



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104278234 A

(43) 申请公布日 2015. 01. 14

(21) 申请号 201310274061. 2

(22) 申请日 2013. 07. 02

(71) 申请人 中国科学院兰州化学物理研究所
地址 730000 甘肃省兰州市城关区天水中路
18 号

(72) 发明人 李红轩 卢小伟 吉利 刘晓红
周惠娣 陈建敏

(74) 专利代理机构 兰州中科华西专利代理有限公司
62002

代理人 方晓佳

(51) Int. Cl.

C23C 14/06 (2006. 01)

C23C 14/34 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54) 发明名称

一种室温到 800℃ 宽温域自润滑涂层的制备技术

(57) 摘要

本发明公开了一种室温到 800℃ 宽温域自润滑涂层的制备技术。本发明采用电弧离子镀的方法制备氧化铬涂层,制备的氧化铬涂层在室温到 800℃ 宽温域范围内均具有较小的摩擦系数 (0.15-0.4) 和较低的磨损率,尤其是在 800℃ 摩擦系数在 0.15 左右,磨损率也在 $10^{-7} \text{mm}^3/\text{Nm}$ 左右。鉴于其良好的机械性能和摩擦学性能,氧化铬涂层可应用于航空发动机的箔片密封,气体轴承等工作在室温到 800℃ 宽温域范围内的摩擦运动部件。

1. 一种室温到 800℃ 宽温域自润滑涂层的制备技术,采用电弧离子镀的方法制备,其特征在于该方法涂层的沉积过程是在配有电弧的镀膜机的真空腔体内完成,具体步骤为:

A、活化清洗表面:将光滑、洁净的金属基底置于腔体之内,抽真空 1.5×10^{-2} Pa 以下,通入氩气作为离化气体,打开脉冲偏压电源,辉光放电产生等离子体,对基底表面进行活化清洗;

B、过渡层制备:清洗完毕后,利用电弧离子镀的方法首先沉积铬过渡层,选用铬柱靶作为电弧离子镀靶材,以氩气作为离化气体,基体附加负偏压,沉积铬过渡层后关闭;

C、沉积氧化铬涂层:电弧离子镀靶材选择依然是铬柱靶,再通入氧气,通过控制氮气和氧气的流量比以及电流和基底施加偏压的大小控制涂层的结构;

D、涂层后处理:进行退火处理,然后自然冷却至室温。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,在步骤 A 中,金属基底选自 M2 高速钢、镍基合金钢、不锈钢或铝合金,等离子体活化工序参数范围为:腔体气压 0.4 ~ 2.0 Pa,偏压 -100V ~ -1000V。

3. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,在步骤 B 中,铬过渡层工艺参数范围为:腔体气压 0.2 ~ 1.0 Pa,溅射电流 1 ~ 200 A,脉冲偏压 -50 ~ -500V,过渡层厚度 30 ~ 500 nm。

4. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,在步骤 C 中,氧化铬层工艺参数范围为:腔体气压 0.2 ~ 1.0 Pa, O₂/Ar 流量比为 1:5 ~ 5:1,溅射电流 1 ~ 200 A,脉冲偏压 -50 ~ -500V,涂层厚度 0.5 ~ 5 μm。

5. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,在步骤 D 中,退火工艺参数范围为:退火温度 200 ~ 1000℃,升温速度 1 ~ 20℃ /min,保温时间为 0.5 ~ 5h。

一种室温到 800℃宽温域自润滑涂层的制备技术

技术领域

[0001] 本发明涉及一种室温到 800℃宽温域内均具有自润滑性能的氧化铬涂层的制备技术。

背景技术

[0002] 考虑到航空航天、冶炼化工、热核等高新技术产业对宽温域固体润滑涂层的需求,研究人员对其的探索逐渐增多,但到目前为止还没有发现一种单一的涂层能够满足在室温到高温宽温域内都具有较低的磨损率和较小的摩擦系数,因此对其进行研究与开发具有重要的科学价值和应用前景。涂层的沉积技术主要包括气相沉积技术、热喷涂技术、激光熔覆技术等,尤其以气相沉积技术和热喷涂技术的应用较为成熟。

[0003] 电弧离子镀是一种典型的物理气相沉积方法制备薄膜的技术。其原理是在真空腔内,基底与蒸发源施加一电场,当腔体压力适当时,蒸发源与基底之间会产生辉光放电或弧光放电,在和电子碰撞过程中,会形成气体离子和靶材的离子,这些离子在电场中被加速飞向基底,于是在离子轰击影响下发生凝结而形成薄膜。与磁控溅射相比,其具有以下优点:(1)薄膜与基底的结合较好;(2)薄膜沉积速率较快;(3)薄膜绕镀性较好;(4)薄膜致密度提高;(5)金属离子化率高,有利于薄膜的均匀性;(6)一弧多用,既是加热源、又是预轰击净化源和离子源,(7)靶材利用率较高等。

[0004] 氧化铬长期以来一直被认为是最硬的氧化物之一,同时其具有良好的耐腐蚀性和特有的光学性能,被广泛应用于太阳光吸收材料和影印模具等。但目前多采用非磁控溅射方法制备氧化铬涂层,其对于复杂形状零件的绕镀性较差,同时其氧含量较低,从而影响了涂层的摩擦学性能,限制了氧化铬涂层在宽温域内的应用。

发明内容

[0005] 本发明的主要目的在于提供一种室温到 800℃宽温域内均具有自润滑性能的涂层材料的制备技术。

[0006] 本发明的目的可通过如下技术方案实现:

一种室温到 800℃宽温域自润滑涂层的制备技术,采用电弧离子镀的方法制备,其特征在于该方法涂层的沉积过程是在配有电弧的镀膜机的真空腔体内完成,具体步骤为:

A、活化清洗表面:将光滑、洁净的金属基底置于腔体之内,抽真空 1.5×10^{-2} Pa 以下,通入氩气作为离子化气体,打开脉冲偏压电源,辉光放电产生等离子体,对基底表面进行活化清洗;

B、过渡层制备:清洗完毕后,利用电弧离子镀的方法首先沉积铬过渡层,选用铬柱靶作为电弧离子镀靶材,以氩气作为离子化气体,基体附加负偏压,沉积铬过渡层后关闭;

C、沉积氧化铬涂层:电弧离子镀靶材选择依然是铬柱靶,再通入氧气,通过控制氮气和氧气的流量比以及电流和基底施加偏压的大小控制涂层的结构;

D、涂层后处理:进行退火处理,然后自然冷却至室温。

[0007] 在步骤 A 中,金属基底选自 M2 高速钢、镍基合金钢、不锈钢或铝合金,等离子体活化工艺参数范围为:腔体气压 0.4 ~ 2.0Pa,偏压 -100V ~ -1000V。

[0008] 在步骤 B 中,铬过渡层工艺参数范围为:腔体气压 0.2 ~ 1.0Pa,溅射电流 1 ~ 200 A,脉冲偏压 -50 ~ -500V,过渡层厚度 30 ~ 500 nm。

[0009] 在步骤 C 中,氧化铬层工艺参数范围为:腔体气压 0.2 ~ 1.0Pa, O₂/Ar 流量比为 1:5 ~ 5:1,溅射电流 1 ~ 200 A,脉冲偏压 -50 ~ -500V,涂层厚度 0.5 ~ 5 μ m。

[0010] 在步骤 D 中,退火工艺参数范围为:退火温度 200 ~ 1000 $^{\circ}$ C,升温速度 1 ~ 20 $^{\circ}$ C / min,保温时间为 0.5 ~ 5h。

[0011] 该薄膜的主要成分是 Cr 与 Cr₂O₃,其断面结构如图 1 所示。Cr 过渡层主要是为了增加薄膜与基体在宽温域范围内的结合力,Cr₂O₃ 是其减磨耐磨相。

[0012] 本发明产品的主要性能指标如下表所示:

检测项目	性能指标	检测方法
薄膜外观	致密光滑	目测
薄膜厚度 (μ m)	> 0.5 μ m	Micro XAM-3D surface profiler
表面粗糙度 Sa (μ m)	0.002~0.050 μ m	Micro XAM-3D surface profiler
薄膜硬度 (GPa)	10~50 GPa	Nano Indenter DCM
宽温域摩擦系数 (25-800 $^{\circ}$ C)	<0.4	CSM 球盘摩擦磨损试验机, 对偶为 Al ₂ O ₃ 球 (\varnothing 6mm), 线速度 1.0~20.0 cm/s, 载荷 1~10 N。
宽温域磨损率 (mm ³ /Nm)	<10 ⁻⁶ mm ³ /Nm	CSM 球盘摩擦磨损试验机, 对偶为 Al ₂ O ₃ 球 (\varnothing 6mm), 线速度 1.0~20.0 cm/s, 载荷 1~10 N。

本发明采用电弧离子镀的方法制备氧化铬涂层。该方法与采用磁控溅射制备的氧化铬涂层相比,电弧离子镀方法制备的氧化铬涂层,增加了对于复杂样品的绕镀性,涂层与基底的结合力更强,涂层的氧含量也有所提高,从而提高了涂层的机械性能、抗氧化性能和摩擦学性能等。经考察,采用电弧离子镀方法制备的氧化铬涂层在室温到 800 $^{\circ}$ C 宽温域范围内均具有较小的摩擦系数(0.15-0.4)和较低的磨损率,尤其是在 800 $^{\circ}$ C 摩擦系数在 0.15 左右,磨损率也在 10⁻⁷mm³/Nm 左右。鉴于其良好的机械性能和摩擦学性能,氧化铬涂层可应用于航空发动机的箔片密封,气体轴承等工作在室温到 800 $^{\circ}$ C 宽温域范围内的摩擦运动部件。

附图说明

[0013] 图 1 为 Cr₂O₃ 薄膜的断面的扫描电镜形貌图。

[0014] 图 2 为 Cr₂O₃ 涂层室温到 800 $^{\circ}$ C 的摩擦系数。

具体实施方式

[0015] 实施例 1:

A. 样品预处理:将抛光至镜面的不锈钢用蒸馏水、丙酮分别进行超声清洗 10 min,随即用氮气吹干,置于沉积室。将真空腔内气压抽至 1.5×10^{-2} Pa 以下,通入高纯氩气至气压为 1.5 Pa。打开脉冲偏压电源,调节电压值为 -500 V,进行氩等离子体轰击清洗 20min。

[0016] B. 沉积铬过渡层:调节氩气流量,使腔体气压维持在 0.45Pa 左右,打开柱弧电源,调节电流为 90A,偏压为 -200V,待过渡层沉积约 200nm 时关闭。

[0017] C. 沉积氧化铬层:通入高纯氩气和氧气的混合气体,使腔体压力维持在 0.45Pa 左右,控制氩气和氧气的流量比为 1:2,打开柱弧电源,调节电流为 90A,偏压为 -200V,沉积约 2h 后冷却,当温度降至 50°C 以下时释放真空开腔取样。

[0018] D. 样品后处理:样品在马弗炉中 400°C 下保温 2h。

[0019] 实施例 2:

A. 样品预处理:将抛光至镜面的铝合金用蒸馏水、丙酮分别进行超声清洗 10 min,随即用氮气吹干,置于沉积室。将真空腔内气压抽至 1.5×10^{-2} Pa 以下,通入高纯氩气至气压为 1.0 Pa。打开脉冲偏压电源,调节电压值为 -400 V,进行氩等离子体轰击清洗 15min。

[0020] B. 沉积铬过渡层:调节氩气流量,使腔体气压维持在 0.45Pa 左右,打开柱弧电源,调节电流为 100A,偏压为 -300V,待过渡层沉积约 200nm 时关闭。

[0021] C. 沉积氧化铬层:通入高纯氩气和氧气的混合气体,使腔体压力维持在 0.45Pa 左右,控制氩气和氧气的流量比为 1:1,打开柱弧电源,调节电流为 100A,偏压为 -300V,沉积约 2h 后冷却,当温度降至 50°C 以下时释放真空开腔取样。

[0022] D. 样品后处理:样品在马弗炉中 500°C 下保温 3h。

[0023] 实施例 3:

A. 样品预处理:将抛光至镜面的高温钢用蒸馏水、丙酮分别进行超声清洗 10 min,随即用氮气吹干,置于沉积室。将真空腔内气压抽至 1.5×10^{-2} Pa 以下,通入高纯氩气至气压为 2.0 Pa。打开脉冲偏压电源,调节电压值为 -700 V,进行氩等离子体轰击清洗 50min。

[0024] B. 沉积铬过渡层:调节氩气流量,使腔体气压维持在 0.45Pa 左右,打开柱弧电源,调节电流为 80A,偏压为 -400V,待过渡层沉积约 200nm 时关闭。

[0025] C. 沉积氧化铬层:通入高纯氩气和氧气的混合气体,使腔体压力维持在 0.45Pa 左右,控制氩气和氧气的流量比为 2:1,打开柱弧电源,调节电流为 50A,偏压为 -400V,沉积约 2h 后冷却,当温度降至 50°C 以下时释放真空开腔取样。

[0026] D. 样品后处理:样品在马弗炉中 800°C 下保温 1h。

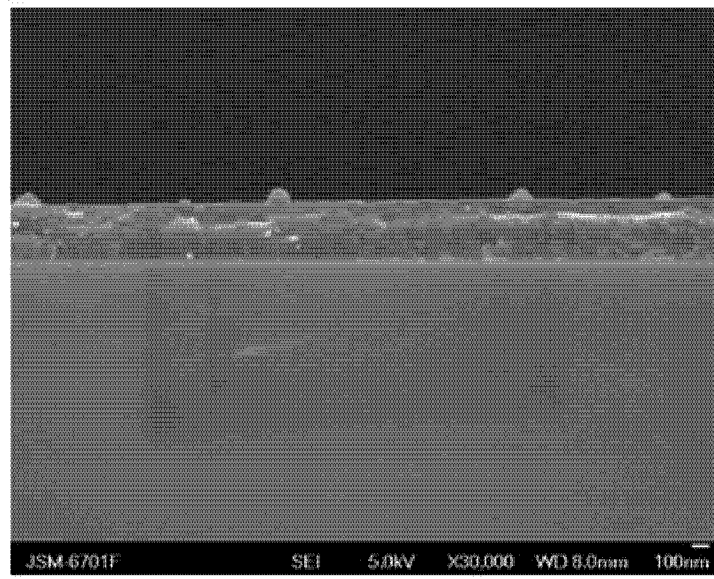


图 1

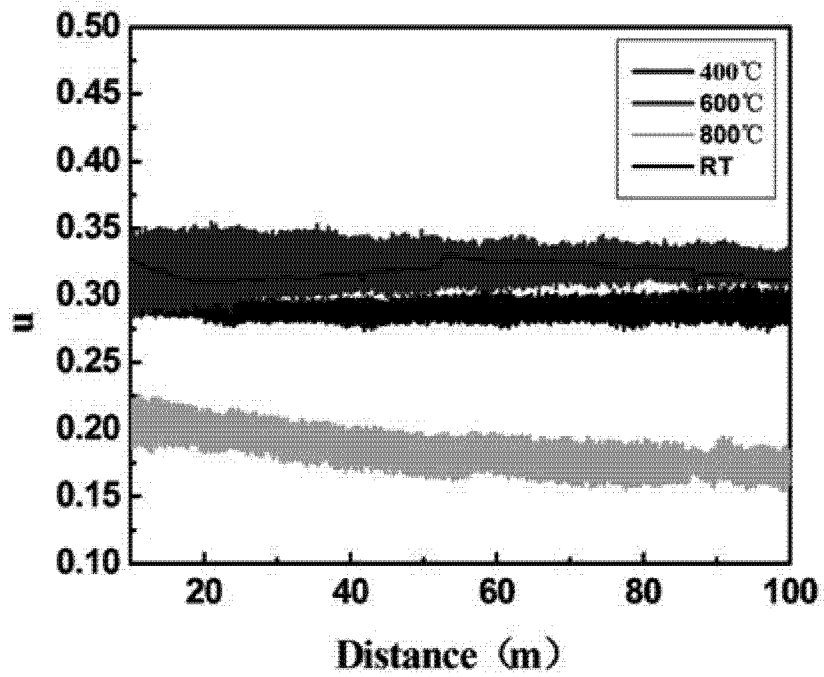


图 2