



(10) 授权公告号 CN 109641804 B

(45) 授权公告日 2022.09.13

(21) 申请号 201780050634.X

(22) 申请日 2017.06.16

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 109641804 A

(43) 申请公布日 2019.04.16

(30) 优先权数据

16185920.2 2016.08.26 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2019.02.19

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2017/064750 2017.06.16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02018/036681 FR 2018.03.01

(73) 专利权人 斯沃奇集团研究和开发有限公司

地址 瑞士马林

(72) 发明人 C·福雷 L·屈尔绍

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

专利代理师 黄丽娜 吴鹏

(51) Int.Cl.

C04B 35/48 (2006.01)

C04B 41/45 (2006.01)

G04B 37/22 (2006.01)

G04B 45/00 (2006.01)

审查员 吴倩

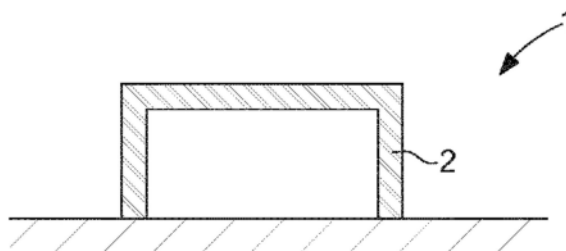
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

用于获得基于碳氮共渗的氧化锆的制品的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种用于获得成品或半成品的氧化锆基制品的方法，制品的表面具有金属外观和非零的导电性，其特征在于，其包括以下步骤：- 提供被预成型为其成品或半成品形式的至少一个由氧化锆制成的制品；- 将所述制品放置在基于氢、碳和氮的气体混合物在其中被加热的腔室中；- 使用电流通过其中的由难熔金属制成的电阻元件或使用等离子体加热所述制品和所述气体混合物直至获得基于氢、碳和氮的气体的分子的分解和所述制品的温度的升高；- 以及将所述制品维持在由此创造的反应气氛中以具有碳原子和氮原子至所述制品的外表面中的扩散。取决于在该过程中注入到腔室中的气体混合物中的碳和氮的相对浓度，所述处理导致在从铂金色到黄金色的范围内且经过青铜色和玫瑰金色的部件的表面的颜色。



1. 用于获得成品或半成品的氧化锆基制品的方法,所述制品具有金属外观和非零的表面导电性,所述方法包括以下步骤:

- 将被预成型为其成品或半成品形式的至少一个氧化锆制品放置在容纳有气体混合物的第一腔室中,该气体混合物包含第一浓度的第一气体化合物和第二浓度的第二气体化合物,其中,所述第一气体化合物基于氢和碳,所述第二气体化合物基于氢和氮;

- 加热所述气体混合物直至所述第一气体化合物和所述第二气体化合物的分子分解以获得包含碳原子和氮原子的反应气氛;以及

- 将所述至少一个氧化锆制品保留在所述反应气氛中,以获得碳原子和氮原子在所述至少一个氧化锆制品的外表面中的扩散,从而在所述外表面处形成化学计量的碳氮化物:

$\text{ZrC}_x\text{-N}_y$;

- 其中,在加热所述气体混合物之前,将所述至少一个氧化锆制品放置在注入有氢气的第二腔室中,并且加热所述氢气以获得所述至少一个氧化锆制品中的氧化锆的氧的朝向所述外表面的扩散和所述氧的释放。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中,加热所述气体混合物进一步包括使所述至少一个氧化锆制品中的所述氧化锆的氧朝向所述外表面扩散和使所述氧释放。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述至少一个氧化锆制品的外表面上的被转变成化学计量的碳氮化物: $\text{ZrC}_x\text{-N}_y$ 的层的厚度介于10纳米与1000纳米之间。

4. 根据权利要求3所述的方法,其中,所述厚度介于20纳米与200纳米之间。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述第二浓度大于所述第一浓度。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述第一浓度介于5 sccm与100 sccm之间。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述第二浓度介于250 sccm与5000 sccm之间。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述第一气体化合物是 CH_4 。

9. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述第二气体化合物是 NH_3 。

10. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述气体混合物的加热通过电阻元件提供。

11. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述气体混合物的加热通过等离子体提供,所述等离子体的生成通过放电、射频波和/或微波实现。

12. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述第一腔室和所述第二腔室不同。

13. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述第一腔室和所述第二腔室相同。

用于获得基于碳氮共渗的氧化锆的制品的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种氧化锆基制品,尤其涉及一种烧结制品,并且特别是涉及这样一种制品,即其化学结构在其厚度的一部分上发生转变以给予该制品具有金属外观和非零的导电性的外表面。本发明还涉及这样的制品作为制品如腕表、珠宝或用于奢侈品行业的可使用此类型产品以尤其来制造手表表壳或手镯的结构元件的任何其它制品的外部元件的用途。

背景技术

[0002] 在所有已知材料中,金属因某些非常有利的特性而被非常广泛地应用,这些非常有利的特性为:高机械阻力、高韧性、导电性等。此外,在用于装饰性应用后,其它的特色光泽是非常需求的。然而,金属的硬度低于陶瓷的硬度,这可能会在许多常见应用条件下,例如在这些材料被用于制造钟表外部元件如手表表壳或表带时导致明显磨损和腐蚀。

[0003] 存在用于成型和抛光陶瓷以获得硬度以及耐磨性和耐腐蚀性比金属的明显更高的外部元件的已知方法。

[0004] 存在一种用于改性这种类型的氧化锆基陶瓷(ZrO_2)部件以为其提供金属特性的已知方法,金属特性包括:接近铂金的灰色和闪耀度/光辉和非零的表面导电性,同时维持比金属更高的硬度和耐磨性及耐腐蚀性。这种方法使得能够获得具有部分地还原的 ZrO_2 芯部和金属外观的成品或半成品氧化锆制品。该方法包括以下步骤:

[0005] -取被预成型为其成品或半成品形式的至少一个氧化锆制品;

[0006] -将所述制品放置在腔室中,在该腔室中,由氢、惰性气体和碳示踪物的混合物形成等离子体;以及

[0007] -将所述制品维持在该等离子体附近约15-240分钟的时间,在这些条件下设定的制品的平均温度在约600-1300℃之间,以使碳原子在所述制品中分散/扩散。

[0008] 这样的方法因此使得能够制得这样的氧化锆部件,即该氧化锆部件具有拥有金属外观和特性的碳化锆(ZrC)外层(即闪耀的且导电的表面),同时保留其相比于金属部件而言有利的特性。

[0009] 因此,与用于通过PVD或CVD或其它沉积方法获得具有金属外观的薄装饰性膜的沉积方法相对,有利的是,由这种渗碳法制得的具有金属外观的外层与该部件的芯部一体化,导致该层的完美结合/附着而不存在脱层/层离的风险。

[0010] 最后,这种方法使得能够获得这样的成品或半成品部件,即该部件在表面上具有碳化锆 ZrC 的有利特性,而无需制造实心的 ZrC 部件,制造实心的 ZrC 部件将需要高温烧结方法,可能地在压力下进行。此外, ZrC 的密度比 ZrO_2 大超过10%,从而通过上述方法渗碳的 ZrO_2 部件比由实心 ZrC 制成的相同几何结构的部件更轻。最后,由于 ZrC (典型地25GPa)比 ZrO_2 (典型地13GPa)更硬,所以 ZrC 部件在烧结后将比由 ZrO_2 制得的相同部件更难以机加工和抛光。上述方法通过使得 ZrC 部分的表面的转变延迟到 ZrO_2 部分的机加工和抛光完成之后进行而克服了上述问题。

[0011] 这种方法可适于获得氮化锆层,该氮化锆层也具有金属外观、非零的导电性和完美的附着性/结合性,但其颜色是黄色的,接近于黄金。为了获得这种氮化锆层,由氢、惰性气体和氮示踪物的混合物获得等离子体。

[0012] 然而,注意到,用于这种渗碳/渗氮法的可能的色谱是非常有限的。的确,渗碳使得能够获得典型的铂金色的金属效果而渗氮提供典型的黄金色的金属效果。然而,需要提高制品如手机或手表或珠宝的个性化/定制化水平,并且这种定制化涉及可获得的颜色的增多。

发明内容

[0013] 本发明的目的是通过提供以下方法来克服现有技术的缺陷,该方法用于获得氧化锆制品,该氧化锆制品允许在其表面厚度上形成锆碳氮化物的层,所述锆碳氮化物的层具有与由等离子体方法获得的层相同的美学的、电的以及机械的和耐化学的特性,但取决于扩散在氧化锆中的碳C和氮N的相对化学计量(或浓度),具有从针对单纯渗碳的铂金色到针对单纯渗氮的黄金色的光谱范围,并且包括青铜色和玫瑰金色,而所述相对化学计量又取决于腔室气氛中的相对的碳和氮的浓度。

[0014] 为此目的,本发明涉及一种用于获得成品或半成品的氧化锆基制品的方法,该制品具有金属外观和非零的表面导电性,其特征在于,该方法包括以下步骤:

[0015] -取被预成型为其成品或半成品形式的至少一个氧化锆制品;

[0016] -将所述制品放置在注入了气体混合物的腔室中,该气体混合物至少包含第一浓度的第一基于氢和碳的气体化合物和第二浓度的第二基于氢和氮的气体化合物;以及

[0017] -加热所述气体混合物直至所述第一和第二化合物的分子分解/离解并将所述制品保留在包含已加热的气体的腔室的内部以便也加热该制品并获得碳原子和氮原子在所述制品的外表面中的分散/扩散。

[0018] 根据本发明的方法有利地使得能够提供用于为陶瓷元件着色的另一种颜色选择,并且这种颜色可根据第一化合物和第二化合物在气体混合物中的浓度来调节。

[0019] 在第一有利实施例中,气体混合物被加热,并且其分子通过由难熔/耐火金属制成的至少一个电阻元件分解/离解,所述电阻元件通电流并被放置在腔室内部以便以均匀的方式加热气体混合物和待被处理的制品。

[0020] 在第二有利的实施例中,气体混合物被加热,且其分子通过等离子体离解/分解,所述等离子体在腔室中产生以便以均匀的方式加热气体混合物和待被处理的制品。

附图说明

[0021] 在仅通过非限定性示例给出并通过附图示出的本发明的至少一个实施例的下述详细说明中,根据本发明的装置的目的、优点和特征将变得更加清楚,其中:

[0022] -图1示意性地示出了根据本发明的制品;

[0023] -图2示意性地示出了用于执行根据本发明的方法的腔室。

具体实施方式

[0024] 以图1为例,提供一种由氧化锆制品1形成的起始物体,其具有四方晶体构型/结构

(氧化锆, ZrO_2), 例如, 其是白色的并且由常规陶瓷制品制造技术例如烧结制成。

[0025] 该制品可以是成品, 该成品具有其将被使用的最终形状, 例如呈大致平行六面体形状的、已被镜面抛光并打算形成手表的外部元件例如表带链节的部件。当然, 如果需要, 该制品可以是半成品, 可随后在该半成品上执行机加工操作以使该制品适于其最终应用。制品1可以是手表或珠宝或与奢侈品行业相关的可使用该类型外部元件的任何制品的部件。

[0026] 该制品然后被引入到如图2所示的腔室10中, 在该腔室内部该制品将被处理。将被施加的该处理是同时进行的渗碳和渗氮处理, 也称为碳氮共渗/碳氮化(carbonitriding)。该方法的基本特征在于, 其涉及在制品的约10-1000纳米的小厚度的表面上的转变, 其中, 在图1所示的外部区域2中的氧化锆(ZrO_2)被转变成具有金属外观的碳氮化锆/锆-碳氮化物 ZrC_xN_y 。因此, 存在氧化锆结构向对应于锆碳氮化物的结构的新的晶体结构的表面改性而不是存在易于从制品的表面脱掉或分离的增加的涂层, 尤其是当该增加的涂层经受高磨损条件时更易从制品的表面脱掉或分离。更特别地, 表面层的具有锆-碳氮化物结构的外部区域从该表面延伸至介于20纳米至200纳米的深度。

[0027] 为了执行碳氮共渗处理, 腔室10必须包含含氢、碳和氮的气体填充的气氛A, 并且必须设置加热机构20, 这些加热机构使得能够启动/激活所述处理。

[0028] 根据本发明, 该腔室包含气体混合物, 该气体混合物至少包含第一化合物和第二化合物。所述第一化合物是以第一浓度C1存在于所述腔室中的 CH_4 类型的基于氢和碳的气体。第二化合物是以第二浓度C2存在于所述腔室中的 NH_3 类型的基于氢和氮的气体。

[0029] 腔室内部的温度升高允许发生对氧化锆制品的处理。事实上, 这种腔室内气氛中的温度升高导致致使氢H, 碳C和氮N原子游离的气体离解/分解并导致氧化锆部件的温度的升高。在热和氢气氛的组合作用下, 包含在氧化锆中的氧的一部分朝向表面扩散并从氧化锆被释放。

[0030] 由于其一部分氧朝其表面的扩散而导致的这种部分的氧化锆还原伴随着碳原子和氮原子从表面朝向制品芯部的扩散。事实上, 在热的作用下, 从腔室的气体混合物分解出的碳原子和氮原子将在部分还原的氧化锆中扩散。碳原子和氮原子的这种扩散导致与所述部分还原的氧化锆重新结合的这些原子的表面层的外观以产生锆碳氮化物层。

[0031] 根据本发明的制品的特征, 该表面层包括位于部分还原的氧化锆芯部与经渗碳和渗氮处理(碳氮共渗的)的外部区域之间的过渡区域。事实上, 假如气氛的气体混合物包含第一基于碳的化合物和第二基于氮的化合物, 则该制品被同时渗碳和渗氮并且过渡区域同时包含锆碳氧化物和锆氮氧化物。因此, 应注意, 该表面层的化学组成根据从外部元件的表面测得的深度变化并且从表面处的化学计量的锆-碳氮化物(ZrC_xN_y)连续变化至包含锆的碳氧化物和氮氧化物的过渡区域, 并且然后最终变化至亚化学计量的氧化锆(部分还原的氧化锆)部件的芯部。

[0032] 根据本发明的另一优选特征, 过渡区域中的锆的碳氧化物和氮氧化物的碳-氮含量随深度降低, 而它们的氧含量随深度增加。因此, 该过渡区域包含呈 $ZrO_zC_x - ZrO_zN_y$ 型化合物形式的锆碳氧化物/氮氧化物(其碳/氮含量朝向制品的芯部逐渐降低, 而氧的存在量逐渐增加), 以逐渐到达制品的芯部, 该芯部基本上由部分还原的 ZrO_{2-x} 氧化锆形成。当然, 应当理解, 这些不同区域间的过渡逐步地发生。

[0033] 自然,该制品的渗碳/渗氮程度将取决于被注入到该腔室中的气体混合物中的第一化合物和第二化合物的浓度。实际上,二者的浓度不一定相同,从而,取决于气体混合物中的第一化合物的浓度与第二化合物的浓度的比率,该制品的渗碳程度将大于渗氮程度或者该制品的渗氮程度将大于渗碳程度。渗碳和渗氮的这种混合允许所述制品具有由该混合导致的介于得自渗碳的铂金色与得自渗氮的黄金色之间的不平常的外部颜色。获得的色谱因此将介于从铂金色到黄金色的范围内并且包括青铜色和玫瑰金色。因此,最终颜色取决于第一和第二化合物的初始浓度,从而基于碳的化合物的浓度C1相比于基于氮的化合物的浓度C2越高,则部件的最终颜色就越趋向于青铜色或铂金色。相反,基于氮的化合物的浓度C2相比于基于碳的化合物的浓度C1越高,则部件的最终颜色就越趋向于玫瑰金色或黄金色。优选地,浓度C1介于5sccm(标准立方厘米每分钟)与100sccm之间,而浓度C2介于250sccm与5000sccm之间。

[0034] 通过这种方法获得的制品获得了一些新颖的特性,尤其是非零的表面导电性,接近于青铜色或玫瑰金色的颜色和金属光泽,同时维持陶瓷的特性,尤其是它们的非常高的硬度、耐磨损性和耐腐蚀性。

[0035] 在第一实施例中,用于激活该处理的加热机构包括由难熔/耐火金属制成的至少一个电阻元件。这样的电阻元件使用通过其的电流来因焦耳效应而产生热。加热机构20因此可包括布置在所述腔室内部用于以均匀方式加热所述气体和待处理的部件的单个电阻元件21,或可包括布置成确保热的均匀分布的多个独立的电阻元件,如分别在图3和4中所示的那样。

[0036] 在第二实施例中,加热机构是等离子体。这样的等离子体由基于氢、碳和氮的气体混合物以及在合适情况下的惰性气体的离子化/电离获得。这种等离子体例如借助放电而获得。显然,根据本发明的方法的变型,用于产生等离子体的其它机构也是可以想到的。例如,等离子体可通过射频波(RF)或通过微波获得。

[0037] 取决于用于获得等离子体的方法,使用氩作为惰性气体是有利的。显然,可以想到使用其它惰性气体,如氦。

[0038] 在一个变型中,可提供准备的氧化锆还原步骤。该还原步骤在渗碳氮步骤之前执行并包括将所述制品放置在氢气/二氢(dihydrogène, H₂)被注入其中的腔室中。腔室中的气氛被加热以使得该制品呈现温度升高,从而导致氧化锆中含有的氧的向表面的扩散以及释放。

[0039] 该还原步骤可以在专门的腔室中执行或在与渗碳氮操作相同的腔室中执行。在该种情况下,该腔室包括用于改变所述腔室内部的气氛的性质的机构。

[0040] 应当清楚,可针对本发明的上述各种实施例做出对于本领域技术人员而言显而易见的各种不同的改变/变型和/或改进和/或组合,而不背离由所附权利要求所限定的本发明的范围。

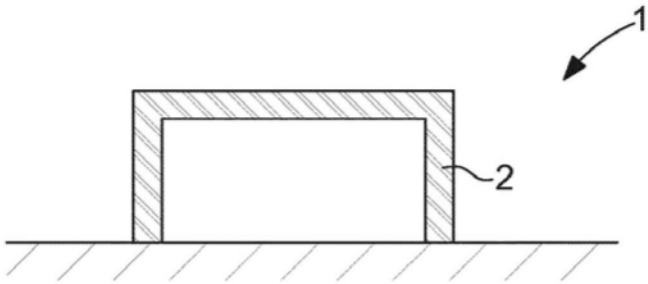


图1

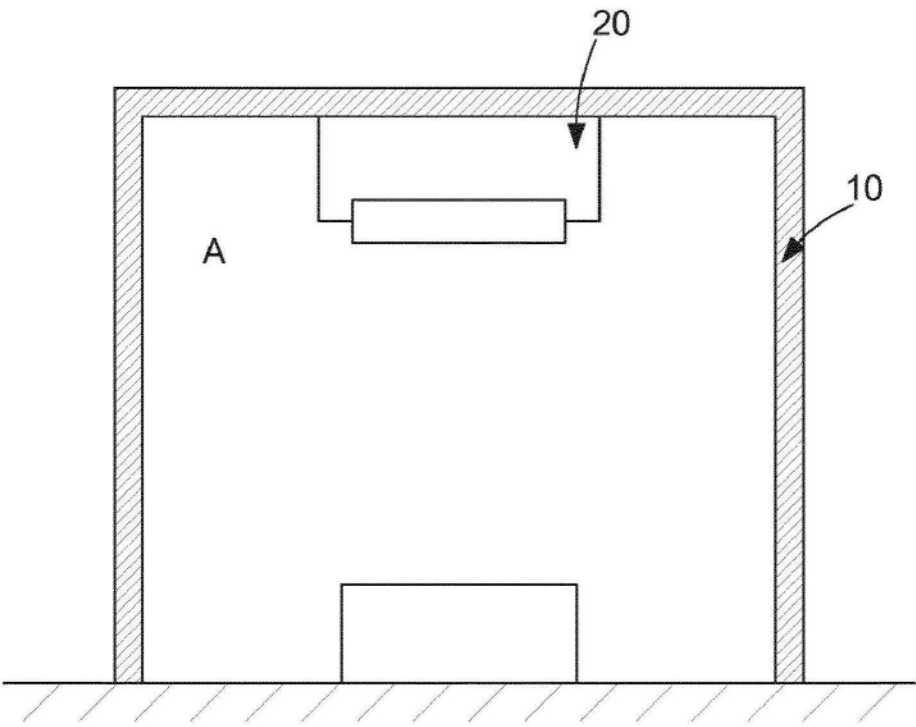


图2