



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109196136 B

(45) 授权公告日 2021.06.08

(21) 申请号 201780026396.9

(22) 申请日 2017.04.07

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109196136 A

(43) 申请公布日 2019.01.11

(30) 优先权数据
102016003998.1 2016.04.07 DE

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2018.10.29

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2017/000437 2017.04.07

(87) PCT国际申请的公布数据
W02017/174197 EN 2017.10.12

(73) 专利权人 欧瑞康表面处理解决方案股份公
司普费菲孔

地址 瑞士普费菲孔市库尔街120号

(72) 发明人 J·卡纳 N·贝加诺维奇
尤尔根·拉姆 贝诺·维德里希

(74) 专利代理机构 北京海虹嘉诚知识产权代理
有限公司 11129

代理人 何志欣

(51) Int.Cl.
G23C 14/00 (2006.01)
G23C 14/06 (2006.01)
G23C 28/04 (2006.01)
G23C 30/00 (2006.01)

审查员 刘健

权利要求书1页 说明书3页 附图4页

(54) 发明名称

通过使用氮化钼基涂层减轻磨损和/或摩擦

(57) 摘要

本发明涉及一种构件,其包括涂覆有含MoxCryN层的涂层的表面,其中x和y在只考虑钼和铬时分别对应于钼含量和铬含量的按原子百分比计的系数,因此x+y被认为是100原子%。

1. 一种构件,包括涂覆有含 MoxCryN 单层的涂层的表面,其中,在只考虑钼和铬时, x 和 y 分别对应于按原子百分比计的钼含量和铬含量的系数并且因此 $x+y=100$ 原子%,其中,所述构件的被涂覆的表面具有等于或小于65HRC的硬度,其中, MoxCryN 中的铬含量沿 MoxCryN 层的厚度改变。

2. 根据权利要求1所述的构件,其特征是, $5\text{原子}\% \leq y \leq 50\text{原子}\%$ 。

3. 根据权利要求1所述的构件,其特征是, $20\text{原子}\% \leq y \leq 40\text{原子}\%$ 。

4. 根据权利要求1至3之一所述的构件,其特征是,该涂层含有沉积在所述构件的表面和所述 MoxCryN 层之间的 CrN 层。

5. 根据权利要求1所述的构件,其特征是,该构件是汽车构件或精密零部件。

6. 根据权利要求1所述的构件,其特征是,所述 MoxCryN 层的涂层厚度为2微米。

7. 一种制造根据权利要求1-6之一所述的构件的方法,其中,该 MoxCryN 层通过反应性物理气相沉积工艺来沉积。

8. 根据权利要求7所述的方法,其特征是,所述反应性物理气相沉积工艺是反应性电弧物理气相沉积工艺,其中,在该 MoxCryN 的沉积过程中,至少一个含有钼和铬的靶或者至少一个含有钼的靶和至少一个含有铬的靶利用电弧物理气相沉积技术在含有作为反应气体的氮气的气氛中被气化。

9. 根据权利要求7或8所述的方法,其特征是,所述构件的待涂覆表面在沉积 MoxCryN 之前未进行改性。

10. 根据权利要求7所述的方法,其特征是,所述构件表面未进行氮化。

11. 根据权利要求10所述的方法,其特征是,所述涂覆过程在 200°C 进行。

通过使用氮化钼基涂层减轻磨损和/或摩擦

[0001] 本发明涉及用于获得在构件表面上的磨损减轻或摩擦减轻的涂层。这样的构件例如可以被用在汽车领域或精密零部件(即高度设计的零部件)领域。就此而言,所述构件例如可以是活塞销、凸轮随动件或活塞环或喷嘴针阀。

[0002] 钼涂层或含钼涂层的使用是众所周知的。氮化钼被用作构件表面上的磨损减轻涂层尤其是众所周知的。

[0003] 但是,在构件基材表面与氮化钼涂层之间的界面的行为目前仍然不能令人满意并且在使用这种涂覆构件时不足以满足当今的工业要求。

[0004] 当待涂覆基材材料不够硬时尤其看到了这一点,这就此意味着基材材料所具有的硬度例如在50-65HRC之间,绝没有高出65HRC。

[0005] 图1示出了在洛氏压痕HRC之后的涂覆表面的照片,在这里,基材的硬度在50至65HRC之间,并且基材被涂覆氮化钼(MoN)。可以在HRC洛氏压痕周围清楚看到MoN涂层的环形断裂。

[0006] 所看到的环形断裂的产生可能是因为MoN涂层的硬度和杨氏模量与基材材料的硬度和杨氏模量之间的巨大差异。可想到的是,因为实际上该氮化钼涂层中的硬度和杨氏模量相比于基材高了许多,故基材可能在压印载荷施加期间显著变形,而MoN涂层尚未怎么变形,因此MoN涂层开裂。

[0007] 因此缘故,当可变载荷(断续载荷)被施加在构件的涂覆基材上时,这可能尤其是一个严重问题。

[0008] 基本上,此问题可以通过使用硬度较高的基材例如由硬质合金制造的基材来避免。但是,被用在许多汽车应用中的构件是由洛氏硬度小于65HRC的材料制造的。

[0009] 本发明的目的是改性氮化钼涂层和/或待涂覆基材表面,以便在该基材显示出65HRC或以下的硬度且涂覆基材承受载荷或尤其是断续载荷时改善基材表面和MoN涂层之间的接触。

[0010] 尤其是,本发明的解决方案想要做到,在基材硬度小于或等于65HRC的情况下,HRC洛氏试验的进行在洛氏压印期间在涂覆有MoN基涂层的基材中不产生环形断裂线。

[0011] 本发明的目的通过提供一种根据权利要求1的具有涂覆表面的构件来实现。在权利要求2-6中描述了这种构件的优选实施例。

[0012] 这种根据本发明的具有涂覆表面的构件可以通过使用根据权利要求7的方法来制造。权利要求8描述了一种优选方法。

[0013] 根据第一可能解决方案,待涂覆上MoN涂层的构件表面通过使其接受渗氮工艺被事先改性,以便在沉积MoN涂层之前增大基材表面的硬度。随后该MoN涂层被施加至如上所述事先被渗氮硬化的构件表面。MoN涂层可以例如通过采用反应性物理气相沉积工艺来沉积。优选地,反应性电弧物理气相沉积工艺被用来在硬化构件表面上沉积MoN涂层。所采用的方法的一个特殊优点是基材渗氮工艺和该涂覆工艺在一台设备中完成。这保证了渗氮层与涂层之间良好附着,而没有形成白层。可以沉积MoN涂层,其显示出六方相或立方相或六方相与立方相的混合型。

[0014] 图2示出了根据上述第一可能解决方案所涂覆的且随后根据标准的HRC洛氏试验所测试的表面的照片。在此照片中能清楚看到：未观察到围绕洛氏压痕的环形断裂线。

[0015] 根据第二可能解决方案，待涂覆构件表面被涂覆以改性MoN涂层。在此情况下，不需要在先改性待涂覆构件表面。根据第二可能解决方案的改性的MoN涂层显示出复层结构，其包含交替沉积的MoN层和氮化铬(CrN)层。通过使用第二可能解决方案，在复层涂层的厚度约为4到5微米时，尤其观察到了很好的结果，即不具有环形断裂线或其它粘附破坏的洛氏压痕。在此情况下也可沉积该MoN层，其显示出六方相或立方相或六方相与立方相的混合型。但对某具体应用来说较小的涂层厚度可能是适用的，因为在真实应用中的载荷可能不像在HRC洛氏试验中那样高。在此情况下例如2微米的厚度可能就足够了。

[0016] MoN层和CrN层例如可以通过使用反应性物理气相沉积工艺来沉积。最好采用反应性电弧物理气相沉积工艺来沉积所述MoN层和CrN层。

[0017] 根据本发明的一个优选实施例，待涂覆的构件表面被涂覆改性MoN涂层，其中，MoN涂层通过添加铬被改性。在此情况下也不需要先在改性待涂覆的构件表面。根据本发明的这个实施例的改性MoN涂层是含铬的MoN涂层，其显示出单层结构并具有由式子 $MoxCryN$ 表达的化学成分，其中， x 和 y 在只考虑Mo和Cr时(因此 $x+y$ 被认为将是100原子%)分别对应于按原子百分比计的钼含量和铬含量的系数。优选的是 $5 \leq y \leq 50$ 。更优选的是 $20 \leq y \leq 40$ 。 $MoxCryN$ 中的铬含量可以沿 $MoxCryN$ 层的厚度改变。

[0018] 因为如在第一可能解决方案中描述的那样要涂覆上MoN涂层的构件表面必须先被渗氮并且标准渗氮工艺在450°C温度或以上进行，故只能通过这种方式处理能耐受这样温度的材料制造的构件。就此而言，第二可能解决方案(MoN/CrN复层)和本发明的上述优选实施例($MoxCryN$)包含以下优点，涂覆过程可以在200°C温度进行且不需要渗氮步骤，因此可以处理对温度敏感的材料制造的构件例如像活塞销。

[0019] 因为如在第二可能解决方案中所述的那样包含MoN层和CrN层的复层涂层中的单独层的厚度可能在很大程度上依赖几何形状(即待处理构件表面的形状和尺寸)以及待涂覆构件表面在涂覆过程中相对于涂覆源的位置。因此，如果待处理构件具有复杂的几何形状，则制造这种复层结构可能是复杂的。就此而言，本发明的优选实施例包含以下优点，只须沉积一个单层。另外，此优选实施例包含以下优点，出乎意料地利用 $MoxCryN$ 层的较小涂覆厚度、即已利用约2微米厚度就可得到在HRC洛氏试验之后的处理表面的极好结果和照片。HRC洛氏试验表明在2微米涂层厚度下没有环形断裂线，也未显示粘附破坏的任何迹象，而在采用MoN/CrN复层情况下约4微米的厚度是必要的。

[0020] 但是，如已经上述的那样，在真实的汽车应用中，2微米厚的MoN/CrN复层方案也可能将会起效。

[0021] 已经看到，在某些情况下，通过提供由CrN制造的粘附层获得了在本发明上下文中的进一步改善的接触。该粘附层根据第一可能解决方案例如在沉积MoN涂层前被沉积，或者根据第二可能解决方案在沉积改性MoN涂层之前被沉积，或者根据上述的本发明优选实施例在沉积 $MoxCryN$ 单层之前分别被沉积。最好设有如下的CrN粘附层，其所具有的层厚度为至少30纳米。CrN粘附层的厚度最好在0.05微米至1微米之间。

[0022] 例子

[0023] 例1

[0024] 由涂覆前硬度为64HRC的1.2842 19MnCrV8制造的具有钢表面的合格参考样品(以下称为QRS)试件和活塞销被涂覆如下涂层,该涂层包含由CrN构成且作为粘附改善层被沉积的第一层,根据本发明的MoxCryN单层被沉积到该CrN层上。CrN层通过利用电弧物理气相沉积技术在含氮气氛中气化两个铬靶被沉积。MoxCryN层也通过反应性电弧物理气相沉积工艺被沉积。为了沉积MoxCryN层,两个含有钼的靶和两个含有铬的靶通过使用电弧物理气相沉积技术在含氮气氛中被气化。MoxCryN层的期望元素组成通过改变在用作阴极的靶处的电弧电流而被调整。MoxCryN层的元素组成通过EDX被测量,并且确定了y约为34原子%。CrN层和MoxCryN层的厚度也被分别测量且确定了CrN层的厚度为0.4微米,MoxCryN层的厚度为2微米。在涂覆前未进行渗氮处理。

[0025] 抱有将根据本发明的涂覆表面与并非根据本发明的涂覆表面相比较的目的,QRS和活塞销被涂覆MoN涂层(包含薄的CrN粘附层),但未在先进行渗氮处理。

[0026] 随后对所有的涂覆表面进行相应的洛氏试验。

[0027] 在洛氏压痕之后的测试表面的照片如图3所示。左侧的图3a和图3b分别示出QRS涂覆表面(在上)和活塞销涂覆表面(在下),它们仅被涂覆MoN涂层。右侧的图3c和图3d分别示出QRS涂覆表面(在上)和活塞销涂覆表面(在下),它们根据本发明的上述例子被涂覆。

[0028] 在根据本发明所涂覆的表面上既未观察到环形断裂线,也未观察到粘附破坏的迹象。

[0029] 例2

[0030] 喷嘴针阀被涂覆以下涂层,其含有由CrN构成的且作为粘附改善层被沉积的第一层,而根据本发明的MoxCryN单层被沉积到该CrN层上。与例1所述的相同的方法在此例子中被用来沉积该涂层。只是在铬靶处的电弧电流在沉积MoxCryN单层过程中被调整至高了20安培,以便相比于例1获得更高的铬含量。CrN层和MoxCryN层的厚度被测量,并且分别确定了CrN层的厚度为0.7微米,MoxCryN层的厚度为2.3微米。

[0031] 随后对喷嘴针阀的涂覆表面进行相应的HRC洛氏试验。

[0032] 在洛氏压痕之后的测试表面的照片如图4所示。既未看到环形断裂线,也未看到粘附破坏的迹象。

[0033] 尤其是 $20 \leq y \leq 40$ 时,观察到了很好的结果。

[0034] 根据本发明所涂覆的构件可以利用任何物理气相沉积技术来制造。例如,MoxCryN层可以通过反应性物理气相沉积工艺被沉积。反应性物理气相沉积工艺可以是反应性电弧物理气相沉积工艺,其中在沉积MoxCryN的过程中,“至少一个含有钼和铬的靶”或者“至少一个含有钼的靶和至少一个含有铬的靶”是通过使用电弧物理气相沉积技术在含有作为反应气体的氮气的气氛中被气化的。

[0035] 但是,用于制造根据本发明的涂覆构件的方法不受本说明书的限制。

[0036] 根据本发明被涂覆的构件表面尤其关于耐磨性和减小摩擦还显示出极好的摩擦学性能。

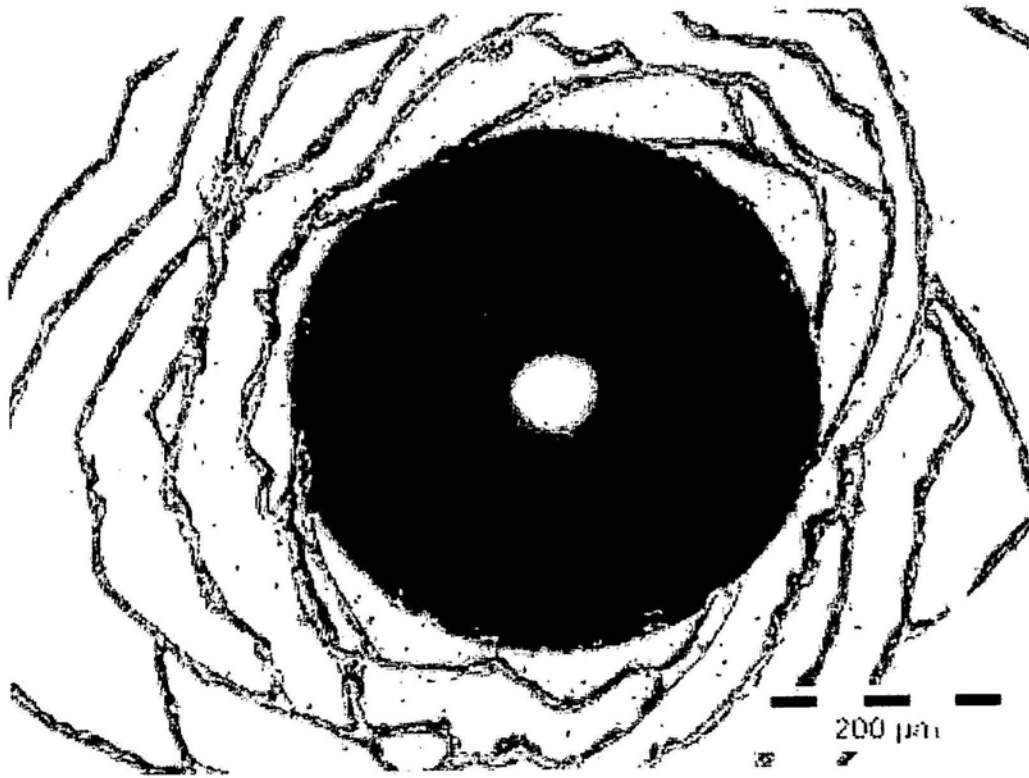


图1

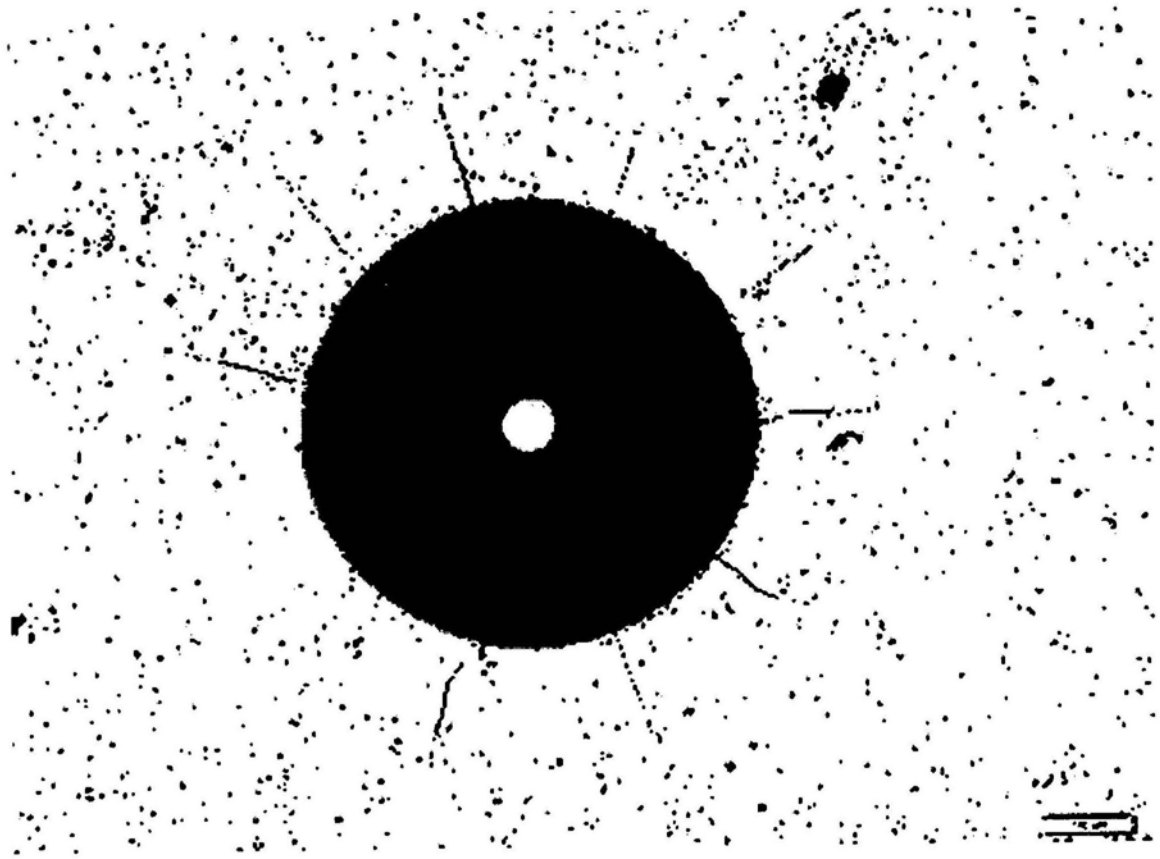


图2

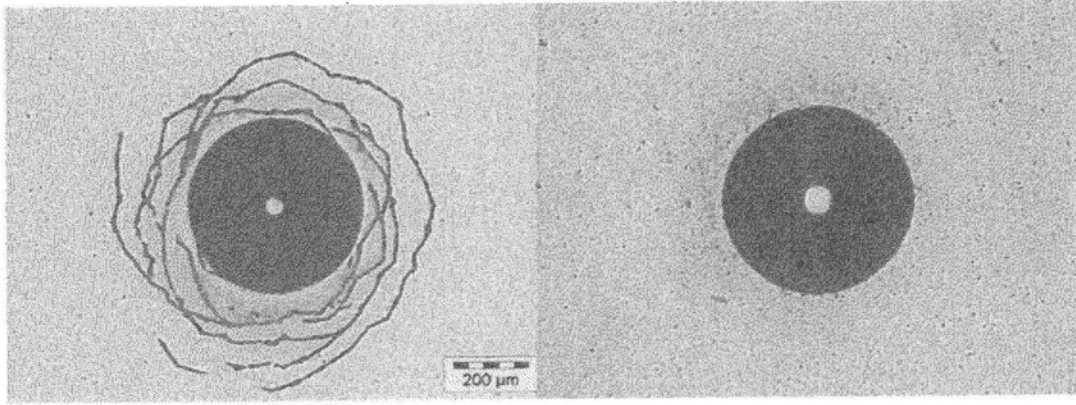


图3a

图3c

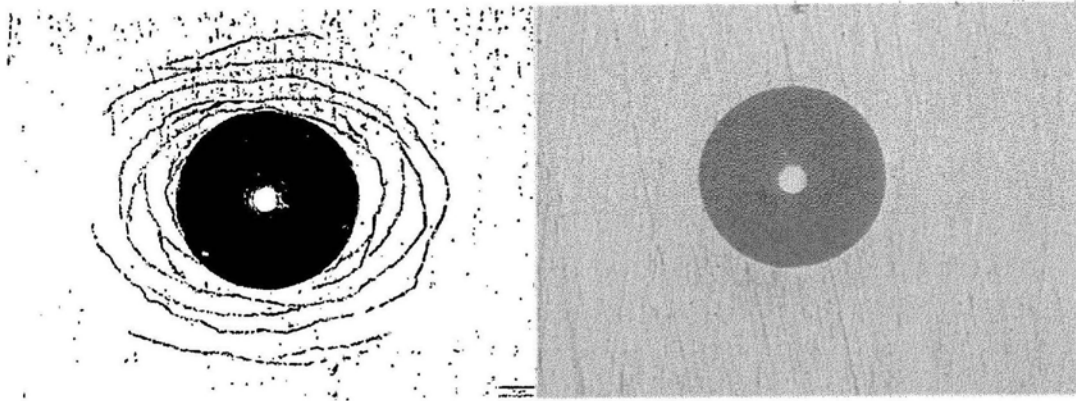


图3b

图3d

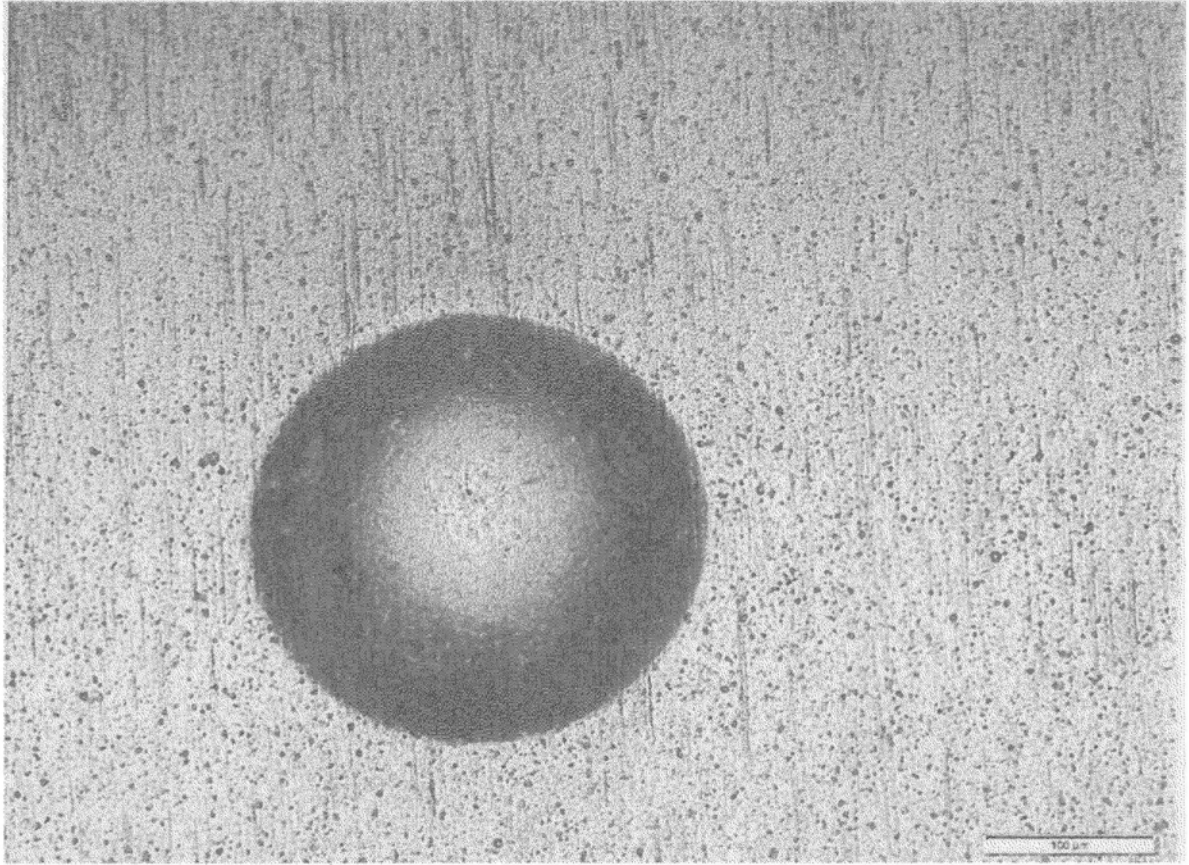


图4