



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111304611 B

(45) 授权公告日 2021.08.24

(21) 申请号 202010228017.8

G23C 14/16 (2006.01)

(22) 申请日 2020.03.27

G23C 14/08 (2006.01)

G23C 14/58 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 111304611 A

(43) 申请公布日 2020.06.19

(73) 专利权人 中国科学院力学研究所

地址 100190 北京市海淀区北四环西路15号

(56) 对比文件

CN 104018133 A, 2014.09.03

CN 104630726 A, 2015.05.20

CN 110098044 A, 2019.08.06

EP 0794268 A1, 1997.09.10

Shoudong Mao et.al.corrosion behavior of sintered NdFeB coated with Al/Al2O3 multilayers by magnetron sputtering.

《applied surface science》.2010,第257卷

白巍栋等.NdFeB表面磁控溅射沉积Al-Mn薄膜的耐蚀性.《金属热处理》.2017,第42卷(第8期),

(72) 发明人 夏原 高方圆

(74) 专利代理机构 北京和信华成知识产权代理事务所(普通合伙) 11390

代理人 胡剑辉

审查员 刘德全

(51) Int.Cl.

G23C 14/35 (2006.01)

G23C 14/02 (2006.01)

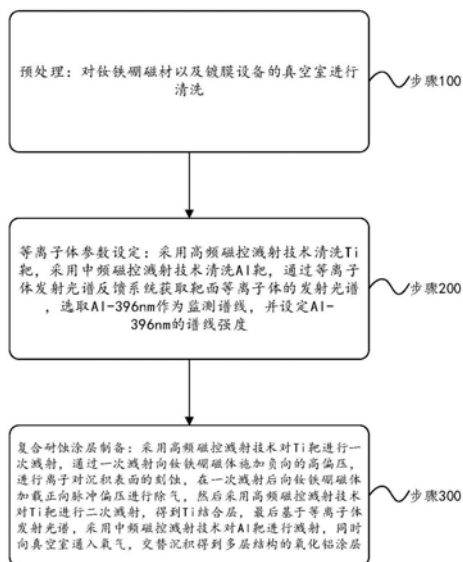
权利要求书2页 说明书9页 附图2页

(54) 发明名称

一种钕铁硼磁体表面高耐蚀防护涂层的制备方法

(57) 摘要

本发明实施例涉及一种钕铁硼磁体表面高耐蚀防护涂层的制备方法,通过等离子特性参数的检测与反馈控制,交替沉积形成的Al/Al2O3多层膜结构,有效的减少了涂层的微缺陷,均匀致密的Al2O3层阻断了贯穿涂层的晶界,实现了钕铁硼磁体耐腐蚀性能的显著提高;同时提高了Al涂层的表面硬度,可有效防止因表面划伤而导致的涂层失效。另外,该方法还解决现有制备技术中面临的沉积速率低,结构难控制以及涂层厚度受限等问题,保障了工业化生产过程中的工艺稳定性和可重复性。同时,超强的耐腐蚀特性可实现在高盐度气候中长期使用,尤其适用于海上风能电机中的钕铁硼永磁体材料,将会带来巨大的经济和社会效益。



1. 一种钕铁硼磁体表面高耐蚀防护涂层的制备方法,其特征在于,包括:

步骤100、预处理:对钕铁硼磁体以及镀膜设备的真空室进行清洗;

步骤200:等离子体参数设定:采用高频磁控溅射技术清洗Ti靶,采用中频磁控溅射技术清洗Al靶,通过等离子体发射光谱反馈系统获取靶面等离子体的发射光谱,选取Al396nm作为监测谱线,并设定所述Al-396nm的谱线强度;

步骤300、复合耐蚀涂层制备:采用高频磁控溅射技术对所述Ti靶进行一次溅射,通过一次溅射向所述钕铁硼磁体施加负向的高偏压,进行离子对沉积表面的刻蚀,在一次溅射后向所述钕铁硼磁体加载正向脉冲偏压进行除气,然后采用高频磁控溅射技术对所述Ti靶进行二次溅射,得到Ti结合层,最后基于等离子体发射光谱,采用中频磁控溅射技术对所述Al靶进行溅射,同时向所述真空室通入氧气,交替沉积得到多层结构的氧化铝涂层;

其中,所述复合耐蚀涂层制备:采用高频磁控溅射技术对所述Ti靶进行一次溅射,通过一次溅射向所述钕铁硼磁体施加负向的高偏压,进行离子对沉积表面的刻蚀,在一次溅射后向所述钕铁硼磁体加载正向脉冲偏压进行除气,然后采用高频磁控溅射技术对所述Ti靶进行二次溅射,得到Ti结合层,最后基于等离子体发射光谱,采用中频磁控溅射技术对所述Al靶进行溅射,同时向所述真空室通入氧气,交替沉积得到多层结构的氧化铝涂层,包括:

步骤301、刻蚀:开启Ti靶前挡板,使用高功率脉冲磁控溅射电源,开启Ti靶,持续溅射2~10min;其中,设定Ar气流量为40~150sccm,使真空室内气压为0.3~0.8Pa;设定峰值功率密度 $1\sim 2\text{kW}/\text{cm}^2$,频率为10~100Hz,脉冲长度为10~200 μs ;基体脉冲偏压为-800~-1000V,脉冲频率与高功率脉冲磁控溅射电源同步,脉冲长度为10~200 μs ;

步骤302、除气:关闭溅射电源,给基体加载正向脉冲偏压,电子轰击除气处理1~10min,重复301、302,直至此循环过程达到2次至10次;其中,设定Ar气流量为40~150sccm,使真空室内气压为0.3~0.8Pa;正偏压设定为200~800V,脉冲频率为10~100Hz;

步骤303、沉积结合层Ti:使用高功率脉冲磁控溅射电源,开启Ti靶,持续溅射1~8min;设定Ar气流量为40~150sccm,使真空室内气压为0.3~0.8Pa;其中,设定峰值功率密度 $1\sim 2\text{kW}/\text{cm}^2$,频率为10~100Hz,脉冲长度为10~200 μs ;基体脉冲偏压为-150~-250V,脉冲频率与高功率脉冲磁控溅射电源同步,脉冲长度为10~200 μs ,镀层厚度为0.06~0.2 μm ;

步骤304、沉积多层膜Al/Al₂O₃:步骤3041、使用中频磁控溅射电源,开启Al靶,设定Ar气流量为60~200sccm,使真空室内气压为0.5~2Pa;其中,设定靶电流为3~8A,占空比为10~80%;基体脉冲偏压为-40~-150V,频率为10~100Hz;

步骤3042、关闭Al靶前挡板,溅射清洗阴极靶5~10min;打开挡板,持续溅射1~20min,Al镀层厚度为0.06~2 μm ;

步骤3043、在反馈控制系统中设定Al-396nm处谱线强度为5%~95%任意值;开启氧气通路,气体流量计根据实时的等离子体参数对通入量进行动态调节,直至谱线强度稳定在参数设定值;整个调整过程需要1~10min,氧气的通入量为0~20sccm;

步骤3044、固定Al谱线强度值不变,持续溅射2~80min,Al₂O₃镀层厚度为0.2~6 μm ,关闭氧气通路;重复步骤3042-3044,直至此循环过程达到2-10次。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述预处理:对磁体以及镀膜设备的真空室进行清洗,包括:

步骤101、磁体预处理:将钕铁硼磁体进行倒角处理,并放入振动式研磨机中,获取边角

圆弧不小于0.5mm的钕铁硼磁铁,随后进行喷砂以及酸碱性溶液的超声波清洗,采用空气泵吹干磁铁表面放入镀膜设备的真空室中;

步骤102、气路清洗:将真空室气压抽至 1.0×10^{-3} Pa以下,将氩气和氧气通入真空室,进行气路清洗;

步骤103、离子源轰击清洗:关闭阴极靶前挡板,开启离子源挡板,向真空室内通入高纯氩气,采用离子源气体辉光放电清洗15~60min;其中,设定电源功率为5~6kW,电流3~8A;设定Ar气流量为200~350sccm,使真空室内气压升至3~10Pa;基体脉冲偏压为-700~-1000V,频率为10~100Hz,关闭离子源挡板。

3. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述等离子体参数设定:采用高频磁控溅射技术清洗Ti靶,采用中频磁控溅射技术清洗Al靶,通过等离子体发射光谱反馈系统获取靶面等离子体的发射光谱,选取Al-396nm作为监测谱线,并设定所述Al-396nm的谱线强度,包括:

步骤201、Ti靶清洗:通入高纯氩气,设定Ar气流量为60~250sccm,使真空室内气压升至0.5~3Pa;使用高能脉冲磁控溅射电源,开启Ti靶,溅射清洗阴极靶材5~20min;其中,设定峰值功率密度 $1 \sim 2 \text{ kW/cm}^2$,频率为10~100Hz,脉冲长度为10~200 μs ;基体脉冲偏压为-600~-900V,频率为10~100Hz,关闭溅射电源;

步骤202、Al靶清洗:通入高纯氩气,设定Ar气流量为60~250sccm,使真空室内气压升至0.5~3Pa;使用中频磁控溅射电源,开启Al靶,溅射清洗阴极靶材15~40min;其中,设定靶电流为3~8A,占空比为10~80%;基体脉冲偏压为-600~-900V,频率为10~100Hz;

步骤203、谱线强度标定:开启等离子体发射光谱反馈控制系统,获取Al靶的靶面等离子体发射光谱,选取Al原子谱线396nm处;其中,设定Ar气流量为60~200sccm,使真空室内气压为0.5~2Pa;设定靶电流为3~8A,占空比为10~80%;基体脉冲偏压为-40~-150V,频率为10~100Hz;标定Al-396nm谱线强度为极大,关闭溅射电源,标定Al-396nm谱线强度为极小。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述方法还包括:

步骤400、冷却和出炉:镀膜完毕后,关闭靶电源,偏压电源以及反馈控制系统电源,关闭气路,将镀膜后的钕铁硼磁体随炉冷却30min,出炉。

一种钕铁硼磁体表面高耐蚀防护涂层的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及涂层制备技术领域,尤其涉及一种钕铁硼磁体表面高耐蚀防护涂层的制备方法。

背景技术

[0002] 钕铁硼(NdFeB)作为第三代稀土永磁体料,因其优异的磁性能和高性价比,被广泛应用于风力发电、新能源汽车及节能家电等朝阳产业。但是,由于烧结钕铁硼永磁体料是一种化学活性强的粉末冶金材料,其磁体表面容易被腐蚀氧化,严重阻碍了其在工业领域的大规模应用。目前,为了提高钕铁硼磁体的耐蚀性,最常采取的方法主要有合金化法和表面涂镀防护层法,但是,前者通常以牺牲磁体磁性能为代价,且效果不明显,因此,对永磁体料进行表面涂层处理成为当前NdFeB行业提高磁体耐蚀性能的主要手段。

[0003] 由于金属铝及其合金、化合物无磁性,不会影响材料的磁学性能,因此在NdFeB磁体的耐蚀防护涂层领域,镀铝、铝合金及其化合物的相关技术获得了广泛关注。其中,Al膜具有优良的延性且粘附性好,能承受较大的拉伸或冲击变形。但溅射沉积制备的Al膜存在孔洞、裂纹等微观缺陷,限制了其在高耐蚀防护领域的应用。 Al_2O_3 薄膜具有硬度高、耐磨损、耐腐蚀、高温稳定性好等优异的性能;但由于 Al_2O_3 属于本征脆性材料,极易发生脆性破损而失效。由此可见,Al膜与 Al_2O_3 膜存在着明显的性能互补性,交替沉积形成Al/ Al_2O_3 多层膜结构的耐蚀防护涂层,不仅具有高硬度,而且还能够改善韧性、提高耐摩擦性和耐腐蚀性,是耐磨和防腐领域中综合性能优异的理想结构材料。

[0004] 作为一种低成本、绿色无污染、适用于大面积规模化生产的物理气相沉积方法,磁控溅射技术被广泛应用于提高各类基材的表面防护性能。采用磁控溅射技术制备Al/ Al_2O_3 耐蚀防护涂层已经取得了较好进展,但尚未广泛应用于钕铁硼磁体表面高耐蚀防护涂层领域。究其原因,主要是因为 Al_2O_3 薄膜的制备仍旧存在以下几方面的问题和不足,具体为:1、反应溅射 Al_2O_3 薄膜存在典型的靶中毒现象,随着沉积时间的延长,逐渐加深的靶中毒状态将明显降低成膜粒子的能量,由此导致薄膜结构的疏松多孔,对耐蚀性能产生不利影响。2、反应溅射过程难以控制,为了保证氧化铝的化学计量比,沉积过程大都处于反应溅射的靶中毒模式下,沉积速率非常低,无法满足工业化需求。3、 Al_2O_3 薄膜属于本征脆性材料,热膨胀系数和结构的生长差异导致薄膜的应力不断增大,极易出现脆性破损或者脱落的现象,无法实现有利于提高耐蚀性的厚膜($>5\mu m$)制备。因此,探索快速制备高致密度与结合力,优异耐腐蚀性能的Al/ Al_2O_3 多层膜的方法,将是突破技术瓶颈,推动钕铁硼磁体表面高耐蚀Al/ Al_2O_3 防护涂层规模化应用的必经之路,具有十分重要的科学与工程意义。

发明内容

[0005] 本发明实施例提供了一种钕铁硼磁体表面高耐蚀防护涂层的制备方法,该方法所制备的涂层具有高的表面硬度、致密度与结合力,以及优异的耐腐蚀性能,用以满足钕铁硼磁体在多种恶劣环境中应用时对表面的防护需求。该方法包括:

[0006] 步骤100、预处理:对钕铁硼磁体以及镀膜设备的真空室进行清洗;

[0007] 步骤200:等离子体参数设定:采用高频磁控溅射技术清洗Ti靶,采用中频磁控溅射技术清洗Al靶,通过等离子体发射光谱反馈系统获取靶面等离子体的发射光谱,选取Al-396nm作为监测谱线,并设定Al-396nm的谱线强度;

[0008] 步骤300、复合耐蚀涂层制备:采用高频磁控溅射技术对所述Ti靶进行一次溅射,通过一次溅射向所述钕铁硼磁体施加负向的高偏压,进行离子对沉积表面的刻蚀,在一次溅射后向所述钕铁硼磁体加载正向脉冲偏压进行除气,然后采用高频磁控溅射技术对所述Ti靶进行二次溅射,得到Ti结合层,最后基于等离子体发射光谱,采用中频磁控溅射技术对所述Al靶进行溅射,同时向所述真空室通入氧气,交替沉积得到多层结构的氧化铝涂层。

[0009] 在一个可能的实施方式中,等离子体参数设定:采用高频磁控溅射技术清洗Ti靶,采用中频磁控溅射技术清洗Al靶,通过等离子体发射光谱反馈系统获取靶面等离子体的发射光谱,选取Al-396nm作为监测谱线,并设定Al-396nm的谱线强度,包括:

[0010] 步骤201、Ti靶清洗:通入高纯氩气,设定Ar气流量为60~250sccm,使真空室内气压升至0.5~3Pa;使用高能脉冲磁控溅射电源,开启Ti靶,溅射清洗阴极靶材5~20min;其中,设定峰值功率密度1~2kW/cm²,频率为10~100Hz,脉冲长度为10~200μs;基体脉冲偏压为-600~-900V,频率为10~100Hz,关闭溅射电源;

[0011] 步骤202、Al靶清洗:通入高纯氩气,设定Ar气流量为60~250sccm,使真空室内气压升至0.5~3Pa;使用中频磁控溅射电源,开启Al靶,溅射清洗阴极靶材15~40min;其中,设定靶电流为3~8A,占空比为10~80%;基体脉冲偏压为-600~-900V,频率为10~100Hz;

[0012] 步骤203、谱线强度标定:开启等离子体发射光谱反馈控制系统,获取Al靶的靶面等离子体发射光谱,选取Al原子谱线396nm处;其中,设定Ar气流量为60~200sccm,使真空室内气压为0.5~2Pa;设定靶电流为3~8A,占空比为10~80%;基体脉冲偏压为-40~-150V,频率为10~100Hz;标定Al-396nm谱线强度为极大;关闭溅射电源,标定Al-396nm谱线强度为极小。

[0013] 在一个可能的实施方式中,复合耐蚀涂层制备:采用高频磁控溅射技术对所述Ti靶进行一次溅射,通过一次溅射向所述钕铁硼磁体施加负向的高偏压,进行离子对沉积表面的刻蚀,在一次溅射后向所述钕铁硼磁体加载正向脉冲偏压进行除气,然后采用高频磁控溅射技术对所述Ti靶进行二次溅射,得到Ti结合层,最后基于等离子体发射光谱,采用中频磁控溅射技术对所述Al靶进行溅射,同时向所述真空室通入氧气,交替沉积得到多层结构的氧化铝涂层,包括:

[0014] 步骤301、刻蚀:开启Ti靶前挡板,使用高功率脉冲磁控溅射电源,开启Ti靶,持续溅射2~10min;其中,设定Ar气流量为40~150sccm,使真空室内气压为0.3~0.8Pa;设定峰值功率密度1~2kW/cm²,频率为10~100Hz,脉冲长度为10~200μs;基体脉冲偏压为-800~-1000V,脉冲频率与高功率脉冲磁控溅射电源同步,脉冲长度为10~200μs;

[0015] 步骤302、除气:关闭溅射电源,给基体加载正向脉冲偏压,电子轰击除气处理1~10min;重复301、302步骤,直至此循环过程达到2次至10次;其中,设定Ar气流量为40~150sccm,使真空室内气压为0.3~0.8Pa;正偏压设定为200~800V,脉冲频率为10~100Hz;

[0016] 步骤303、沉积结合层Ti:使用高功率脉冲磁控溅射电源,开启Ti靶,持续溅射1~8min;设定Ar气流量为40~150sccm,使真空室内气压为0.3~0.8Pa;其中,设定峰值功率密

度 $1\sim 2\text{kW}/\text{cm}^2$,频率为 $10\sim 100\text{Hz}$,脉冲长度为 $10\sim 200\mu\text{s}$;基体脉冲偏压为 $-150\sim -250\text{V}$,脉冲频率与高功率脉冲磁控溅射电源同步,脉冲长度为 $10\sim 200\mu\text{s}$ 。镀层厚度为 $0.06\sim 0.2\mu\text{m}$;

[0017] 步骤304、沉积多层膜 $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$;

[0018] 步骤3041、使用中频磁控溅射电源,开启 Al 靶。设定 Ar 气流量为 $60\sim 200\text{sccm}$,使真空室内气压为 $0.5\sim 2\text{Pa}$;

[0019] 其中,设定靶电流为 $3\sim 8\text{A}$,占空比为 $10\sim 80\%$;基体脉冲偏压为 $-40\sim -150\text{V}$,频率为 $10\sim 100\text{Hz}$;

[0020] 步骤3042、关闭 Al 靶前挡板,溅射清洗阴极靶 $5\sim 10\text{min}$;打开挡板,持续溅射 $1\sim 20\text{min}$, Al 镀层厚度为 $0.06\sim 2\mu\text{m}$;

[0021] 步骤3043、在反馈控制系统中设定 Al - 396nm 处谱线强度为 $5\%\sim 95\%$ 任意值;开启氧气通路,气体流量计根据实时的等离子体参数对通入量进行动态调节,直至谱线强度稳定在参数设定值;整个调整过程大致需要 $1\sim 10\text{min}$,氧气的通入量为 $0\sim 20\text{sccm}$;

[0022] 步骤3044、固定 Al 谱线强度值不变,持续溅射 $2\sim 80\text{min}$, Al_2O_3 镀层厚度为 $0.2\sim 6\mu\text{m}$,关闭氧气通路;

[0023] 重复步骤3042-3044,直至次循环过程达到2-10次。

[0024] 在一个可能的实施方式中,方法还包括:

[0025] 步骤400、冷却和出炉:镀膜完毕后,关闭靶电源,偏压电源以及反馈控制系统电源,关闭气路,将镀膜后的钕铁硼磁体随炉冷却 30min ,出炉。

[0026] 本发明实施例提供的一种钕铁硼磁体表面高耐蚀防护涂层的制备方法,具有以下优点,第一方面,基于溅射粒子特征峰监测的等离子体发射光谱反馈控制方法,消除了绝缘类薄膜反应溅射过程中的靶中毒现象,实现了 Al_2O_3 薄膜的快速、稳定、均一化生长。第二方面,在 NdFeB 磁材表面增加热膨胀系数居中的金属 Ti 结合层,达到了热匹配作用,对提高结合力有较大益处;同时 Ti 膜在镀 Al 膜过程中阻挡了磁材中 Fe 元素的向外扩散,有效的提高了磁材的耐腐蚀性能;第三方面,引入高能脉冲磁控溅射技术,通过溅射脉冲和正负基体偏压脉冲的匹配,获得具有高硬度(20GPa),低摩擦系数(0.2),良好的附着力(大于 50N)及优秀的耐腐蚀性能(中性盐雾实验超过 800h)的高耐蚀 $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 防护涂层。

附图说明

[0027] 此处的附图被并入说明书中并构成本说明书的一部分,示出了符合本发明的实施例,并与说明书一起用于解释本发明的原理。

[0028] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,对于本领域普通技术人员而言,在不付出创造性劳动性的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0029] 图1为本申请实施例提供的一种钕铁硼磁体表面高耐蚀防护涂层的制备方法的流程图;

[0030] 图2为等离子体发射光谱中 Al 含量设定值为 60% 时,氧化铝单层薄膜的截面形貌图;

[0031] 图3为本申请实施例2中 Al 含量设定值为 60% 时, $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 防护涂层的截面形貌图;

[0032] 图4为本申请实施例2中耐盐雾实验 800h 后,带有 $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 防护涂层的钕铁硼磁体

实物图。

具体实施方式

[0033] 为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例只是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动成果前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明的保护范围。

[0034] 需要说明,若本发明实施例中有涉及方向性指示(诸如上、下、左、右、前、后等),则该方向性指示仅用于解释在某一特定姿态下各部件之间的相对位置关系,运动情况等,如果该特定姿态发生改变时,则该方向性指示也相应地随之改变。

[0035] 本申请实施例针对晶态氧化铝薄膜现有制备技术中面临的沉积速率低,结构难控制以及涂层厚度受限等问题,提供了一种钕铁硼磁体表面制备高耐蚀Al/Al₂O₃防护涂层的方法。所获得的涂层具有高的表面硬度、致密度与结合力,以及优异的耐腐蚀性能,用以满足钕铁硼磁体在多种恶劣环境中应用时对表面的防护需求。

[0036] 图1为本申请实施例提供的一种钕铁硼磁体表面高耐蚀防护涂层的制备方法的流程图,如图1所示,本申请实施例提供了一种钕铁硼磁体表面高耐蚀防护涂层的制备方法,包括:

[0037] 步骤100、预处理:对钕铁硼磁体以及镀膜设备的真空室进行清洗,该步骤具体包括:

[0038] 步骤101、磁体预处理:将钕铁硼磁体进行倒角处理,并放入振动式研磨机中,获取边角圆弧不小于0.5mm的NdFeB磁铁,随后进行喷砂以及酸碱性溶液的超声波清洗,采用空气泵吹干磁铁表面放入镀膜设备的真空室中;

[0039] 步骤102、气路清洗:将真空室气压抽至 1.0×10^{-3} Pa以下,将氩气和氧气通入真空室,进行气路清洗;

[0040] 步骤103、离子源轰击清洗:关闭阴极靶前挡板,开启离子源挡板。向真空室内通入高纯氩气,采用离子源气体辉光放电清洗15~60min;其中,设定电源功率为5~6kW,电流3~8A;设定Ar气流量为200~350sccm,使真空室内气压升至3~10Pa;基体脉冲偏压为-700~-1000V,频率为10~100Hz,关闭离子源挡板。

[0041] 步骤200:等离子体参数设定:采用高频磁控溅射技术清洗Ti靶,采用中频磁控溅射技术清洗Al靶,通过等离子体发射光谱反馈系统获取靶面等离子体的发射光谱,选取Al-396nm作为监测谱线,并设定Al-396nm的谱线强度,该步骤具体包括:

[0042] 步骤201、Ti靶清洗:通入高纯氩气,设定Ar气流量为60~250sccm,使真空室内气压升至0.5~3Pa;使用高能脉冲磁控溅射电源,开启Ti靶,溅射清洗阴极靶材5~20min;

[0043] 其中,设定峰值功率密度 $1 \sim 2 \text{ kW/cm}^2$,频率为10~100Hz,脉冲长度为10~200 μs ;基体脉冲偏压为-600~-900V,频率为10~100Hz,关闭溅射电源;

[0044] 步骤202、Al靶清洗:通入高纯氩气,设定Ar气流量为60~250sccm,使真空室内气压升至0.5~3Pa;使用中频磁控溅射电源,开启Al靶,溅射清洗阴极靶材15~40min;

[0045] 其中,设定靶电流为3~8A,占空比为10~80%;基体脉冲偏压为-600~-900V,频

率为10~100Hz;

[0046] 步骤203、谱线强度标定:开启等离子体发射光谱反馈控制系统,获取Al靶的靶面等离子体发射光谱,选取Al原子谱线396nm处;

[0047] 其中,设定Ar气流量为60~200sccm,使真空室内气压为0.5~2Pa;设定靶电流为3~8A,占空比为10~80%;基体脉冲偏压为-40~-150V,频率为10~100Hz;标定Al-396nm谱线强度为极大;关闭溅射电源,标定Al-396nm谱线强度为极小。

[0048] 需要说明的是:本实施例引入等离子体发射光谱反馈控制系统,采用高能脉冲磁控溅射(HiPIMS)和中频脉冲(40kHz)磁控溅射相结合的方法,过程中辅以正偏压脉冲轰击基材。使用平面矩形的纯钛、纯铝靶(650×130mm,>99.99%);氩气和氧气作为工作气体,纯度均为99.999%。样品台可以进行公转和自转,并施加脉冲偏压。

[0049] 等离子体发射光谱反馈控制系统主要由等离子体全谱分析仪(OES)、反馈控制器和气体流量计组成。探测光纤插入溅射靶表面位置,可以实时获取靶面等离子体的发射光谱,波长范围200~1100nm。依据需要选取待监测粒子的典型特征谱线,并在实验条件下标定强度的极大(100%)和极小(0%)值,然后设定谱线的相对强度(0%~100%)进行薄膜的沉积,则控制器将以此特征峰强度作为标定对象反馈调节流量计的气体通入量,保证薄膜沉积过程中粒子含量的稳定性。

[0050] 步骤300、复合耐蚀涂层制备:采用高频磁控溅射技术对Ti靶进行一次溅射,通过一次溅射向钕铁硼磁体施加负向的高偏压,进行离子对沉积表面的刻蚀,在一次溅射后向钕铁硼磁体加载正向脉冲偏压进行除气,然后采用高频磁控溅射技术对Ti靶进行二次溅射,得到Ti结合层,最后基于等离子体发射光谱,采用中频磁控溅射技术对Al靶进行溅射,同时向真空室通入氧气,交替沉积得到多层结构的氧化铝涂层,该步骤具体包括:

[0051] 步骤301、刻蚀:开启Ti靶前挡板,使用高功率脉冲磁控溅射电源,开启Ti靶,持续溅射2~10min;

[0052] 其中,设定Ar气流量为40~150sccm,使真空室内气压为0.3~0.8Pa;设定峰值功率密度1~2kW/cm²,频率为10~100Hz,脉冲长度为10~200μs;基体脉冲偏压为-800~-1000V,脉冲频率与高功率脉冲磁控溅射电源同步,脉冲长度为10~200μs;

[0053] 步骤302、除气:关闭溅射电源,给基体加载正向脉冲偏压,电子轰击除气处理1~10min,重复301、302步骤,直至此循环过程达到2次至10次;

[0054] 其中,设定Ar气流量为40~150sccm,使真空室内气压为0.3~0.8Pa;正偏压设定为200~800V,脉冲频率为10~100Hz;

[0055] 步骤303、沉积结合层Ti:使用高功率脉冲磁控溅射电源,开启Ti靶,持续溅射1~8min;设定Ar气流量为40~150sccm,使真空室内气压为0.3~0.8Pa;

[0056] 其中,设定峰值功率密度1~2kW/cm²,频率为10~100Hz,脉冲长度为10~200μs;基体脉冲偏压为-150~-250V,脉冲频率与高功率脉冲磁控溅射电源同步,脉冲长度为10~200μs。镀层厚度为0.06~0.2μm;

[0057] 需要说明的是,在NdFeB磁材表面增加热膨胀系数居中的金属Ti结合层,达到了热匹配作用,对提高结合力有较大益处;同时Ti膜在镀Al膜过程中阻挡了磁材中Fe元素的向外扩散,有效的提高了磁材的耐腐蚀性能。

[0058] 步骤304、沉积多层膜Al/Al₂O₃:

[0059] 步骤3041、使用中频磁控溅射电源,开启Al靶。设定Ar气流量为60~200sccm,使真空室内气压为0.5~2Pa;

[0060] 其中,设定靶电流为3~8A,占空比为10~80%;基体脉冲偏压为-40~-150V,频率为10~100Hz;

[0061] 步骤3042、关闭Al靶前挡板,溅射清洗阴极靶5~10min;打开挡板,持续溅射1~20min,Al镀层厚度为0.06~2 μ m;

[0062] 步骤3043、在反馈控制系统中设定Al-396nm处谱线强度为5%~95%任意值;开启氧气通路,气体流量计根据实时的等离子体参数对通入量进行动态调节,直至谱线强度稳定在参数设定值;整个调整过程大致需要1~10min,氧气的通入量为0~20sccm;

[0063] 需要说明的是:在氧化铝薄膜的制备中,以阴极靶的溅射Al原子为监测对象,选取谱线396nm处,将未开启溅射电源时的谱线强度标定为极小(0%),开启电源但不通入氧气,溅射纯铝时的谱线强度标定为极大(100%),然后设定该区间的任意相对强度(如10%,20%,30%,40%……)进行薄膜的沉积。整个制备过程是一个对氧气通入量不断反馈调节的动态平衡,实现了成膜粒子成分的设计与控制。

[0064] 步骤3044、固定Al谱线强度值不变,持续溅射2~80min,Al₂O₃镀层厚度为0.2~6 μ m,关闭氧气通路;

[0065] 重复步骤3042-3044,直至此循环过程达到2-10次。

[0066] 可以理解的,本实施例基于等离子体特性参数的检测与反馈控制,交替沉积形成的Al/Al₂O₃多层膜结构,有效的减少了涂层的微缺陷,均匀致密的Al₂O₃层阻断了贯穿涂层的晶界,实现了钕铁硼(NdFeB)磁体耐腐蚀性能的显著提高;同时提高了Al涂层的表面硬度,可有效防止因表面划伤而导致的涂层失效。

[0067] 本实施例中的制备方法还包括:步骤400、冷却和出炉:镀膜完毕后,关闭靶电源,偏压电源以及反馈控制系统电源,关闭气路,将镀膜后的钕铁硼磁体随炉冷却30min,出炉。

[0068] 如图2所示,在等离子体发射光谱中Al含量设定值为60%时,氧化铝单层薄膜的截面形貌。可以看出,膜层结构均匀致密,晶粒细小,无明显缺陷;薄膜的沉积速率为110nm/min,较纯Al膜无明显的下降,实现了大面积氧化铝涂层的快速制备,极大的增加了应用于工业化生产的可能性。

[0069] 本实施例公开的制备方法,是基于对真空环境下成膜粒子含量的检测和反馈,提出等离子体发射光谱反馈控制方法,消除了制备过程中靶中毒引起的迟滞效应,将铝氧化合反应由靶面转移到基底,同时辅以高能脉冲磁控溅射等技术,通过对成膜粒子成分和能量的控制与优化,在室温条件下成功制备出钕铁硼磁体表面的高耐蚀Al/Al₂O₃防护涂层,为其工程化应用奠定了良好的基础,具有十分重要的产业化价值。所得的Al/Al₂O₃纳米多层膜,具有高硬度(20GPa),低摩擦系数(0.2),良好的附着力(大于50N)及优秀的耐腐蚀性能(中性盐雾实验超过800h)。

[0070] 实施例2

[0071] 本实施例为一种钕铁硼磁体表面高耐蚀防护涂层的制备方法,本实施例以Al-396nm处谱线强度为60%,制备钕铁硼磁体表面高耐蚀防护涂层,该方法包括以下步骤:

[0072] (一) 预处理:

[0073] (1) 磁体预处理:将进行倒角处理,并放入振动式研磨机中,获取边角圆弧不小于

0.5mm的NdFeB磁铁,随后进行喷砂以及酸碱性溶液的超声波清洗,采用空气泵吹干磁铁表面放入镀膜设备的真空室中;

[0074] 其中,本实施例中的钕铁硼磁体的尺寸为60*60*10mm。

[0075] (2) 气路清洗:将真空室气压抽至 1.0×10^{-3} Pa以下,将氩气和氧气通入真空室,进行气路清洗。

[0076] (3) 离子源轰击清洗:关闭阴极靶前挡板,开启离子源挡板。向真空室内通入高纯氩气,采用离子源气体辉光放电清洗30min;设定电源功率为5kW,电流4A;

[0077] 其中,设定Ar气流量为250sccm,使真空室内气压升至5Pa;基体脉冲偏压为-800V,频率为50Hz,关闭离子源挡板。

[0078] (二) 等离子体参数标定:

[0079] (1) Ti靶清洗:通入高纯氩气,设定Ar气流量为180sccm,使真空室内气压升至1.5Pa;使用高能脉冲磁控溅射电源,开启Ti靶,溅射清洗阴极靶材10min;

[0080] 其中,设定峰值功率密度 $1.5\text{kW}/\text{cm}^2$,频率为50Hz,脉冲长度为 $10\mu\text{s}$;基体脉冲偏压为-900V,频率为50Hz。关闭溅射电源。

[0081] (2) Al靶清洗:通入高纯氩气,设定Ar气流量为180sccm,使真空室内气压升至1.5Pa;使用中频磁控溅射电源,开启Al靶,溅射清洗阴极靶材15min;

[0082] 其中,设定靶电流为4A,占空比为80%;基体脉冲偏压为-900V,频率为50Hz。

[0083] (3) 谱线强度标定:开启等离子体发射光谱反馈控制系统,获取Al靶的靶面等离子体发射光谱,选取Al原子谱线396nm处;设定Ar气流量为80sccm,使真空室内气压为0.8Pa;

[0084] 其中,设定靶电流为4A,占空比为80%;基体脉冲偏压为-50V,频率为50Hz;标定Al-396nm谱线强度为极大(100%);关闭溅射电源,标定Al-396nm谱线强度为极小(0%)。

[0085] (三) 复合耐蚀涂层制备:

[0086] (1) 刻蚀:开启Ti靶前挡板,使用高功率脉冲磁控溅射电源,开启Ti靶,持续溅射2min;设定Ar气流量为60sccm,使真空室内气压为0.4Pa;

[0087] 其中,设定峰值功率密度 $1.5\text{kW}/\text{cm}^2$,频率为50Hz,脉冲长度为 $10\mu\text{s}$;基体脉冲偏压为-800V,脉冲频率与高功率脉冲磁控溅射电源同步,脉冲长度为 $10\mu\text{s}$ 。

[0088] (2) 除气:关闭溅射电源,给基体加载正向脉冲偏压,电子轰击除气处理2min;

[0089] 其中,设定Ar气流量为60sccm,使真空室内气压为0.4Pa;正偏压设定为400V,脉冲频率为50Hz。

[0090] 重复步骤1和步骤2,直至此循环过程达到3次。

[0091] (3) 沉积结合层Ti:使用高功率脉冲磁控溅射电源,开启Ti靶,持续溅射2min;设定Ar气流量为60sccm,使真空室内气压为0.4Pa;

[0092] 其中,设定峰值功率密度 $1.2\text{kW}/\text{cm}^2$,频率为50Hz,脉冲长度为 $10\mu\text{s}$;基体脉冲偏压为-200V,脉冲频率与高功率脉冲磁控溅射电源同步,脉冲长度为 $10\mu\text{s}$ 。镀层厚度为 $0.1\mu\text{m}$ 。

[0093] (4) 沉积多层膜Al/Al₂O₃:

[0094] a、使用中频磁控溅射电源,开启Al靶。设定Ar气流量为80sccm,使真空室内气压为0.8Pa;设定靶电流为4A,占空比为80%;基体脉冲偏压为-50V,频率为50Hz。

[0095] b、关闭Al靶前挡板,溅射清洗阴极靶5min;打开挡板,持续溅射5min,Al镀层厚度为 $0.5\mu\text{m}$ 。

[0096] c、依据研究和制备需要,在反馈控制系统中设定Al-396nm处谱线强度为60%;开启氧气通路,气体流量计根据实时的等离子体参数对通入量进行动态调节,直至谱线强度稳定在参数设定值;整个调整过程大致需要2min,氧气的通入量为0~20sccm。

[0097] d、固定Al谱线强度值不变,持续溅射3min,Al₂O₃镀层厚度为0.3μm。

[0098] 关闭氧气通路。

[0099] e、重复步骤b—步骤d,直至此循环过程达到5次。

[0100] 冷却和出炉:镀膜完毕后,关闭靶电源,偏压电源以及反馈控制系统电源,关闭气路,将镀膜后的钕铁硼磁体随炉冷却30min,出炉。

[0101] 图3是实施例2中Al含量设定值为60%时,Al/Al₂O₃防护涂层的截面形貌图。经上述工艺镀制的钕铁硼磁体,表面呈亮黑色,光滑平整。经中性盐雾实验800h后表面无明显变化如图4所示。

[0102] 实施例3

[0103] 本实施例为一种钕铁硼磁体表面高耐蚀防护涂层的制备方法,本实施例以Al-396nm处谱线强度为65%,制备钕铁硼磁体表面高耐蚀防护涂层,该方法包括以下步骤:

[0104] (一) 预处理

[0105] (1) 磁体预处理:将钕铁硼磁体(尺寸为30*10*5mm)进行倒角处理,并放入振动式研磨机中,获取边角圆弧不小于0.5mm的NdFeB磁铁,随后进行喷砂以及酸碱性溶液的超声波清洗,采用空气泵吹干磁铁表面放入镀膜设备的真空室中。

[0106] (2) 气路清洗:将真空室气压抽至 1.0×10^{-3} Pa以下,将氩气和氧气通入真空室,进行气路清洗。

[0107] (3) 离子源轰击清洗:关闭阴极靶前挡板,开启离子源挡板。向真空室内通入高纯氩气,采用离子源气体辉光放电清洗15min;

[0108] 其中,设定电源功率为5kW,电流5A;设定Ar气流量为300sccm,使真空室内气压升至6Pa;基体脉冲偏压为-700V,频率为50Hz。关闭离子源挡板。

[0109] (二) 等离子体参数标定

[0110] (1) Ti靶清洗:通入高纯氩气,设定Ar气流量为150sccm,使真空室内气压升至1.2Pa;使用高能脉冲磁控溅射电源,开启Ti靶,溅射清洗阴极靶材10min;

[0111] 其中,设定峰值功率密度 $1.5\text{kW}/\text{cm}^2$,频率为50Hz,脉冲长度为10μs;基体脉冲偏压为-700V,频率为50Hz。关闭溅射电源。

[0112] (2) Al靶清洗:通入高纯氩气,设定Ar气流量为150sccm,使真空室内气压升至1.2Pa;使用中频磁控溅射电源,开启Al靶,溅射清洗阴极靶材20min;

[0113] 其中,设定靶电流为5A,占空比为80%;基体脉冲偏压为-800V,频率为50Hz。

[0114] (3) 谱线强度标定:开启等离子体发射光谱反馈控制系统,获取Al靶的靶面等离子体发射光谱,选取Al原子谱线396nm处;设定Ar气流量为100sccm,使真空室内气压为1Pa;

[0115] 其中,设定靶电流为5A,占空比为80%;基体脉冲偏压为-70V,频率为50Hz;标定Al-396nm谱线强度为极大(100%);关闭溅射电源,标定Al-396nm谱线强度为极小(0%)。

[0116] (三) 复合耐蚀涂层制备

[0117] (1) 刻蚀:开启Ti靶前挡板,使用高功率脉冲磁控溅射电源,开启Ti靶,持续溅射3min;设定Ar气流量为80sccm,使真空室内气压为0.6Pa;

[0118] 其中,设定峰值功率密度 $1.5\text{kW}/\text{cm}^2$,频率为 50Hz ,脉冲长度为 $10\mu\text{s}$;基体脉冲偏压为 -800V ,脉冲频率与高功率脉冲磁控溅射电源同步,脉冲长度为 $10\mu\text{s}$ 。

[0119] (2) 除气:关闭溅射电源,给基体加载正向脉冲偏压,电子轰击除气处理 2min ;

[0120] 其中,设定Ar气流量为 80sccm ,使真空室内气压为 0.6Pa ;正偏压设定为 500V ,脉冲频率为 50Hz 。

[0121] 重复步骤1)和步骤2),直至此循环过程达到2次。

[0122] (3) 沉积结合层Ti:使用高功率脉冲磁控溅射电源,开启Ti靶,持续溅射 6min ;设定Ar气流量为 80sccm ,使真空室内气压为 0.6Pa ;

[0123] 其中,设定峰值功率密度 $1.5\text{kW}/\text{cm}^2$,频率为 50Hz ,脉冲长度为 $10\mu\text{s}$;基体脉冲偏压为 -200V ,脉冲频率与高功率脉冲磁控溅射电源同步,脉冲长度为 $10\mu\text{s}$ 。镀层厚度为 $0.15\mu\text{m}$ 。

[0124] (4) 沉积多层膜Al/Al₂O₃:

[0125] a、使用中频磁控溅射电源,开启Al靶;

[0126] 其中,设定Ar气流量为 100sccm ,使真空室内气压为 1Pa ;设定靶电流为 5A ,占空比为 80% ;基体脉冲偏压为 -70V ,频率为 50Hz 。

[0127] b、关闭Al靶前挡板,溅射清洗阴极靶 5min ;打开挡板,持续溅射 10min ,Al镀层厚度为 $1\mu\text{m}$ 。

[0128] c、依据研究和制备需要,在反馈控制系统中设定Al-396nm处谱线强度为 65% ;开启氧气通路,气体流量计根据实时的等离子体参数对通入量进行动态调节,直至谱线强度稳定在参数设定值;整个调整过程大致需要 1min ,氧气的通入量为 $0\sim 20\text{sccm}$ 。

[0129] d、固定Al谱线强度值不变,持续溅射 10min ,Al₂O₃镀层厚度为 $0.8\mu\text{m}$ 。

[0130] 关闭氧气通路。

[0131] e、重复步骤b—步骤d,直至此循环过程达到3次。

[0132] (四) 冷却和出炉

[0133] 镀膜完毕后,关闭靶电源,偏压电源以及反馈控制系统电源,关闭气路,将镀膜后的钕铁硼磁体随炉冷却 30min ,出炉。

[0134] 综上,本申请的一种钕铁硼磁体表面高耐蚀防护涂层的制备方法,解决现有制备技术中面临的沉积速率低,结构难控制以及涂层厚度受限等问题,保障了工业化生产过程中的工艺稳定性和可重复性。同时,超强的耐腐蚀特性可实现在高盐度气候中长期使用,尤其适用于海上风能电机中的钕铁硼永磁体材料,将会带来巨大的经济和社会效益。

[0135] 以上对发明的具体实施方式进行了详细说明,但是作为范例,本发明并不限制与以上描述的具体实施方式。对于本领域的技术人员而言,任何对该发明进行的同等修改或替代也都在本发明的范畴之中,因此,在不脱离本发明的精神和原则范围下所作的均等变换和修改、改进等,都应涵盖在本发明的范围内。

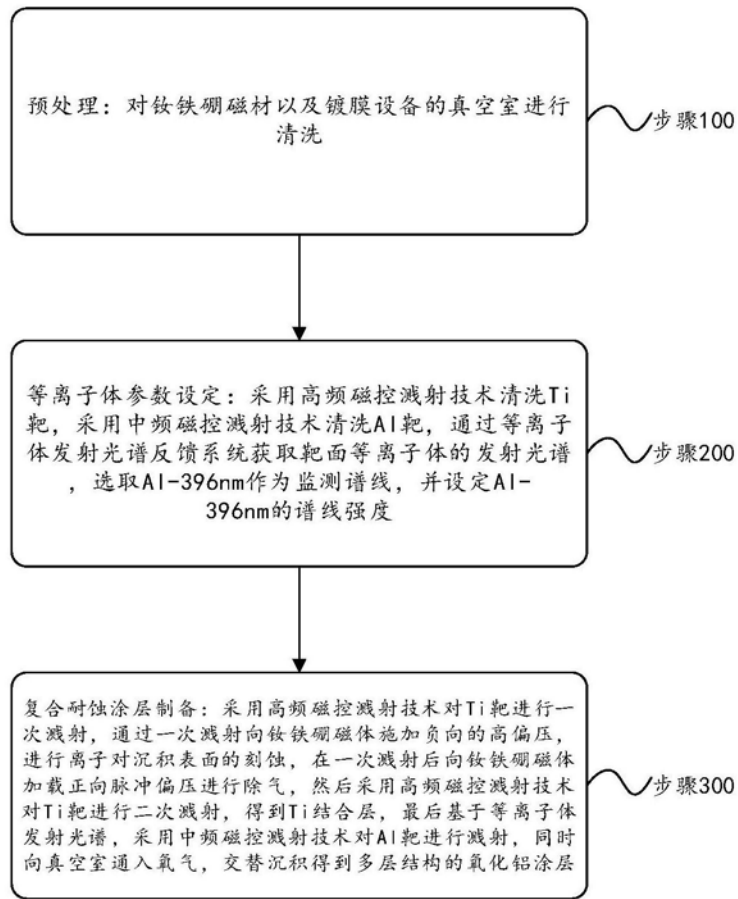


图1

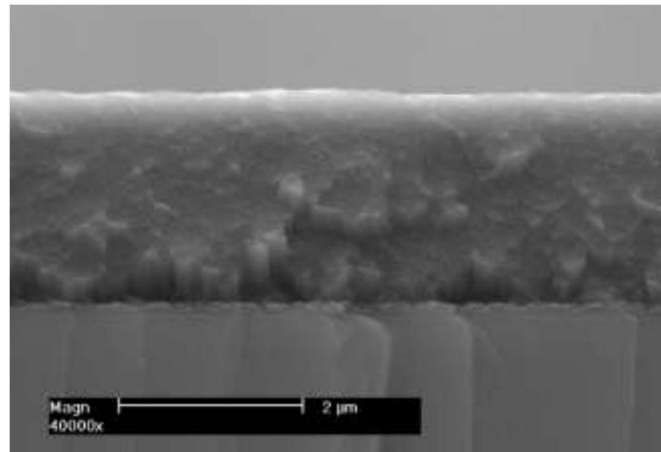


图2

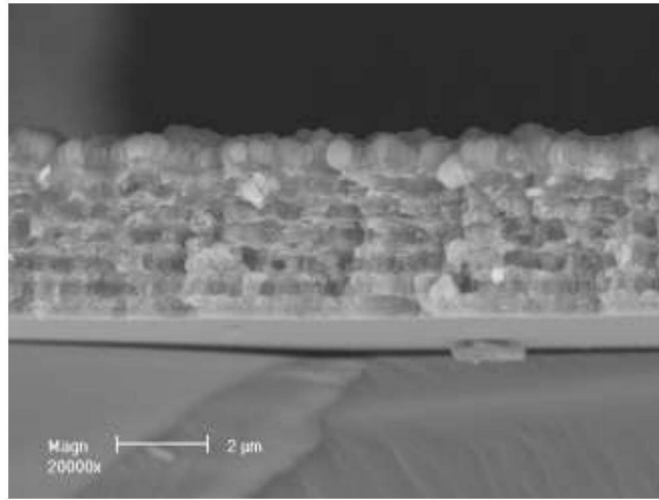


图3

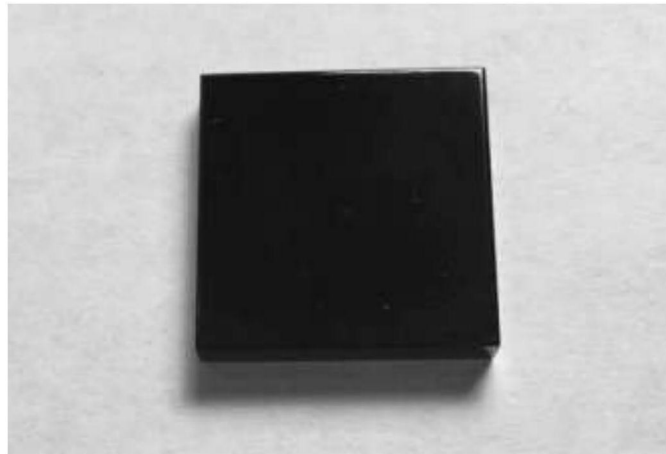


图4