



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114107899 A

(43) 申请公布日 2022. 03. 01

(21) 申请号 202111340026.7

(22) 申请日 2021.11.12

(71) 申请人 中国科学院宁波材料技术与工程研究所

地址 315201 浙江省宁波市镇海区中官西路1219号

(72) 发明人 孙丽丽 魏晨阳 汪爱英 郭鹏

(74) 专利代理机构 杭州天勤知识产权代理有限公司 33224

代理人 刘诚午

(51) Int. Cl.

G23C 14/06 (2006.01)

G23C 14/16 (2006.01)

G23C 14/22 (2006.01)

G23C 14/35 (2006.01)

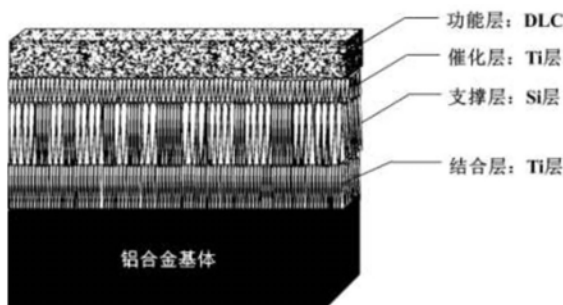
权利要求书1页 说明书6页 附图4页

(54) 发明名称

一种铝合金表面碳基复合涂层及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种铝合金表面碳基复合涂层,碳基复合涂层由Ti、Si和C三种元素构成,碳基复合涂层为多层结构,从铝合金表面到碳基复合涂层表面依次为结合Ti层、Si层、催化Ti层和DLC层。该碳基复合涂层具有较好表面结合力,较高承载力。本发明还公开了一种铝合金表面碳基复合涂层的制备方法,包括依次通过高功率脉冲磁控溅射技术、直流磁控溅射技术和离子束沉积技术,在铝合金表面依次沉积结合Ti层、Si层、催化Ti层和DLC层得到铝合金表面碳基复合涂层。该制备方法简单高效。



1. 一种铝合金表面碳基复合涂层,其特征在于,所述的碳基复合涂层由Ti、Si和C三种元素构成,所述的碳基复合涂层为多层结构,从铝合金表面到碳基复合涂层表面依次为结合层Ti、Si层、催化层Ti和DLC层。

2. 根据权利要求1所述的铝合金表面碳基复合涂层,其特征在于,所述的结合层Ti的厚度为800-1000nm, Si层的厚度为1500-2000nm, 催化层Ti的厚度为100-200nm, DLC层的厚度为1000-1500nm。

3. 根据权利要求1所述的铝合金表面碳基复合涂层,其特征在于,所述的结合层Ti的纳米晶粒尺寸为5-20nm, 催化层Ti的纳米晶粒尺寸为50-200nm。

4. 一种根据权利要求1-3任一项所述的铝合金表面碳基复合涂层的制备方法,其特征在于,包括:

(1) 等离子体刻蚀铝合金基体表面,采用高功率脉冲磁控溅射技术,打开Ti靶材,在刻蚀后的铝合金表面沉积结合层Ti;

(2) 关闭Ti靶材,打开Si靶材,采用直流磁控溅射技术,在结合层Ti表面沉积Si层,关闭Si靶材,打开Ti靶材,在Si层表面沉积催化层Ti,关闭Ti靶材,通入乙炔气体,采用离子束技术在催化层Ti表面沉积DLC层,得到铝合金表面碳基复合涂层。

5. 根据权利要求4所述的铝合金表面碳基复合涂层的制备方法,其特征在于,所述的等离子体刻蚀的参数为:氩气环境下,功率为300-500W,气压为3-10mTorr。

6. 根据权利要求4所述的铝合金表面碳基复合涂层的制备方法,其特征在于,所述的高功率脉冲磁控溅射技术的参数为:脉冲电压400-1000V,脉冲占空比2-5%,氩气气压2-10mTorr。

7. 根据权利要求4所述的铝合金表面碳基复合涂层的制备方法,其特征在于,所述的在结合层Ti表面沉积Si层的磁控溅射技术参数为:功率为0.5-2.5KW,气压为1.5-6.0mTorr。

8. 根据权利要求4所述的铝合金表面碳基复合涂层的制备方法,其特征在于,所述的在Si层表面沉积催化层Ti的磁控溅射技术参数为:功率为1.5-3KW,氩气气压为3-5mTorr。

9. 根据权利要求4所述的铝合金表面碳基复合涂层的制备方法,其特征在于,所述的在催化层Ti表面沉积DLC层的离子束沉积技术参数为:乙炔环境,功率为200-400W,气压为3-5mTorr。

## 一种铝合金表面碳基复合涂层及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于表面防护技术领域,具体涉及一种铝合金表面碳基复合涂层及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 铝合金具有密度小、比强度高、塑性好等优点,作为一种重要的轻量化材料,在航空航天、军事、交通运输等高新技术领域有良好的应用前景。近年来,随着上述领域的高速发展,铝合金服役工况趋于恶劣,但其存在硬度低、耐磨性差等关键问题,制约着关键装备的长寿命可靠运行。通过材料表面强化技术在机械运动部件表面涂覆硬质涂层,可有效增强铝合金表面强度、硬度、耐磨、耐蚀等性能,提高工作效率、延长使用寿命,是突破其使用极限、扩宽应用领域的理想途径。

[0003] 铝合金表面强化处理的方法较多,如热喷涂、电镀、化学镀、电火花沉积、微弧氧化、激光冲击强化、等离子体沉积等。相较于其他技术,物理气相沉积(Physics vapor deposition,PVD)技术具有沉积温度低(一般在室温-600℃以下)、基体变形小(适用于精密零件)、均匀性好、纯度高,涂层体系多、涂层结构精细可控、绿色环保等优势,能够满足高新技术领域精密材料表面的强化需求。

[0004] 类金刚石(Diamond-like carbon,DLC)碳膜具有许多与金刚石相似或相近的优良性能,硬度仅次于金刚石,可以作为优秀的耐磨防护涂层;和CVD金刚石涂层相比,DLC是非晶态,没有晶界,这意味着涂层相当光滑致密,没有晶界缺陷,抗磨损性能以及热导率高和化学性能稳定等,可以作为很好的耐腐蚀涂层。同时又具有自身独特摩擦学特性,是一种非常有前途的材料。类金刚石碳基涂层材料是一种兼具石墨与金刚石特性的非晶材料,具有硬度高、耐磨、耐蚀等综合性能,是解决铝合金材料耐磨耐蚀性能差的理想防护材料。

[0005] 但是,由于轻合金与碳基涂层之间存在显著的物理、化学性能差异,同时,在滑动、振动、摩擦等服役工况下,轻合金基体-涂层系统承受复杂的载荷作用,很容易引起膜-基结构发生各种形式的表/界面失效,影响涂层使用寿命。前人已经有相关研究报道铝合金表面沉积DLC薄膜的结构设计。中国专利CN109082647公开了通过在7075铝合金上沉积SiC和Si-DLC混合过渡层,然后在过渡层上直接沉积含H的DLC层,该方法采用SiC和Si-DLC混合过渡层沉积,而SiC与Al在模量及热膨胀系数等差别较大,作为过渡层在服役过程中存在结合问题。

[0006] 因此,亟需解决Al基体结合DLC层较差结合力,承载力差这一技术问题。

### 发明内容

[0007] 本发明提供一种具有较好表面结合力,较高承载力的铝合金表面碳基复合涂层。

[0008] 一种铝合金表面碳基复合涂层,碳基复合涂层由Ti、Si和C三种元素构成,碳基复合涂层为多层结构,从铝合金表面到碳基复合涂层表面依次为结合层Ti、Si层、催化层Ti和DLC层。

[0009] 铝合金与Ti具有较好的界面结合能力,且通过结合层Ti的厚度调控,能够在外力作用下,通过微裂纹吸收应变能,从而具有较好的抵抗形变能力,使得铝合金表面碳基复合涂层具有较强的承载能力。

[0010] 由于Si层与表面DLC具有较好的物理和化学性能匹配,力学性能、热膨胀系数等比较相近,Si和C元素的化学亲和力比较强,Si层的结构呈极细小的纳米晶弥散在非晶结构中的复合结构,所以能够抵抗塑性变形,显著提高抗塑性变形能力。

[0011] 催化层Ti价电子层结构中具有空的d轨道,易于与C成键。并且在一定面上与类金刚石结构上的原子存在对准原则,会使碳原子趋于一个平面,从而转变成石墨,从而能够使得DLC层发生石墨化,同时,调控催化Ti层厚度及晶粒尺寸还能够改变DLC的形貌,一方面降低了DLC层的内应力,提高承载能力;另一方面降低DLC层表面的摩擦系数,提高耐磨性。

[0012] 所述的结合层Ti的厚度为800-1000nm,Si层的厚度为1500-2000nm,催化层Ti的厚度为100-200nm,DLC层的厚度为1000-1500nm。

[0013] 结合层Ti较厚,能够通过微裂纹吸收应变能提高承载,Si层力学性能好,作为中间层,通过厚度变化能够协调底层和表层之间的物理、化学性能差异,同时提高涂层的抗塑性变形能力,催化层Ti厚度较薄,主要是在一定程度上影响表层DLC的石墨化程度和形貌,较厚的话会因其柱状的生长结构,导致表层DLC生长时沿着其粗大的柱状结构呈现一定的疏松组织,影响DLC的力学性能。DLC层的厚度是决定着下面几层的厚度调控。因为DLC为耐磨防护涂层,对于精密传动部件来说,一般总涂层厚度控制在3~5 $\mu\text{m}$ ,所以整体涂层厚度设计优化如上。

[0014] 所述的结合层Ti的纳米晶粒尺寸为5-20nm,催化层Ti的纳米晶粒尺寸为50-200nm。

[0015] 结合层晶粒尺寸细小,能够保证结合层的致密性,提高结合性能。催化层的晶粒尺寸控制在50-150nm,一方面是通过催化层一定的晶粒尺寸影响表层DLC结构,通过对表层DLC结构等影响,降低表层DLC的内应力,增加耐磨性;另一方面过大的晶粒尺寸会导致表层DLC涂层结构过于疏松,降低DLC的力学性能,从而影响耐磨性的发挥。

[0016] 本发明还提供了一种铝合金表面碳基复合涂层的制备方法,包括:

[0017] (1) 等离子体刻蚀铝合金基体表面,采用高功率脉冲磁控溅射技术,打开Ti靶材,在刻蚀后的铝合金表面沉积结合Ti层;

[0018] (2) 关闭Ti靶材,打开Si靶材,采用直流磁控溅射技术,在结合层Ti表面沉积Si层,关闭Si靶材,打开Ti靶材,在Si层表面沉积催化层Ti,关闭Ti靶材,通入乙炔气体,采用离子束技术在催化层Ti表面沉积DLC层,得到铝合金表面碳基复合涂层。

[0019] 结合层采用高功率脉冲技术能够增加Ti的离化率,形成细小Ti晶粒,提高结合层Ti的致密性,增强Ti与铝合金基体之间的结合。催化层用直流磁控溅射技术是易于控制Ti层晶粒尺寸大小,促进表层DLC性能(降低内应力、提高耐磨性)的发挥。

[0020] 所述的等离子体刻蚀的参数为:氩气环境下,功率300-500W,气压3-10mTorr。

[0021] 所述的高功率脉冲磁控溅射技术的参数为:脉冲电压400-1000V,氩气气压2-10mTorr。

[0022] 所述的在结合层Ti表面沉积Si层的磁控溅射技术参数为:功率0.5-2.5KW,气压1.5-6.0mTorr。

[0023] 所述的在Si层表面沉积催化层Ti的磁控溅射技术参数为:功率1.5-3KW,氩气气压3-5mTorr。

[0024] 所述的在催化层Ti表面沉积DLC层的离子束沉积技术参数为:乙炔环境,功率200-400W,气压3-5mTorr。

[0025] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:

[0026] (1) 通过厚度、晶粒尺寸优化的结合层Ti沉积,一方面与铝合金基体具有良好的界面结合,能够协调形变;另一方面在载荷作用下,能够通过细晶强化,以微裂纹形式吸收应变能,显著提升抵抗形变的能力,提高铝合金/碳基涂层的承载力。

[0027] (2) 通过优化厚度的Si支撑层沉积,与表层功能层DLC具有较好的性能匹配,能够显著提高铝合金/碳基涂层的抗塑性变形能力,提高膜基结合力。

[0028] (3) 通过催化层Ti的构筑,并优化其厚度和晶粒尺寸,在不影响涂层力学性能的同时,一方面能够催化表层DLC层在一定程度上的石墨化,降低涂层的摩擦系数,提高耐磨性;另一方面控制催化层的厚度和晶粒尺寸能够调控表层DLC层的表面形貌,在一定程度上释放内应力,改善DLC的高应力。

## 附图说明

[0029] 图1为本发明具体实施方式提供的一种铝合金表面碳基复合涂层结构示意图;

[0030] 图2为对比例1、对比例2、对比例3在压痕测试后的截面形貌图;

[0031] 图3为实施例1、对比例1、对比例4、对比例5的DLC碳键结构图;

[0032] 图4为实施例1、对比例1、对比例4、对比例5的结合力测试结果图;

[0033] 图5为实施例1、对比例1、对比例4、对比例5的DLC摩擦系数对比图;

[0034] 图6为实施例1、对比例1、对比例4、对比例5的DLC磨损率对比图;

[0035] 图7为实施例1、对比例1、对比例2、对比例3的表面形貌对比图。

## 具体实施方式

[0036] 本发明提供了一种铝合金表面强结合低摩擦碳基涂层及其制备方法,如图1所述,碳基涂层结构为:(1)结合层为Ti层;(2)支撑层为Si层;(3)催化层为Ti层;(4)功能层为DLC层。结合层厚度为800-1000nm;支撑层厚度1500-2000nm;催化层厚度100-200nm;功能层厚度1000-1500nm;结合层Ti纳米晶尺寸为5-20nm;催化层Ti纳米晶尺寸为50-150nm。

[0037] 下面结合优选实施例及附图对本发明的技术方案做进一步详细说明,本实施例在以发明技术方案为前提下进行实施,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。

[0038] 下面所用的实施例中采用的实验材料,如无特殊说明,均可由常规的生化试剂公司购买得到。

[0039] 实施例1

[0040] 碳基涂层结构为:

[0041] (1) 沉积结合层Ti,厚度为800nm,晶粒尺寸5-10nm;

[0042] (2) 沉积支撑层Si,厚度为1500nm;

[0043] (3) 沉积催化层Ti,厚度为100nm,晶粒尺寸为100-120nm;

[0044] (4) 沉积功能层DLC,厚度为1000nm。

[0045] 制备过程为:(1)把清洗后的铝合金基体放入真空室进行等离子体刻蚀,等离子体刻蚀条件为:氩气环境下,功率300W,气压3mTorr;在其表面沉积结合层,该结合层为Ti层,结合层的沉积条件为:采用高功率脉冲磁控溅射技术,脉冲电压400V,氩气气压3mTorr;(2)在上一步得到的结合层上沉积支撑层,该支撑层为Si层,支撑层的沉积条件为:采用直流磁控溅射技术,功率1.5KW,气压2.5mTorr;(3)在上一步得到的支撑层上沉积催化层,该催化层为Ti层,催化层的沉积条件为:采用直流磁控溅射技术,功率3KW,氩气气压3mTorr;(4)在上一步得到的催化层上沉积功能层,该功能层为DLC层,功能层的沉积条件为:乙炔环境,功率200W,气压3.5mTorr。

[0046] 在铝合金表面上获得的碳基涂层结合强度为35N,载荷20N、摩擦时间30min测试条件下,摩擦系数为0.11,磨损率 $5.0 \times 10^{-17} \text{mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ 。如图7所示,对比例1-3压痕表面形貌(放大800倍)中裂纹较多,实施例1压痕表面形貌(放大1200倍)的裂纹较少,整体抵抗形变的能力较强。

[0047] 实施例2

[0048] 碳基涂层结构为:

[0049] (1) 沉积结合层Ti,厚度为950nm,晶粒尺寸10-15nm;

[0050] (2) 沉积支撑层Si,厚度为1800nm;

[0051] (3) 沉积催化层Ti,厚度为120nm,晶粒尺寸为120-150nm;

[0052] (4) 沉积功能层DLC,厚度为1200nm。

[0053] 制备过程为:(1)把清洗后的铝合金基体放入真空室进行等离子体刻蚀,等离子体刻蚀条件为:氩气环境下,功率400W,气压8mTorr;在其表面沉积结合层,该结合层为Ti层,结合层的沉积条件为:采用高功率脉冲磁控溅射技术,脉冲电压700V,氩气气压6mTorr;(2)在上一步得到的结合层上沉积支撑层,该支撑层为Si层,支撑层的沉积条件为:采用直流磁控溅射技术,功率0.5KW,气压1.5mTorr;(3)在上一步得到的支撑层上沉积催化层,该催化层为Ti层,催化层的沉积条件为:采用直流磁控溅射技术,功率1.5KW,氩气气压3.5mTorr;(4)在上一步得到的催化层上沉积功能层,该功能层为DLC层,功能层的沉积条件为:乙炔环境,功率350W,气压3mTorr。

[0054] 在铝合金表面上获得的碳基涂层结合强度为32N,载荷20N、摩擦时间30min测试条件下,摩擦系数为0.11,磨损率 $6.9 \times 10^{-17} \text{mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ 。

[0055] 实施例3

[0056] 碳基涂层结构为:

[0057] (1) 沉积结合层Ti,厚度为1000nm,晶粒尺寸15-20nm;

[0058] (2) 沉积支撑层Si,厚度为2000nm;

[0059] (3) 沉积催化层Ti,厚度为200nm,晶粒尺寸为120-200nm;

[0060] (4) 沉积功能层DLC,厚度为1500nm。

[0061] 制备过程为:(1)把清洗后的铝合金基体放入真空室进行等离子体刻蚀,等离子体刻蚀条件为:氩气环境下,功率500W,气压10mTorr;在其表面沉积结合层,该结合层为Ti层,结合层的沉积条件为:采用高功率脉冲磁控溅射技术,脉冲电压1000V,氩气气压10mTorr;(2)在上一步得到的结合层上沉积支撑层,该支撑层为Si层,支撑层的沉积条件为:采用直

流磁控溅射技术,功率2.5KW,气压6mTorr;(3)在上一步得到的支撑层上沉积催化层,该催化层为Ti层,催化层的沉积条件为:采用直流磁控溅射技术,功率2KW,氩气气压5mTorr;(4)在上一步得到的催化层上沉积功能层,该功能层为DLC层,功能层的沉积条件为:乙炔环境,功率400W,气压5mTorr。

[0062] 在铝合金表面上获得的碳基涂层结合强度为30N,载荷20N、摩擦时间30min测试条件下,摩擦系数为0.12,磨损率 $6.5 \times 10^{-17} \text{mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ 。

[0063] 对比例1

[0064] (1) 沉积结合层Ti,厚度为200nm,晶粒尺寸5-10nm;

[0065] (2) 沉积功能层DLC,厚度为1000nm。

[0066] 制备参数条件同实施例1。

[0067] 对比例2

[0068] (1) 沉积结合层Ti,厚度为800nm,晶粒尺寸5-10nm;

[0069] (2) 沉积功能层DLC,厚度为1000nm。

[0070] 制备参数条件同实施例1。

[0071] 对比例3

[0072] (1) 沉积结合层Ti,厚度为1100nm,晶粒尺寸5-10nm;

[0073] (2) 沉积功能层DLC,厚度为1000nm。

[0074] 制备参数条件同实施例1。

[0075] 对对比例1-3进行压痕形貌测试,结果如图2所示,发现结合层Ti的厚度严重影响涂层抵抗裂纹扩展的能力,Ti层厚度为800nm时,能够通过微裂纹吸收应变能,表现出较好的抗塑性变形性能。

[0076] 对比例4

[0077] (1) 直接沉积功能层DLC,厚度为1000nm。

[0078] 制备参数条件同实施例1。

[0079] 对比例5

[0080] (1) 沉积结合层Si,厚度为200nm;

[0081] (2) 沉积功能层DLC,厚度为1000nm。

[0082] 制备参数条件同实施例1。

[0083] 对实施例1、对比例1、对比例4及对比例5进行拉曼碳键结构测试,结果如图3所示,左边的柱状代表着石墨化程度,值越大说明石墨化程度越大,右边代表着涂层结构的无序度,值越小,结构越有序,内应力越小,越能够促进强结合。发现Ti层能够催化表层碳基涂层石墨化( $I_D/I_G$ 增加),使得涂层结构有序度增加(G峰半高宽降低)。通过结合力测试(图4),发现Ti层能够提高涂层内聚结合力,Si层能够提高涂层界面结合力;进一步通过摩擦测试(5N,5Hz)发现(图5和图6),经Ti层催化显著改善了碳基涂层的摩擦系数和磨损率,实施例1获得最强结合力、最低的摩擦系数和磨损率。

[0084] 对比例6

[0085] (1) 沉积结合层Ti,厚度为200nm,晶粒尺寸100-120nm;

[0086] (2) 沉积支撑层Si,厚度为1500nm;

[0087] (3) 沉积催化层Ti,厚度为100nm,晶粒尺寸为100-120nm;

[0088] (4) 沉积功能层DLC,厚度为1000nm。

[0089] 在铝合金表面上获得的碳基涂层结合强度为18.6N,载荷20N、摩擦时间30min测试条件下,摩擦系数为0.15,磨损率 $20.1 \times 10^{-17} \text{mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ 。



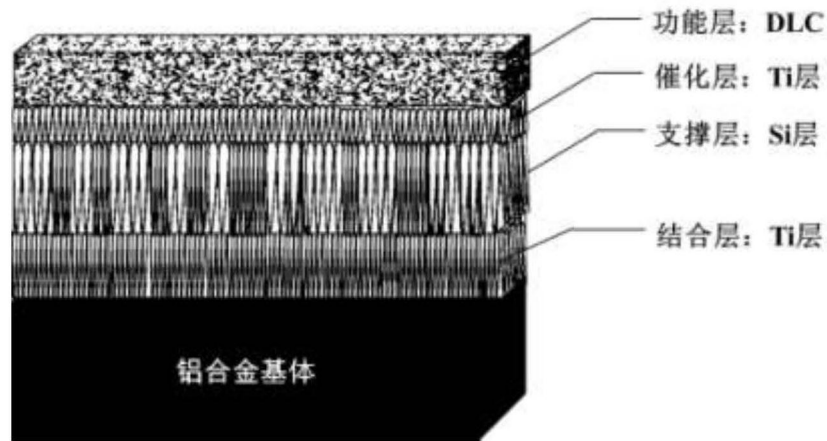


图1

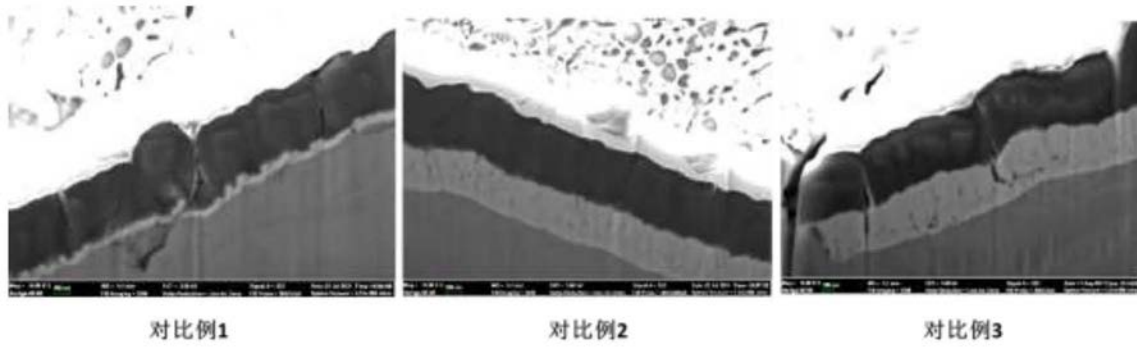


图2

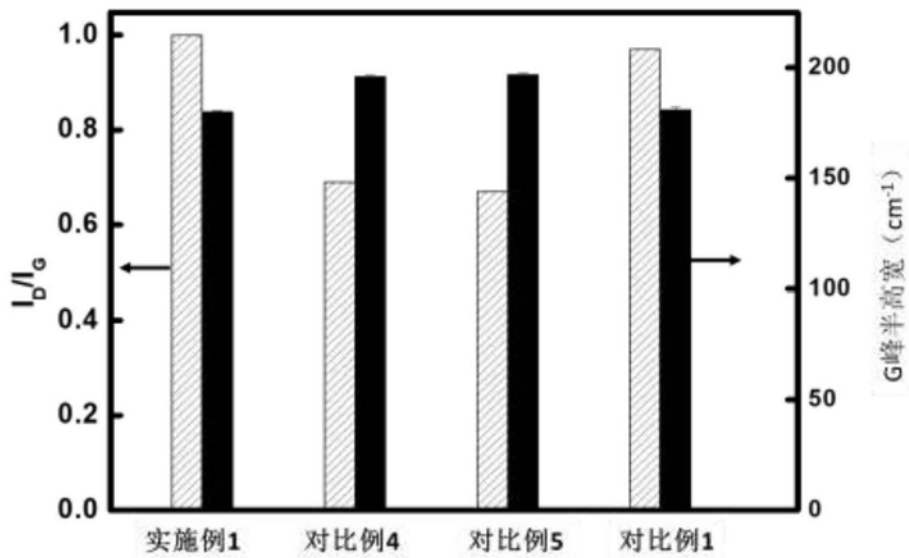


图3

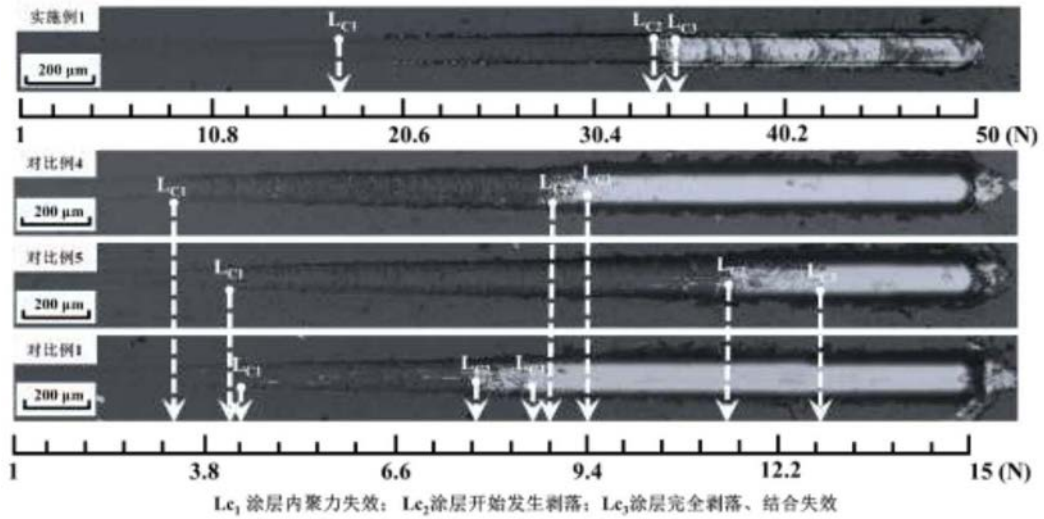


图4

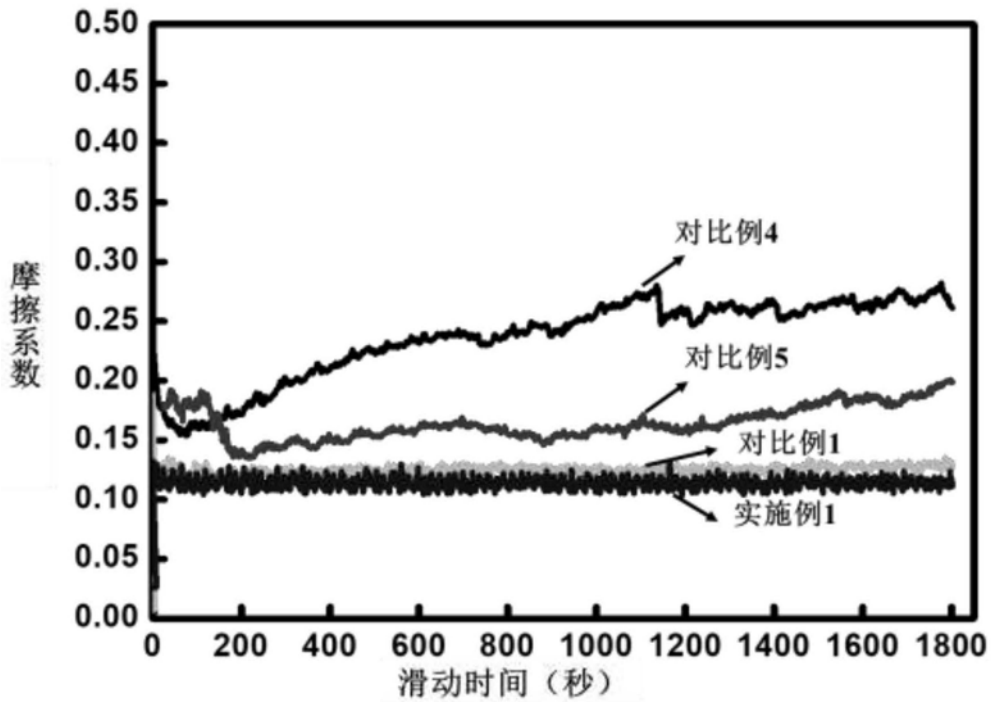


图5

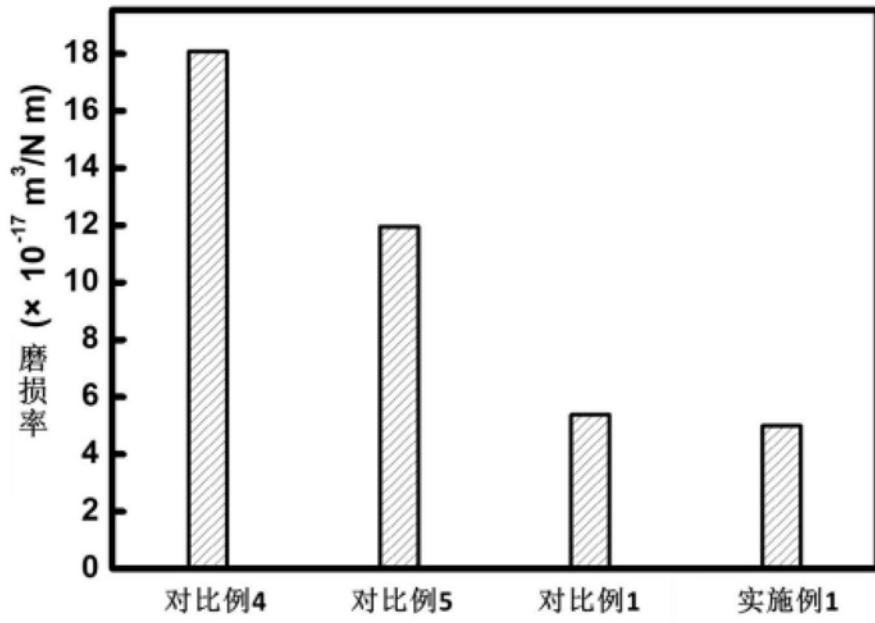


图6

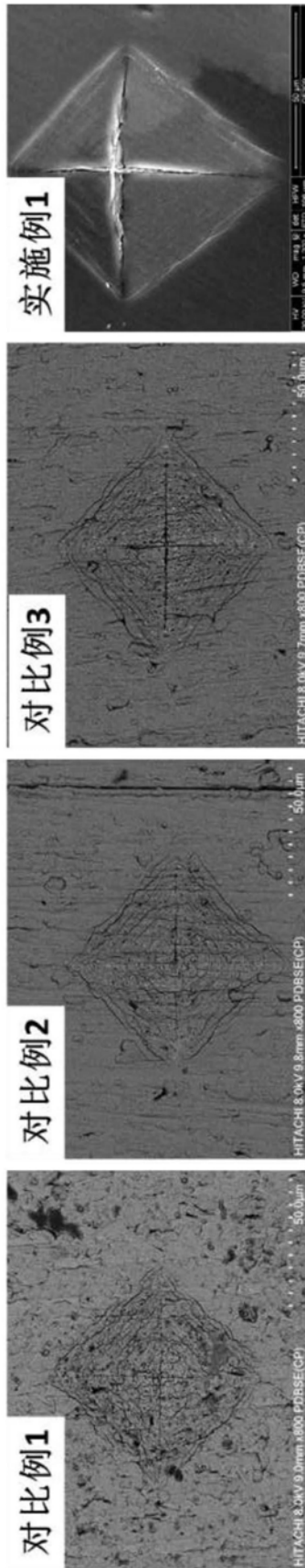


图7