡金属硼化物涂层100至类金刚石层200的方向,碳掺杂的过渡金属硼化物涂层100中碳含量梯度递增。

[0114] 类金刚石层(DLC)是指由纯C粉体或其致密结构的薄膜制成的涂层。

[0115] 碳掺杂的过渡金属硼化物层100置于基体400上,类金刚石层200置于碳掺杂的过渡金属硼化物层100上,通过设置类金刚石层200能够进一步降低涂层在使用时的摩擦系数,复合涂层的耐磨性和硬度高。

[0116] 优选地,另一种典型的碳-过渡金属硼化物复合涂层,如图3所示,包括:层状结构设置的过渡金属硼化物层300和碳掺杂的过渡金属硼化物涂层100;沿过渡金属硼化物层300至碳掺杂的过渡金属硼化物涂层100的方向,碳掺杂的过渡金属硼化物涂层100中碳含量梯度递增。

[0117] 过渡金属硼化物层300置于基体400上,碳掺杂的过渡金属硼化物涂层100置于过渡金属硼化物涂层300上,通过设置过渡金属硼化物层300能够进一步增强涂层与基体的结合力,同时复合涂层的硬度较高。

[0118] 优选地,再一种典型的碳-过渡金属硼化物复合涂层,如图4所示,包括:层状结构设置的过渡金属硼化物层300、碳掺杂的过渡金属硼化物涂层100和类金刚石层200;碳掺杂的过渡金属硼化物涂层100位于过渡金属硼化物层300和类金刚石层200之间;沿碳掺杂的过渡金属硼化物涂层100至类金刚石层200的方向,碳掺杂的过渡金属硼化物涂层100中碳含量梯度递增。

[0119] 基体400上依次设置层状结构的过渡金属硼化物层300、碳掺杂的过渡金属硼化物层100和类金刚石层200,得到的复合涂层的综合性能佳,不仅与基体的结合力强,不易脱落,而且涂层具有优秀的硬度和耐磨性能,应用前景广阔。

[0120] 可以理解的是,基体典型但非限制的例如为硬质合金、单晶硅片、氧化铝片或玻璃等,优选为高速钢、不锈钢等金属基体,因为金属基体更接近于该类涂层的实际应用。

[0121] 在一种优选的实施方式中,碳掺杂的过渡金属硼化物涂层的厚度为 $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$ ,优选 $0.1\sim 0.3\mu\text{m}$ ,例如 $0.1\mu\text{m}$ 、 $0.2\mu\text{m}$ 、 $0.3\mu\text{m}$ 、 $0.4\mu\text{m}$ 或 $0.5\mu\text{m}$ 。

[0122] 在一种优选的实施方式中,过渡金属硼化物层的厚度为 $0.2\sim 1\mu\text{m}$ ,优选 $0.2\sim 0.8\mu\text{m}$ ,例如 $0.2\mu\text{m}$ 、 $0.3\mu\text{m}$ 、 $0.4\mu\text{m}$ 、 $0.5\mu\text{m}$ 、 $0.6\mu\text{m}$ 、 $0.7\mu\text{m}$ 、 $0.8\mu\text{m}$ 、 $0.9\mu\text{m}$ 或 $1\mu\text{m}$ 。

[0123] 优选地,类金刚石层的厚度为 $0.7\sim 1.2\mu\text{m}$ ,优选为 $0.8\sim 1\mu\text{m}$ ,例如 $0.7\mu\text{m}$ 、 $0.8\mu\text{m}$ 、 $0.9\mu\text{m}$ 、 $1\mu\text{m}$ 、 $1.1\mu\text{m}$ 或 $1.2\mu\text{m}$ 。

[0124] 涂层厚度会影响涂层与基体的结合强度以及涂层的性能,涂层过薄,涂层硬度不佳,涂层过厚,与基体的结合性变差。通过控制过渡金属硼化物层、碳掺杂的过渡金属硼化物涂层和/或类金刚石层的厚度,有利于获得与基体结合力好,硬度、韧性以及耐磨性能优秀的复合涂层。

[0125] 根据本发明的第四个方面,提供了一种上述碳-过渡金属硼化物复合涂层的制备方法,包括以下步骤:

[0126] 先在基体上梯度沉积碳和过渡金属硼化物,得到碳掺杂的过渡金属硼化物涂层,再在碳掺杂的过渡金属硼化物涂层上沉积类金刚石层,得到碳-过渡金属硼化物复合涂层。

[0127] 优选地,采用磁控溅射方法,该方法采用磁控溅射镀膜机进行,优选采用大连维钛克的V-Tech MF610/610多功能离子镀膜系统制备复合涂层。

[0128] 沉积碳和过渡金属硼化物,得到碳掺杂的过渡金属硼化物涂层的方法的与前述本发明第二方面中的相应描述相同。

[0129] 优选地,包括以下步骤:

[0130] 通入氩气和碳源气体,以固定速率增加碳源气体流量并以相同的速率减少氩气流量,同时以固定速率降低过渡金属硼化物对应靶材功率,沉积碳和过渡金属硼化物,得到碳掺杂的过渡金属硼化物涂层。

[0131] 优选地,碳源气体为乙炔气体。

[0132] 优选地,碳源气体的起始流量为10~50sccm,并以2~5sccm/min的速率增加;氩气的起始流量为100~400sccm,并以与碳源气体增加速率相同的速率减少;和/或,过渡金属硼化物对应靶材起始功率为1~2.4KW,并以10~60W/min的速率降低。

[0133] 优选地,沉积时间为10~50min,优选10~40min,进一步优选20~40min。

[0134] 沉积类金刚石层可以用本领域已知的方法制备,典型但非限制性的例如为通过磁控溅射石墨靶沉积碳获得。

[0135] 采用磁控溅射方法制备复合涂层,操作简单,可控性好且易于实施,便于大规模连续化工业生产。

[0136] 优选的工艺参数为:石墨靶功率为0.5~2KW;和/或,沉积时间为45~60min;和/或,基体偏压为0~-100V。

[0137] 石墨靶典型但非限制性的功率例如为0.5KW、0.6KW、0.7KW、0.8KW、0.9KW、1.0KW、1.5KW或2KW;

[0138] 沉积时间例如为45min、50min、55min或60min;

[0139] 基体偏压例如为0V、-10V、-20V、-30V、-40V、-50V或-100V。

[0140] 通过控制沉积参数,有利于获得高质量的膜层,使沉积后得到的复合涂层结构致密。

[0141] 优选地,碳-过渡金属硼化物复合涂层的制备方法还包括先在基体上沉积过渡金属硼化物层,再在过渡金属硼化物层上梯度沉积碳和过渡金属硼化物,得到碳掺杂的过渡金属硼化物涂层的步骤。

[0142] 过渡金属硼化物层可以用本领域已知的方法制备,典型但非限制性的为通过溅射过渡金属硼化物对应靶材沉积过渡金属硼化物获得。

[0143] 优选的工艺参数为:氩气流量为100~400sccm;和/或,沉积压强为0.7~1.3Pa;和/或,过渡金属硼化物对应靶材功率为1.0~2.4KW;和/或,沉积时间为5~10min;和/或,基体偏压为0~-200V;

[0144] 氩气流量和沉积压强与本发明第二方面碳掺杂的过渡金属硼化物涂层的制备方法中相应的描述相同。

[0145] 氩气的起始流量例如为100sccm、200sccm、300sccm或400sccm。

[0146] 沉积压强例如为0.7Pa、0.8Pa、0.9Pa、1.0Pa、1.2Pa或1.3Pa。

[0147] 过渡金属硼化物对应靶材功率例如为1KW、1.2KW、1.4KW、1.6KW、1.8KW、2KW或2.4KW;

[0148] 沉积时间例如为5min、6min、7min、8min、9min或10min;

[0149] 基体偏压例如为0V、-10V、-20V、-30V、-40V、-50V、-100V、-150V或-200V。

[0150] 通过控制沉积参数,有利于获得高质量的膜层,使沉积后得到的复合涂层结构致密。

[0151] 优选地,一种典型的碳-过渡金属硼化物复合涂层的制备方法,包括以下步骤:

[0152] 采用磁控溅射方法,先在基体上沉积过渡金属硼化物层,再在过渡金属硼化物层上梯度沉积碳和过渡金属硼化物,得到碳掺杂的过渡金属硼化物涂层,再在碳掺杂的过渡金属硼化物涂层上沉积类金刚石层,得到碳-过渡金属硼化物复合涂层。

[0153] 得到的碳-过渡金属硼化物复合涂层的结构例如图4。

[0154] 优选地,在采用磁控溅射方法进行涂层沉积前,对基体进行预处理、辉光清洗和离子刻蚀清洗。

[0155] 预处理、辉光清洗和离子刻蚀清洗与上述碳掺杂的过渡金属硼化物涂层的制备方法中对应的描述相同。

[0156] 优选地,预处理包括清洗基体的步骤;

[0157] 优选地,辉光清洗包括以下步骤:

[0158] 向真空室内通入氩气,氩气流量300~500sccm,工作压强为1.0~1.7Pa,基体偏压-500~-800V,对基体进行辉光清洗,清洗时间5~10min;

[0159] 优选地,离子刻蚀清洗包括以下步骤:

[0160] 开启离子源对样品进行离子轰击清洗,离子源电流为50~90A,氩气流量200~500sccm,工作压强0.5~1.7Pa,基体偏压为-150~-500V,清洗时间10~20min。

[0161] 作为一种优选的实施方式,一种典型的C-过渡金属硼化物复合涂层的制备方法,包括以下步骤:

[0162] (a) 预处理:先将基体放入丙酮溶液中超声清洗15~20min,再将基体用去离子水冲洗后放入无水乙醇溶液中超声清洗15~20min,取出后再次用去离子水冲洗,之后再将基体放入去离子水中超声清洗10~20min,然后用干燥氮气将衬底表面吹干,最后再将基体放入鼓风干燥箱中80~120℃烘干;并将烘干后的基片,固定在镀膜设备中的转架上;关闭真空室门,抽真空;当真空室压强抽到 $5.0 \times 10^{-3}$ Pa以后,打开加热电源对真空室进行加热烘烤,加热温度为100~300℃,加热过程中开启转架系统,使基片转动;当真空度达到 $3.2 \times 10^{-3}$ Pa时,开始进行辉光清洗;

[0163] (b) 辉光清洗:打开氩气瓶主阀,减压阀、离子源阀、弧阀和靶阀以及质量流量计向真空室内通入氩气,氩气流量300~500sccm,工作压强为1.0~1.7Pa,基体偏压-500~-800V,对基体进行辉光清洗,清洗时间5~10min;

[0164] (c) 离子刻蚀清洗:辉光清洗结束后,开启离子源对样品进行离子轰击清洗,离子源电流为50~90A,氩气流量200~500sccm,工作压强0.5~1.7Pa,基体偏压为-150~-500V,清洗时间10~20min;

[0165] (d) 涂层沉积:离子刻蚀清洗结束后,通入氩气,流量为100~400sccm,调节真空室压强为0.7~1.3Pa,开启过渡金属硼化物靶,靶功率为1.0~2.4KW,基底偏压0~-150V,进行过渡金属硼化物层的沉积,沉积时间为5~10min;过渡金属硼化物沉积结束后,开启乙炔气体进行碳梯度掺杂,在沉积过程中,过渡金属硼化物靶功率以10~60W/min的速度降低,设定乙炔气体的起始流量为10~50sccm,并以2~5sccm/min的速度增加,同时氩气以相同速度减少,沉积时间10~50min;碳梯度掺杂结束后,开始沉积类金刚石层,关闭过渡金属硼

化物靶,保持石墨靶开启功率为0.5~2KW,将样品调整到石墨靶位置,基底偏压0~-100V,沉积时间45~60min;

[0166] (e) 涂层沉积结束后,关闭离子源电源以及偏压电源,继续通入氩气进行降温,待温度降到100℃以下后,关闭高阀,打开放气阀,待真空室内压强与外界气压一致时,打开真空室门,将样品取出。

[0167] 该典型方法得到的碳-过渡金属硼化物复合涂层的结构例如图4,基体上依次沉积过渡金属硼化物层、碳掺杂的过渡金属硼化物涂层和类金刚石层。

[0168] 根据本发明的第五个方面,提供了上述碳掺杂的过渡金属硼化物涂层或上述碳-过渡金属硼化物复合涂层在刀具、模具或微电子表面防护中的应用。

[0169] 上述碳掺杂的过渡金属硼化物涂层或上述碳-过渡金属硼化物复合涂层可以广泛应用于刀具、模具或微电子表面防护中,铝、铜等金属以及合金的切削加工上,例如使用在切削加工工具表面,提高切削加工效率和切削加工工具使用寿命。

[0170] 根据本发明的第六个方面,提供了一种包含所述的碳掺杂的过渡金属硼化物涂层或所述的碳-过渡金属硼化物复合涂层的切削工具。

[0171] 使用该切削工具表面摩擦系数低、加工效率和切削加工使用寿命长。

[0172] 下面通过具体的实施例和对比例进一步说明本发明,但是,应当理解为,这些实施例仅是用于更详细地说明之用,而不应理解为用于以任何形式限制本发明。本发明涉及各原料均可通过商购获取。

[0173] 过渡金属硼化物以 $\text{CrB}_2$ 为例。

[0174] 实施例和对比例的碳掺杂的过渡金属硼化物涂层或碳-过渡金属硼化物复合涂层的制备方法采用V-Tech MF610型多功能离子镀膜系统(如图5所示)实施,包括转架500、放置于转架500上的基体400、离子源、 $\text{CrB}_2$ 靶600和石墨靶700,采用磁控溅射技术,通过控制直流阴极连接的磁控 $\text{CrB}_2$ 靶溅射 $\text{CrB}_2$ 和乙炔气体得到碳掺杂的过渡金属硼化物涂层,进而通过直流阴极连接的石墨靶溅射C,得到碳-过渡金属硼化物复合涂层。本实施例和对比例中均采用尺寸为20mm×20mm×2mm的高速钢测试片作为基片。

[0175] 实施例1

[0176] 一种碳掺杂的 $\text{CrB}_2$ 涂层,涂层中碳含量沿涂层厚度梯度递增。

[0177] 该涂层的制备方法包括以下步骤:

[0178] (a) 预处理:先将基体放入丙酮溶液中超声清洗15min,再将基体用去离子水冲洗后放入无水乙醇溶液中超声清洗15min,取出后再次用去离子水冲洗,之后再基体放入去离子水中超声清洗10min,然后用干燥氮气将衬底表面吹干,最后再将基体放入鼓风干燥箱中90℃烘干;并将烘干后的基片,固定在镀膜设备中的转架上;关闭真空室门,抽真空;当真空室压强抽到 $5.0 \times 10^{-3}$ Pa以后,打开加热电源对真空室进行加热烘烤,加热温度为200℃,加热过程中开启转架系统,使基片转动;当真空度达到 $3.2 \times 10^{-3}$ Pa时,开始进行辉光清洗;

[0179] (b) 辉光清洗:打开氩气瓶主阀,减压阀、离子源阀、弧阀和靶阀以及质量流量计向真空室内通入氩气,氩气流量400sccm,工作压强为1.5Pa,基体偏压-600V,对基体进行辉光清洗,清洗时间10min;

[0180] (c) 离子刻蚀清洗:辉光清洗结束后,开启离子源对样品进行离子轰击清洗,离子源电流为80A,氩气流量200sccm,工作压强1Pa,基体偏压为-200V,清洗时间15min;

[0181] (d) 涂层沉积:离子刻蚀清洗结束后,通入氩气,流量100sccm,调节真空室压强为0.7Pa,开启 $\text{CrB}_2$ 靶和乙炔气体, $\text{CrB}_2$ 靶起始功率为1.0KW,乙炔气体起始流量为50sccm,基底偏压-150V, $\text{CrB}_2$ 靶功率以10W/min的速度降低,乙炔气体流量以5sccm/min的速度增加,同时氩气以相同速度减少,进行C和 $\text{CrB}_2$ 沉积,沉积时间30min。

[0182] (e) 涂层沉积结束后,关闭离子源电源以及偏压电源,继续通入氩气进行降温,待温度降到100℃以下后,关闭高阀,打开放气阀,待真空室内压强与外界气压一致时,打开真空室门,将样品取出。

[0183] 实施例2

[0184] 一种碳掺杂的 $\text{CrB}_2$ 涂层,涂层中碳含量沿涂层厚度梯度递增。

[0185] 该涂层的制备方法中步骤(d)为涂层沉积:离子刻蚀清洗结束后,通入氩气,流量为200sccm,调节真空室压强为0.8Pa,开启 $\text{CrB}_2$ 靶和乙炔气体, $\text{CrB}_2$ 靶起始功率为2.4KW,乙炔气体起始流量为40sccm,基底偏压-100V, $\text{CrB}_2$ 靶功率以50W/min的速度降低,乙炔气体流量以2sccm/min的速度增加,同时氩气以相同速度减少,进行C和 $\text{CrB}_2$ 沉积,沉积时间10min。

[0186] 其余与实施例1相同。

[0187] 实施例3

[0188] 一种碳掺杂的 $\text{CrB}_2$ 涂层,涂层中碳含量沿涂层厚度梯度递增。

[0189] 该涂层的制备方法中步骤(d)为涂层沉积:离子刻蚀清洗结束后,通入氩气,流量为300sccm,调节真空室压强为1Pa,开启 $\text{CrB}_2$ 靶和乙炔气体, $\text{CrB}_2$ 靶起始功率为2KW,乙炔气体起始流量为30sccm,基底偏压-50V, $\text{CrB}_2$ 靶功率以20W/min的速度降低,乙炔气体流量以3sccm/min的速度增加,同时氩气以相同速度减少,进行C和 $\text{CrB}_2$ 沉积,沉积时间50min。

[0190] 其余与实施例1相同。

[0191] 实施例4

[0192] 一种碳掺杂的 $\text{CrB}_2$ 涂层,涂层中碳含量沿涂层厚度梯度递增。

[0193] 该涂层的制备方法中步骤(d)为涂层沉积:离子刻蚀清洗结束后,通入氩气,流量为400sccm,调节真空室压强为1.2Pa,开启 $\text{CrB}_2$ 靶和乙炔气体, $\text{CrB}_2$ 靶起始功率为1.5KW,乙炔气体起始流量为20sccm,基底偏压-150V, $\text{CrB}_2$ 靶功率以30W/min的速度降低,乙炔气体流量以4sccm/min的速度增加,同时氩气以相同速度减少,进行C和 $\text{CrB}_2$ 沉积,沉积时间20min。

[0194] 其余与实施例1相同。

[0195] 实施例5

[0196] 一种碳掺杂的 $\text{CrB}_2$ 涂层,涂层中碳含量沿涂层厚度梯度递增。

[0197] 该涂层的制备方法中步骤(d)为涂层沉积:离子刻蚀清洗结束后,通入氩气,流量为100sccm,调节真空室压强为1.3Pa,开启 $\text{CrB}_2$ 靶和乙炔气体, $\text{CrB}_2$ 靶起始功率为1.5KW,乙炔气体起始流量为10sccm,基底偏压-100V, $\text{CrB}_2$ 靶功率以60W/min的速度降低,乙炔气体流量以3sccm/min的速度增加,同时氩气以相同速度减少,进行C和 $\text{CrB}_2$ 沉积,沉积时间15min。

[0198] 其余与实施例1相同。

[0199] 实施例6

[0200] 一种碳- $\text{CrB}_2$ 复合涂层,基体上包括层状结构设置的碳掺杂的 $\text{CrB}_2$ 涂层和类金刚石层;沿碳掺杂的 $\text{CrB}_2$ 涂层至类金刚石层的方向,碳掺杂的 $\text{CrB}_2$ 涂层中碳含量梯度递增。

[0201] 该复合涂层的制备方法包括以下步骤:

[0202] (a) - (c)、(e) 同实施例1。

[0203] (d) 涂层沉积:离子刻蚀清洗结束后,通入氩气,流量100sccm,调节真空室压强为0.7Pa,开启CrB<sub>2</sub>靶和乙炔气体,CrB<sub>2</sub>靶起始功率为1.0KW,乙炔气体起始流量为50sccm,基底偏压-150V,CrB<sub>2</sub>靶功率以10W/min的速度降低,乙炔气体流量以5sccm/min的速度增加,同时氩气以相同速度减少,进行C和CrB<sub>2</sub>沉积,沉积时间30min;碳梯度掺杂结束后,开始沉积类金刚石层,关闭CrB<sub>2</sub>靶,保持石墨靶开启功率为1KW,将样品调整到石墨靶位置,基底偏压-100V,沉积时间60min。

[0204] 实施例7

[0205] 一种碳-CrB<sub>2</sub>复合涂层,基体上包括层状结构设置的CrB<sub>2</sub>层和碳掺杂的CrB<sub>2</sub>涂层;沿CrB<sub>2</sub>层至碳掺杂的CrB<sub>2</sub>涂层的方向,碳掺杂的CrB<sub>2</sub>涂层中碳含量梯度递增。

[0206] 该复合涂层的制备方法包括以下步骤:

[0207] (a) - (c)、(e) 同实施例1。

[0208] (d) 涂层沉积:离子刻蚀清洗结束后,通入氩气,流量100sccm,调节真空室压强为0.7Pa,开启CrB<sub>2</sub>靶,CrB<sub>2</sub>靶起始功率为1.0KW,基底偏压-150V,进行CrB<sub>2</sub>沉积,沉积时间为10min;CrB<sub>2</sub>沉积结束后,开启乙炔气体进行碳梯度掺杂,乙炔气体起始流量为50sccm,CrB<sub>2</sub>靶功率以10W/min的速度降低,乙炔气体流量以5sccm/min的速度增加,同时氩气以相同速度减少,进行C和CrB<sub>2</sub>沉积,沉积时间30min。

[0209] 实施例8

[0210] 一种碳-CrB<sub>2</sub>复合涂层,基体上包括层状结构设置的CrB<sub>2</sub>层、碳掺杂的CrB<sub>2</sub>涂层和类金刚石层;碳掺杂的CrB<sub>2</sub>涂层位于CrB<sub>2</sub>层和类金刚石层之间;沿碳掺杂的CrB<sub>2</sub>涂层至类金刚石层的方向,碳掺杂的CrB<sub>2</sub>涂层中碳含量梯度递增。

[0211] 该复合涂层的制备方法包括以下步骤:

[0212] (a) - (c)、(e) 同实施例1。

[0213] (d) 涂层沉积:离子刻蚀清洗结束后,通入氩气,流量100sccm,调节真空室压强为0.7Pa,开启CrB<sub>2</sub>靶,CrB<sub>2</sub>靶起始功率为1.0KW,基底偏压-150V,进行CrB<sub>2</sub>沉积,沉积时间为10min;CrB<sub>2</sub>沉积结束后,开启乙炔气体进行碳梯度掺杂,乙炔气体起始流量为50sccm,CrB<sub>2</sub>靶功率以10W/min的速度降低,乙炔气体流量以5sccm/min的速度增加,同时氩气以相同速度减少,进行C和CrB<sub>2</sub>沉积,沉积时间30min;碳梯度掺杂结束后,开始沉积类金刚石层,关闭CrB<sub>2</sub>靶,保持石墨靶开启功率为1KW,将样品调整到石墨靶位置,基底偏压-100V,沉积时间60min。

[0214] 对比例1

[0215] 一种CrB<sub>2</sub>涂层,涂层的制备方法包括以下步骤:

[0216] (a) - (c)、(e) 同实施例1。

[0217] (d) 涂层沉积:离子刻蚀清洗结束后,通入氩气,流量100sccm,调节真空室压强为0.7Pa,开启CrB<sub>2</sub>靶,CrB<sub>2</sub>靶起始功率为1.0KW,基底偏压-150V,进行CrB<sub>2</sub>沉积,沉积时间为100min。

[0218] 对比例2

[0219] 一种碳掺杂的CrB<sub>2</sub>涂层,涂层的制备方法包括以下步骤:

[0220] (a) - (c)、(e) 同实施例1。

[0221] (d) 涂层沉积:离子刻蚀清洗结束后,通入氩气,流量100sccm,调节真空室压强为0.7Pa,开启CrB<sub>2</sub>靶和乙炔气体,CrB<sub>2</sub>靶功率为1.0KW,乙炔气体流量为50sccm,基底偏压-150V,进行C和CrB<sub>2</sub>沉积,沉积时间30min。

[0222] 对比例3

[0223] 一种CrB<sub>2</sub>/DLC硬质涂层,以CrB<sub>2</sub>靶和石墨靶为原料,通过多靶磁控溅射在基体上交替溅射沉积形成由CrB<sub>2</sub>层与DLC层周期性相互叠加而成,涂层的制备方法包括以下步骤:

[0224] (a) - (c)、(e)同实施例1。

[0225] (d) 涂层沉积:通入氩气80sccm,控制真空室气压0.56Pa,采用双极脉冲磁控溅射的方法,CrB<sub>2</sub>陶瓷靶为A靶,石墨靶为B靶,靶材与基体的距离为10cm,设置基体和支架参数为:基体偏压-100V,支架自转3rpm/min,公转2rpm/min,设置沉积温度300℃。开启并设置电源参数为:频率40kHz、功率4kW、A靶脉冲电源的占空比为75%。将样品挡板转置于两个溅射靶前,起辉,进行预溅射10min后,打开样品挡板,开始正式溅射沉积CrB<sub>2</sub>/DLC多层涂层,沉积时间为3h。

[0226] 对实施例1-8以及对比例1-3得到的涂层进行性能测试,具体采用以下试验方法进行评估:

[0227] (1) 硬度测量:采用美国MTS生产的型号为NANO G200纳米压痕仪测量各膜系的硬度与弹性模量,其配置四面体Berkvich压头,选用连续刚度模式,最大压入深度为薄膜厚度的10%,每个样品测量6个矩阵点后取平均值。

[0228] (2) 摩擦系数测量:采用浙江汇锦梯尔镀层科技有限公司生产的高温摩擦磨损试验机(HT4001)对涂层进行球盘摩擦磨损实验,测量涂层对Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的摩擦系数,取平均值。

[0229] (3) 涂层结合力测试:使用洛氏压痕法测试涂层结合力,载荷为60Kg,考察涂层是否剥落。

[0230] 测试结果如表1所示。

[0231] 表1

[0232]

实施例或对比例	硬度 (GPa)	平均摩擦系数	涂层是否剥落
实施例 1	33	0.082	未剥落
实施例 2	34	0.090	未剥落
实施例 3	35	0.083	未剥落
实施例 4	29	0.087	未剥落
实施例 5	25	0.085	未剥落
实施例 6	36	0.076	未剥落

[0233]	实施例 7	38	0.083	未剥落
	实施例 8	41	0.072	未剥落
	对比例 1	29	0.412	未剥落
	对比例 2	32	0.149	未剥落
	对比例 3	31	0.083	剥落

[0234] 从表1的结果可以看出,本发明实施例1-5得到的碳掺杂的 $\text{CrB}_2$ 涂层摩擦系数低,平均摩擦系数在0.082-0.090,涂层硬度高,硬度在25-35GPa,且与基体结合力好,无剥落现象产生。实施例1较对比例1的 $\text{CrB}_2$ 涂层的摩擦系数明显降低,且涂层硬度也比对比例1高。对比例2的碳掺杂的 $\text{CrB}_2$ 涂层均匀掺杂碳,虽然硬度与实施例1相近,但摩擦系数明显较实施例1高,这是由于本发明的使用面碳含量较高,可以起到明显降低摩擦系数的效果,而同时与基体的接触面碳含量较低,结合力强,同时能够保证涂层内部的碳含量,保证涂层具有高硬度。对比例3的 $\text{CrB}_2/\text{DLC}$ 多层结构虽然硬度和摩擦系数与本发明相近,但层状设置使层与层之间的结合力差,涂层容易剥落。

[0235] 实施例6在实施例1的基础上外层增加了类金刚石层,可以进一步降低复合涂层的摩擦系数,提高其耐磨性,同时硬度进一步提高。实施例7在实施例1的基础上内层增加了 $\text{CrB}_2$ 层,能够进一步提升复合涂层与基体的结合力。实施例8在实施例1的基础上增加了 $\text{CrB}_2$ 层和类金刚石层,复合涂层的硬度、摩擦性能以及结合性能达到最佳效果。

[0236] 尽管已用具体实施例来说明和描述了本发明,然而应意识到,在不背离本发明的精神和范围的情况下可作出许多其它的更改和修改。因此,这意味着在所附权利要求中包括属于本发明范围内的所有这些变化和修改。

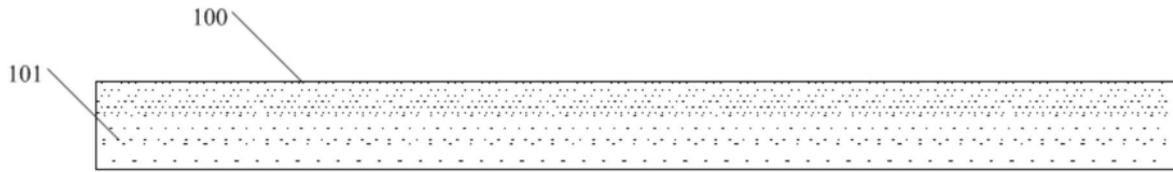


图1

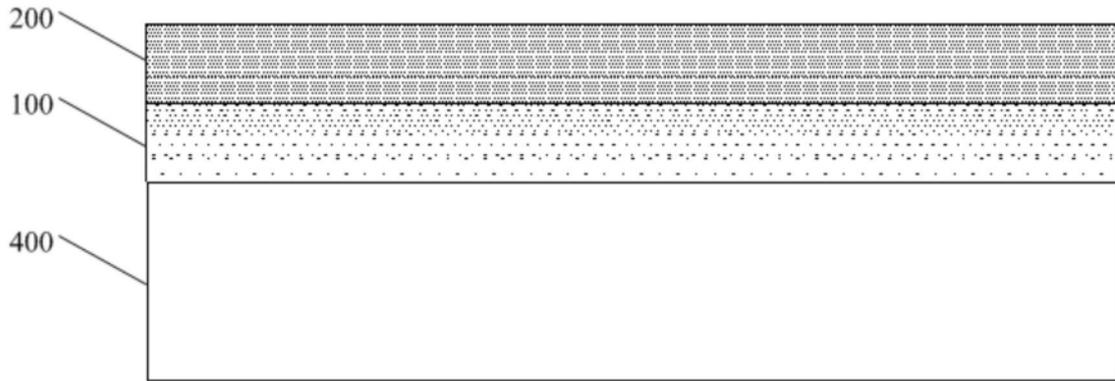


图2

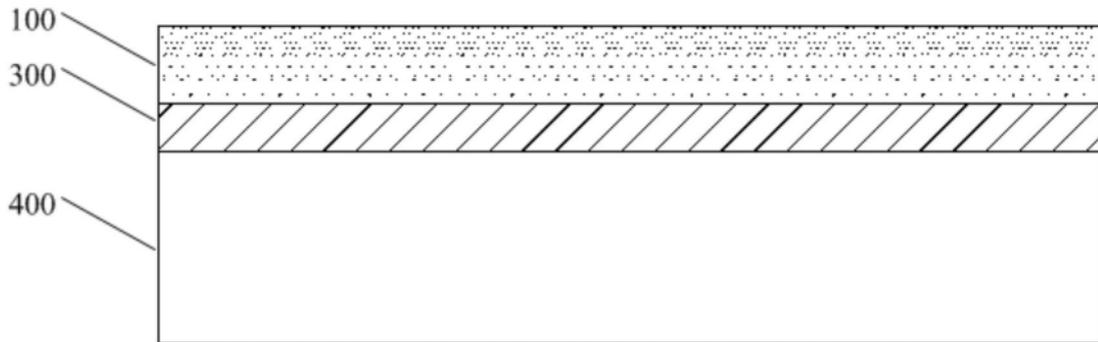


图3

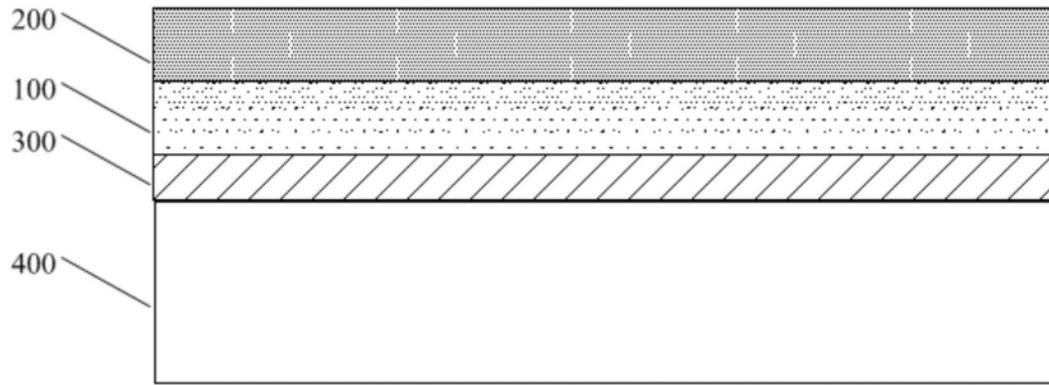


图4

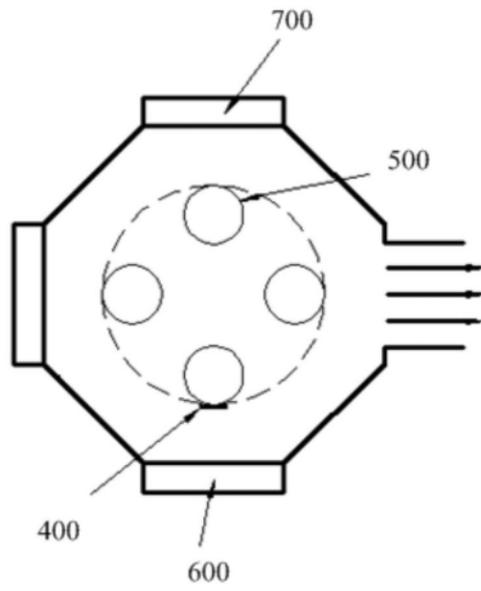


图5