



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103270188 B

(45) 授权公告日 2016.03.16

(21) 申请号 201180063789.X

(22) 申请日 2011.10.06

(30) 优先权数据
102010053751.9 2010.12.08 DE
61/407656 2010.10.28 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2013.06.27

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2011/004990 2011.10.06

(87) PCT国际申请的公布数据
W02012/055485 DE 2012.05.03

(73) 专利权人 欧瑞康表面解决方案股份公司, 特吕巴赫
地址 瑞士特吕巴赫

(72) 发明人 J. 拉姆 B. 维德里希 K. 格伦茨
F. 赛贝特

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001
代理人 石克虎 林森

G23C 14/08(2006.01)
G23C 14/32(2006.01)
G23C 14/34(2006.01)
G23C 30/00(2006.01)
G23C 14/54(2006.01)

(56) 对比文件
US 2009/0256215 A1, 2009.10.15,
US 2009/0256215 A1, 2009.10.15,
CN 1780798 A, 2006.05.31,
CN 2007/0003693 A1, 2007.01.04,
Tomasz Suszko et al.. The role of
surface oxidation in friction processes on
molybdenum nitride thin films. 《Surface &
Coatings Technology》. 2005, 第 194 卷第 319 -
324 页.

审查员 钱国庆

(51) Int. Cl.
G23C 14/00(2006.01)
G23C 14/02(2006.01)
G23C 14/06(2006.01)

权利要求书2页 说明书11页 附图5页

(54) 发明名称
一氧化钼层及其借助 PVD 的制备

(57) 摘要

本发明涉及包含至少一个具有氧化钼的含钼层的涂层, 其中该氧化钼基本上是一氧化钼。本发明也涉及制备本发明的涂层的 PVD 方法, 其中借助电弧蒸发来制备含有一氧化钼的层。本发明也涉及具有上述涂层的构件。



1. 具有涂层的组件或工具,该涂层包含至少一个具有氧化钼的含钼层,其特征在于,该氧化钼是一氧化钼,和该涂层包含至少一个氮化钼层。

2. 根据权利要求 1 的组件或工具,其特征在于,该涂层包含至少一个包含一氧化钼的氧化钼层,和该一氧化钼层的 XRD 光谱不具有 MoO_2 峰或 MoO_3 峰。

3. 根据上述权利要求之一的组件或工具,其特征在于,所述涂层包含至少一个包含钼氮键和氧化钼键的 Mo-N-O 层,其中所述钼原子最多与一个氧原子形成化合物。

4. 根据权利要求 3 的组件或工具,其特征在于,所述 Mo-N-O 层位于氮化钼层和一氧化钼层之间。

5. 根据权利要求 3 的组件或工具,其特征在于,在所述 Mo-N-O 层中的原子浓度比例通过下式描述:

$$\text{Mo}_z (\text{N}_d \text{O}_e)$$

其中

e:为在所述 Mo-N-O 层中的氧原子浓度

d:为在所述 Mo-N-O 层中的氮原子浓度

z:为在所述 Mo-N-O 层中的钼原子浓度,并且 $z \geq d + e$ 。

6. 根据权利要求 3 的组件或工具,其特征在于,所述 Mo-N-O 层是梯度层,其中所述 Mo-N-O 层的氮浓度从基材附近的界面向表面附近的界面降低而其中的氧浓度增加。

7. 根据权利要求 3 的组件或工具,其特征在于,所述 Mo-N-O 层是梯度层,其中所述 Mo-N-O 层的氧浓度从基材附近的界面向表面附近的界面降低而其中的氮浓度增加。

8. 根据权利要求 3 的组件或工具,其特征在于,所述涂层包含至少一种根据权利要求 6 定义的涂层和包含至少一种根据权利要求 7 定义的涂层。

9. 根据权利要求 1 的组件或工具,其特征在于,所述涂层具有含 MoO_3 的覆盖层。

10. 根据权利要求 1 的组件或工具,其特征在于,在基体和含 Mo 层之间沉积至少一个粘附层和 / 或至少一个功能层。

11. 根据权利要求 1 的组件或工具,其特征在于,至少一个含钼层具有非常好的机械稳定性和含有 $(\text{Mo}_{1-x}, \text{Me}_x) \text{A}_a \text{B}_b \text{C}_c$, 其中 $0 \leq x \leq 0.99$, 和

Me 是选自 W、Ti、Al、Cr、Si、Zr、Ta、Nb、Ag、Cu 和 V 的金属,或者其中两种或多种金属的组合,和

A:为氮(N),其中 $0.5 \leq a \leq 1$

B:为碳(C),其中 $0 \leq b \leq 0.5$

C:为氧(O),其中 $0 \leq c \leq 0.5$

和其中 a、b 和 c 表示所述元素 N、C 和 O 之间的原子%,其中 $a+b+c=1$, 和不设置附加的其它元素,并且 $x \geq c$ 。

12. 根据权利要求 1 的组件或工具,其特征在于,至少一个含钼层具有非常好的润滑物特性和滑移特性,并且含有 $(\text{Mo}_{1-y}, \text{Me}_y) \text{A}_u \text{B}_v \text{C}_w$, 其中 $0 \leq y \leq 0.99$, 和

Me 是选自 W、Ti、Al、Cr、Si、Zr、Ta、Nb、Ag、Cu 和 V 的金属,或者其中两种或多种金属的组合,和

A:为氮,其中 $0 \leq u \leq 0.5$

B:为碳,其中 $0 \leq v \leq 0.5$

C:为氧,其中 $0.5 \leq w \leq 1$

和其中 u 、 v 和 w 表示所述元素 N、C 和 O 之间的原子%,其中 $u+v+w=1$,和不设置附加的其它元素,并且 $y \geq w$ 。

13. 根据权利要求 1 的组件或工具,其特征在于,所述涂层包含至少一个根据权利要求 11 的第一涂层和一个根据权利要求 12 的第二涂层。

14. 根据权利要求 1 或 2 的组件或工具,其特征在于,所述涂层包含至少一个包含钼氮键和氧化钼键的 Mo-N-O 层,其中所述钼原子最多与一个氧原子形成化合物并且在所述涂层中含有一氧化钼。

15. 根据权利要求 11 的组件或工具,其特征在于, $0 \leq x \leq 0.5$ 。

16. 根据权利要求 1 的组件或工具,其特征在于,至少一个含钼层具有非常好的机械稳定性和含有 $(\text{Mo}_{1-x}, \text{Me}_x) \text{A}_a\text{B}_b\text{C}_c$,其中 $0 \leq x \leq 0.99$,和

Me 是选自 W、Ti、Al、Cr、Si、Zr、Ta、Nb、Ag、Cu 和 V 的金属,或者其中两种或多种金属的组合,和

A:为氮(N),其中 $0.5 \leq a \leq 1$

B:为碳(C),其中 $0 \leq b \leq 0.5$

C:为氧(O),其中 $0 \leq c \leq 0.5$

和其中 a 、 b 和 c 表示所述元素 N、C 和 O 之间的原子%,其中 $a+b+c=1$,和设置附加的其它元素,并且 $x \geq c$ 。

17. 根据权利要求 12 的组件或工具,其特征在于, $0 \leq y \leq 0.5$ 。

18. 根据权利要求 1 的组件或工具,其特征在于,至少一个含钼层具有非常好的润滑物特性和滑移特性,并且含有 $(\text{Mo}_{1-y}, \text{Me}_y) \text{A}_u\text{B}_v\text{C}_w$,其中 $0 \leq y \leq 0.99$,和

Me 是选自 W、Ti、Al、Cr、Si、Zr、Ta、Nb、Ag、Cu 和 V 的金属,或者其中两种或多种金属的组合,和

A:为氮,其中 $0 \leq u \leq 0.5$

B:为碳,其中 $0 \leq v \leq 0.5$

C:为氧,其中 $0.5 \leq w \leq 1$

和其中 u 、 v 和 w 表示所述元素 N、C 和 O 之间的原子%,其中 $u+v+w=1$,和设置附加的其它元素,并且 $y \geq w$ 。

19. 制备根据上述权利要求之一的组件或工具的 PVD 方法或者 PVD/CVD 组合方法,其特征在于,将含有一氧化钼的层中的一氧化钼借助电弧蒸发而沉积。

20. 制备根据上述权利要求之一的组件或工具的 PVD 方法,其特征在于,借助电弧蒸发从至少一个含钼的靶在反应性氛围中制备所述含钼层。

21. 根据权利要求 1-18 之一的工具在制备金属或金属合金构件方面的应用,其特征在于,通过所述涂层减少或者完全避免了加工过的金属或者金属合金在所述工具涂覆过的表面上的粘结。

一氧化钼层及其借助 PVD 的制备

[0001] 本发明涉及应该具有好的滑移特性或者在摩擦体系中使用的组件和工具的涂覆,在这些组件和工具中通常必须使用用于减少摩擦的润滑物。

[0002] 此外,本发明涉及组件或者工具的涂层,在这些组件或者工具中存在当与相对物体或者与待加工的材料接触时产生粘结(Aufschmierung)的危险。这些组件例如有活塞环、活塞表面、喷嘴、滑动轴承、在发动机领域的密封圈和一般性的滑动元件和传输元件。同样,这些工具例如有成型工具,例如用于铝加工或塑料加工的冲压工具,和切削刀具,例如用于切削铝、钢和各种金属合金的钻头、铣刀和转向切片,以及一般性的成型和切割工具。

现有技术

[0003] 由于其特别是与氧和氮的化合物的被证明是好的特性,钼是用来制备各种复合材料非常令人感兴趣的元素,例如其可以用作耐磨层或者固体润滑物。

[0004] 例如已知,三氧化钼(MoO_3)的存在可以有利地起到中间物质,即在摩擦体系中设置在两个相互摩擦物体之间的材料(这样的中间物质通常设计为润滑剂)的作用,因为其产生通过减少磨损来降低摩擦负荷的作用(例如参见 DE102006036101 A1)。

[0005] 但是,迄今在经济的范畴制备氧化钼层仍然是困难的。特别是借助薄层技术制备氧化钼防磨层。

[0006] 在 DE 102006036101 A1 中报道了例如特别是用于阀门元件的涂覆方法,其实现了长久施加基于钼的固体润滑物。为此,在电弧焊接过程中将钼颗粒嵌入焊缝中。DE 102006036101 A1 的作者推测,在作为阀门元件使用时通过再氧化作用而形成了三氧化钼(MoO_3),其中甚至更改善了润滑特性。

[0007] 在 US20090256215 中,从几种用于制备薄的氧化钼层(MoO_x)的方法中报道了用于制备气体传感器,特别是基于一氧化碳(CO)的防火报警器的层。根据所述的方法,首先将物品按照目的进行屏蔽,并用 45 到 150Å 厚的 Mo 层借助电子束方法进行涂覆。然后将涂覆有 Mo 的物品在空气氛围或者调控的氛围中退火多日,以便实现 MoO_x 的增长。当退火(annealing)是在 O_2 氛围中在 1.2-1.6atm 的压力下和在 175-225°C 的温度下进行 2-6 小时,其作者报道了在它们所想要的氧化钼相(一氧化碳选择性的相 $\beta\text{-MoO}_3$) 增长时特别的优点。作者还提到,为了同样的目的,之前通过溶胶-凝胶和 RF 磁控溅射过程制备了薄的厚度为 200-400nm 的三氧化钼层(MoO_3)。

[0008] 在 Surface and Coatings Technology 163-164 (2003)413-421 中报道了 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$ 层,其是通过使用 Cr_2O_3 和 MoO_3 的粉末混合物借助热喷射而制备的。据文章的作者,这样的层相比于类似制备的但没有 MoO_3 的 Cr_2O_3 层展现出改善的摩擦减少。

[0009] 与氧化钼层相反,更好地研究了作为防磨层的氮化钼层的制备和应用。

[0010] 在 Journal of Materials Science Letters 5 (1986) 255-256 中,其作者报道了例如借助等离子体热喷射而制备氮化钼层。其作者还评论到,所研究的制备方法产生少量的作为副产物的二氧化钼(MoO_2)。但是,必须考虑到, MoO_2 具有四角形或者单斜晶的结构,并且相应地是强腐蚀性的和因此不适宜于用来减少摩擦(参见例如 Surface and

Coatings Technology 163-164 (2003) 413-421)。

[0011] 另外已知的例如在 Surface and Coating Technology 167 (2003) 77-82) 中提到的制备氮化钼层的涂覆技术：

[0012] - 离子束辅助方法

[0013] - 物理蒸汽沉积方法或者 PVD 方法, 如溅射蒸发和电弧蒸发(Funkenverdampfen)

[0014] - 在已经用钼涂覆过的表面中的氮离子移植。

[0015] 在上述出版物中也引用了各种关于氮化钼层的扩散阻隔特性、超导特性、催化和摩擦学特性的研究工作。由此可以得出结论, 取决于所实现的结构, 氮化钼可以具有一定的物理特性、化学特性和电特性, 从而氮化钼在各种应用中可能是很合适的。

[0016] 在 Surface and Coating Technology 167 (2003) 77-82 中研究了在借助电弧蒸发而制备的 Mo-N 层中的相组成。其中发现, 通过变化氮气压、基材偏压和基材温度可以有针对性地调整在借助电弧蒸发而制备的 Mo-N 层体系中的相。

[0017] 在 DE19944977 B4 中描述了在燃料喷射系统中通过润滑的接触增加低合金钢的边界润滑的方法。该方法包括下列步骤: 制备低合金钢基材, 然后在低合金钢基材上形成金属氮化物涂层或类金刚石的碳涂层, 特别是在低温下通过物理蒸汽沉积方法或 PVD 方法。作者还描述了, 这些燃料体系组分的涂层以如下方式起作用, 即改善某些具有低润滑能力的燃料的润滑能力, 并因此可以减少或最小化具有低润滑能力的燃料组合对辅助润滑剂的需要。在上述方法的范围, 其作者提到了在其它氮化物中氮化钼是适用于涂层的氮化物。

[0018] 在 Surface and Coatings Technology 174-175 (2003) 713-719 中报道了, 当在摩擦学应用中使用 PVD 制备的氮化钼层并由此由于摩擦使其存在于氧化性条件下和高温下时, 所述氮化钼层发生氧化作用。其作者还证明了, 当氮化钼层发生氧化作用时, 氧化的层表面的特性开始成为摩擦和磨损的主要机理。

[0019] 如在 DE29620687 U1 中公开的, 通过涂覆氮化钼也可以具有好的滑移特性。在该文献中描述了由钢制成的外科工具的涂层的制备方法。为了制备涂层, 将该外科工具放入氮气氛围中。在氮气氛围中产生电弧, 为此使用由含有氮化物形成物的合金形成的电极。电极在电弧中蒸发。蒸发的金属原子沉积在钢上, 其中它们与氮相结合。用于电极的合金有利地优选含有钛和 / 或铬以及铝。有利地使用钛和 / 或铬和 / 或任选钼作为金属氮化物形成物。为此, 可以有利地添加或多或少大量的铝。其作者报道了, 如此制备的涂层具有下列有利的特性：

[0020] - 极其光滑的表面和由此对于切割工具特别好的滑移特性

[0021] - 高硬度和由此具有抗机械损害能力

[0022] - 通过金属和氮在蒸发时扩散入钢表面而在涂层和钢之间形成好的结合。根据作者, 铝非常好地与氮反应, 从而使氮原子也扩散入钢表面, 并在涂层和钢表面之间形成好的结合, 这由此增强了钢表面的额外硬度。

[0023] - 高的耐腐蚀性, 根据作者这特别是在层中钛和铬起到的作用。

[0024] 在 SU1832751 A1 中公开了, 当出现氮化钼 (Mo-N) 层与基材的层粘附不充分时, 可以进行相应的基材预处理来改善层粘附。

[0025] 在 JP2006255708 中, Ishikawa 报道了耐磨蚀涂层, 其主要包含下列组分：

[0026] - 至少 15 原子 % 的硅 (金属组分的)

- [0027] -5-85 原子 % 的钼(金属组分的)
- [0028] - 至少 10 原子 % 的氮(非金属组分的)
- [0029] -0.1-10 原子 % 的氧(非金属组分的)
- [0030] 另外已知含钼的,特别是含 MoN 和氧化钼的涂层的下列应用和制备方法:
- [0031] - 具有 MoN 涂层的燃料喷射装置(DE19944977B4)
- [0032] - 具有 MoN 涂层的喷射系统,其借助 PVD 技术在 200°C 施加的(US2010078314 A1)
- [0033] - 具有热喷射涂层的气缸衬筒,其含有 Mo 和氧化钼(W09521994 A1)
- [0034] 非常令人感兴趣要考虑的是在 EP1783244 中证明的再氧化作用。在这篇文章中 Yamamoto 等人报道了切削和成型工具的硬质涂层,其包含至少一种氮化物层或氮化物碳化物层,该层含有钼或者钨并且借助溅射和 / 或电弧技术沉积,其表面可能在接近滑移表面处出现的温度下发生再氧化作用。Yamamoto 等人这里提到了 MoO₂和 MoO₃作为 Mo-N 层的再氧化产物。
- [0035] 这种再氧化作用具有下列缺点:
- [0036] - 一方面需要注意,再氧化作用的出现不能控制,这导致生成 MoO₃和 MoO₂。如上面提到的,MoO₂具有磨蚀性的特点,这对于例如所需要的好的滑移特性是非常不利的。
- [0037] - 另一方面,当使用具有高的机械负荷的 Mo-N 层时,Mo-N 的反应(Mo-N 的再氧化)和滑移特性与所想要的 MoO₃的润滑特性的组合是不稳定的,因为在使用过程中产生的氧化物,特别是 MoO₃颗粒连续地从 Mo-N 层脱离。这迅速导致 Mo-N 层表面的进一步氧化,并且在继续的过程中导致 Mo-N 层的分解。

发明内容

[0038] 本发明的任务在于,提供改善的层及其制备,该层除了其它好的摩擦特性和 / 或电特性外还特别具有好的和稳定的润滑物特性和 / 或改善的可锻性,并且优选也至少减少了目前已知层的其它上述的缺点。

[0039] 解决方案

[0040] 根据本发明,该任务通过制备含有稳定的钼氧化物的硬质层而得到解决。

[0041] 根据本发明,该任务特别是通过制备含有稳定的钼氧化物的氮化氧化钼层 Mo-(N-O) 而得到解决。

[0042] 此外,提供了本发明可以组合的 PVD 工艺,该工艺可以使氧有针对性地与钼反应,从而在层中形成稳定的氧化钼化合物。

[0043] 此外,特别提供了本发明可以组合的 PVD 工艺,该工艺可以使氧有针对性地嵌入到 MoN 中,而在层中基本上没有形成 MoO₂和 / 或 MoO₃化合物。任选地,可以借助本发明的工艺在表面上沉积 MoO₃层作为固体润滑物。

[0044] 按照优选的方案,本发明的层体系包含下列两个具有氧浓度 ≥ 0.03 的层的至少一种,优选包含至少两个下列的层:

[0045] - 第一层,其特别是具有非常好的机械稳定性和含有 $(\text{Mo}_{1-x}, \text{Me}_x) \text{A}_a \text{B}_b \text{C}_c$, 其中 $0 \leq x \leq 0.99$, 优选 $0 \leq x \leq 0.5$, 和 Me 是选自 W、Ti、Al、Cr、Si、Zr、Ta、Nb、Ag、Cu 和 V 的金属,或者其中两种或多种金属的组合,和

[0046] A: 为氮(N), 其中 $0.5 \leq a \leq 1$

[0047] B:为碳(C),其中 $0 \leq b \leq 0.5$

[0048] C:为氧(O),其中 $0 \leq c \leq 0.5$

[0049] 和其中 a、b 和 c 表示所述元素 N、C 和 O 之间的原子%,其中 $a+b+c=1$,和可以设置附加的其它元素,但是优选不设置。

[0050] - 第二层,其特别是具有非常好的润滑物特性和滑移特性:含有 $(Mo_{1-y}, Me_y) A_u B_v C_w$,其中 $0 \leq y \leq 0.99$,优选 $0 \leq y \leq 0.5$,和 Me 是选自 W、Ti、Al、Cr、Si、Zr、Ta、Nb、Ag、Cu 和 V 的金属,或者其中两种或多种金属的组合,和

[0051] A:为氮,其中 $0 \leq u \leq 0.5$

[0052] B:为碳,其中 $0 \leq v \leq 0.5$

[0053] C:为氧,其中 $0.5 \leq w \leq 1$

[0054] 和其中 u、v 和 w 表示所述元素 N、C 和 O 之间的原子%,其中 $u+v+w=1$ 和可以设置附加的其它元素,但是优选不设置。

[0055] 为了制备本发明的层,优选在下列工艺条件下操作:其中在非反应性气体氛围中或在反应性气体氛围中(没有加入氧)进行 PVD 方法而制备 PVD 层的过程中,逐渐地将输入室中的反应性气体部分地通过氧来代替,并且由此在层中形成一氧化钼(MoO)。在涂覆室中用来制备一氧化钼(MoO)所必须的钼是从含钼的靶输送的,该靶相应地构建在 PVD 源中,优选在电弧蒸发源中。具有含钼靶的 PVD 源必须至少在刚刚向涂覆室中输入氧之前进行活化。

[0056] 相对于二氧化钼(MoO_2)和三氧化钼(MoO_3),一氧化钼(MoO)是有利的,这是由于:

[0057] - 与 MoO_2 相反,MoO 不是磨蚀性的

[0058] - 类似例如 MoO_3 ,MoO 具有非常的滑移和润滑物特性,但是相比于 MoO_2 和 MoO_3 被证明是基本上更稳定的

[0059] -MoO 起到抗粘结的作用。

[0060] 优选地特别是在下列工艺条件下操作:其中在纯氮氛围中制备氮化钼(MoN)的六角形相,但是通过输入氧逐渐地将氮部分地通过氧而代替,并由此在层中形成一氧化钼。因为氧化钼(MoO)在机械性要求很高的应用中也保持稳定地存在于所述层中和层上,所以它阻止了或者终止了 MoN 层的进一步再氧化作用和因此也稳定了氮化钼。

[0061] 根据本发明合成的层在伦琴光谱中不具有典型的二氧化钼峰或三氧化钼峰。但是在分析时(例如在通过弹性前向散射(ERD)高能重离子的定量元素分析时),该层显示具有大于 3 原子%,但低于 50 原子%的氧含量,如果该氧基于纯的 MoO 一氧化物计的话。

[0062] 对于特定的应用,可以向该氮化氧化钼层 Mo-N-O 加入其它元素,如碳(C)、硼(B)、硅(Si)、钨(W)或铜(Cu)。

[0063] 对于许多钢品种出现的问题是,它们会粘结在用传统的涂层(例如 TiAlN 或 CrAlN)涂覆的构件或者工具的表面上,这特别是在金属切削(例如车削、拉削或铣削)时是不想要的效应。本发明人另外已经发现,通过 MoN 涂层借助电弧蒸发至少基本上使这些钢品种的粘结得到抑制。

[0064] 这特别也适用于当氮化钼以合适的量嵌入到其它氮化物中。这就是说,保持了基本氮化物所具有的原本非常好的特性,而通过加入氮化钼可以另外避免粘结。根据本发明,通过有针对性地将 MoN 部分地,优选在层表面上以提高的物料(Masse)或者完全用 MoO 来

代替,可以阻止或者至少减缓由于不可控制的再氧化作用而引起的 MoN 分解。

[0065] 此外,本发明人可以借助电弧蒸发和脉冲电弧蒸发首先制备出含有氧化钼的、相对厚的层(> 50nm),该层具有高的氧化钼浓度(≥ 50 原子%)。

[0066] 在 PVD 工艺中制备氮化氧化钼层 Mo-N-O 是通过用等离子体支撑的反应性涂覆,例如借助反应性电弧蒸发而进行的,通过在钼靶上在通常 0.1-10Pa 的氮氛围中操作阴极电弧。加入氧会形成氧化钼 Mo-O 化合物。

[0067] 已知的由钼形成的氧化物,即 MoO_2 和 MoO_3 , 具有如所述的容易挥发的特性。 MoO_3 已知在 500-600°C 的温度下升华,即转化为气态。在反应性等离子体中,由于等离子体高的反应性,该转变成气相的过程在基本上低的基材温度下已经发生。也就是说,该转变更是由于等离子体的反应性而不是基材温度引起的。也就是说,反之,必须非常准确地控制气态的 Mo-O 化合物,从而在层沉积的情况下阻止以粉末状的氧化钼(MoO_2 或 MoO_3) 形式存在的固体润滑物的嵌入。

[0068] 为了说明,举例了 Mo-N-、Mo-O- 和 Mo-N-O- 层的断裂截面的一些扫描电子显微镜成像(SEM 图像)进行讨论。

[0069] 图 1 是一个典型的氮化钼层 MoN 的层形态的草图,该层是发明人通过反应性电弧蒸发而制备的。

[0070] 发明人将所述氮化钼层 MoN 沉积在由氮化铬(CrN)形成的粘附层(该粘附层厚度约 300nm)上。该 MoN 层是在 450°C 的温度下用 Mo 靶和 220A 的电弧电流而制备的。氮气压为 3.5Pa,和使用 20V 的基材偏压。

[0071] 断裂截面的 SEM 成像显示了厚的层形态。硬度测试得到典型的 HV 值 3000 ± 500 。相比于通常借助电弧蒸发制备的层,该层显示了不寻常低的粗糙度 $R_z=1.07 \mu\text{m}$ 和 $R_a=0.13 \mu\text{m}$ 。

[0072] 此外,也测量了沉积层的摩擦系数。为此进行 SRV 测试或者使用 Optimol Instruments Prüftechnik GmbH 公司的摩擦计。在进行 SRV 测试时,将两个装入测试室中的样品(在片体上的球体)用预定的标准力相互挤压。在测试过程中振动上面的样品,在这种情况下即在下面的样品(涂覆的测试片体)上的相对物体(未涂覆的由钢 100Cr6 形成的球体)。在该测试中设定频率、滑移路径、测试力、测试温度和测试时间。在测试过程中,通过传感器连续地记录摩擦力,并因此可以自动地计算出摩擦值。在测试之后也要评估在测试过程中在两个样品上产生的磨损。

[0073] 在表 1 中列出了测得的摩擦系数和在 SRV 测试中关于所使用的钢 100Cr6 相对物体在用 MoN 涂覆的测试片体上的粘结观察。对于 SRV 试验中的所有测试设定了关于频率、滑移路径、测试力、测试温度和测试时间的相同参数。但是按照三个不同的试验过程进行了测试,如在表格 1 中所说明的。

[0074] 因为对于所有的测试使用了由钢 100Cr6 形成的相对物体或球体,可以预期钢在涂覆的测试片体的接触面上粘结的现象,这在设定的条件下是常见的。但是发明人惊奇地发现,在用 MoN 涂覆的测试片体的表面上没有出现相对物体的粘结。

[0075] 表 1:借助电弧蒸发而制备的 MoN 层的摩擦系数和在 SRV 试验中相对物体在层上的粘结的确定。

[0076]

在 SRV 试验中测试时的不同试验过程	测得的摩擦系数 (μm)	钢 100Cr6 在 MoN 上的粘结
涂覆过的但在涂覆后没有处理过的测试片体的干燥运行试验	≈ 0.6	没有粘结
涂覆过的并在涂覆后另外抛光的测试片体的干燥运行试验	≈ 0.5	没有粘结
涂覆过的并在涂覆后另外抛光的测试片体的润滑试验	≈ 0.08	没有粘结

[0077] 图 4 中的 XRD 光谱显示了对于借助电弧蒸发而制备的 MoN 典型的布拉格反射。

[0078] 图 2 中显示了沉积在 CrN 粘附层上的 Mo-N-O 层的草图。在类似上述的 MoN 层的条件下,在约 300nm 的 CrN 粘附层上在 450°C 基材温度和 220A 的电弧电流的情况下制备该 Mo-N-O 层。在几分钟的在纯氮气中的短暂阶段之后,向调节为 3.5Pa 的氮气压的过程中加入氧气,其中经过约 2 小时将氧气流逐渐地或者线性地从 50sccm 提高到 800sccm。

[0079] SEM 断裂截面显示了在该层的最后三分之一处明显的向松散的层结构的过渡(如图 2 中描绘的)。

[0080] 上面的层显示了松散沉积的 MoO_3 层,该层尽管具有润滑特性,但是几乎没有机械强度。

[0081] 本领域的技术人员清楚,在层体系中构建这样的层会导致粘附问题。本发明人将这种不想要的在该层的最后三分之一处的构造归因于钼原子在涂覆室中和甚至在已经产生的 MoN 层中与在涂覆室中添加的氧的快速反应。发明人因此推测,在涂覆过程中从一定的氧气流起这种快速的反应有利于挥发性的氧化钼(例如 MoO_2 和 MoO_3) 的形成。

[0082] 因此,该结果说明,在涂覆过程中阻止 MoO_2 和 MoO_3 的升华是非常重要的。也就是说,控制氧气流,从而基本上在层体系中只嵌入非挥发性的氧化钼,例如一氧化钼(MoO)。

[0083] 但是,可能有利的是,在层封闭时发明性地特意用高的氧气流操作,以便在层表面上形成三氧化钼(MoO_3),并因此产生软的流入层,例如在 MoO 上的 MoO_3 。

[0084] 图 5 显示了在图 2 中成像的 Mo-O-N 层的通过 X 射线衍射分析(XRD)产生的 XRD 光谱。通过与 ISDN 数据库的参照物的比较也证实了起到好的固体润滑物作用的 MoO_3 的形成。

[0085] 图 2 中描绘的层的表面粗糙度不能确定,因为该层的上部对于可重复的测试来说太软了。再次确定在 SRV 试验中未进行后处理的层的摩擦系数。如上所述的,在干燥流(Lauf)中和在相同的试验参数的情况下进行 SRV 试验。不用后抛光该层,以便在 SRV 试验开始之前避免可能的涂层表面上的 MoO_3 层损失。

[0086] 这样测得的该层的摩擦系数为 0.75,令人惊奇的是这高于在完全相同的测试条件(相同的试验参数和相同的试验过程)下在 SRV 试验中表征的纯 MoN 层的摩擦系数。本发明人推测,该未预料到的结果归因于可能的在 Mo-N-O 中嵌入二氧化钼(MoO_2)。正如文献中已知的和上面已经提到的, MoO_2 是强磨蚀性的。下面将进一步说明,如何可以在发明性的制备过程中避免产生 MoO_2 。

[0087] 图 3 中描绘了根据本发明用控制的氧含量而制备的层的 SEM 层截面。该层显示了与图 2 中描绘的层相比明显不同的形态。根据本发明用控制的氧含量而制备的层的形态类似于 MoN 的形态,尽管可以用 EDX 证明在该层中有高于 5 原子%的比例的氧。

[0088] 根据本发明进行的制备过程基本上在 MoN 层中只形成一氧化钼(MoO)相,其中在 $\text{Mo}_z(\text{N}_d\text{O}_e)$ 层中氧原子浓度值在 $z \geq d+e$ 的条件下为 $e=0.03-1$ (其中 d、e 和 z 用原子%表示)。

[0089] 这样, $z-(d+y)$ 比例的 Mo 对应于没有与氮和 / 或氧反应的钼。这例如在电弧

蒸发时在层中嵌入的混杂物的形式出现,这起因于未完全反应的钼,在专业领域以液滴(Droplets)已知。

[0090] 在图3中描绘的层在没有粘附层的情况下沉积而成。使用两个在220a电弧电流下操作的钼靶来沉积本发明的层。涂覆过程调节在恒定的4Pa的总压,该压力首先通过向涂覆室中输入氮气而产生。在整个沉积过程中交替地和连续地如下变换过程参数:向调节的总压中分别经过40s加入50sccm的氧气流,然后停止氧气流3分钟直到达到总的层厚度。

[0091] 通过能量色散X射线微区分析(EDX)确定,如此沉积的本发明层具有高于10原子%的氧含量。

[0092] 但是与图5中可以看到相反,在该层的XRD光谱中(见图6)没有发现显著的二氧化钼峰或三氧化钼峰。

[0093] 因此说明了,可以通过氧气流控制通过电弧蒸发而制备的Mo-O层,从而可以制备和可以在MoN基质中嵌入或者也可以作为单层合成稳定的和可延展的MoO(一氧化钼)。在层中没有或者有非常少量地嵌入磨蚀性MoO₃的情况下向MoO₃的过渡可以在快速的氧化物斜面(Oxidrampe)中实现,并因此可以在相同的过程中制备坚固的表面润滑性。

[0094] 如上所述,这样制备的外部MoO₃层特别适于作为流入(Einlauf)层。

[0095] 由于本发明使用的电弧蒸发和脉冲电弧蒸发过程的灵活性,本发明的MoO层也可以嵌入到任意的层中。该MoO层和MoO+MoO₃层(其中MoO₃层作为流入层使用)特别是作为外部层嵌入,以便相比于原始的层体系可以调节特定的软度或者改善的流入行为,从而例如在摩擦体系中将相对物体的磨损最小化,并同时存在含钼层的稳定化的氧化行为。

[0096] 有利的是将MoO嵌入到任意的层中和特别是在其它的氧化物层中,例如Al-O、Cr-O、Zr-O、Ti-O和/或也在混合氧化物层中,例如(Al,Cr)O、(Zr,Cr)O或Cr-O,以便例如调节可锻性。

[0097] 为此必须非常准确地考虑其它元素相对于氧的反应性。例如可以通过不同的试验分别用逐步提高的氧气流来分析,从哪种情况的氧气流起在层中形成了二氧化钼和三氧化钼。然后如果在实际的涂覆过程中保持较低的氧气流,则避免形成不想要的氧化钼。

[0098] 正如本发明人可以确定的,特别有利的是在MoO层和基材之间设置含有MoN的层。由此,也进一步改善了层的机械稳定性,例如层中的硬度和粘附强度。

[0099] 除了钼,在层中设置其它金属组分可能因此也是有利的。

[0100] 本发明特别优选的实施方案是通过电弧蒸发和/或脉冲电弧蒸发来制备Mo-N-O层,例如可以如下制备该层:

[0101] - 在将氮气输入到涂覆室中之后,在氮气氛围中在起到阴极作用的钼靶上点燃电弧,由此蒸发钼和/或已经反应的氮化钼。在达到一定的层厚度之后,额外向涂覆室中输入少量氧气并由此制备Mo-N-O层,该层具有非常好的Mo-N特性,但是另外由于在层中嵌入的少量Mo-O化合物也提供了改善的润滑物特性和/或可锻性。

[0102] - 在将氮气输入到涂覆室中之后,在氮气氛围中在起到阴极作用的钼靶上点燃电弧,由此蒸发钼和/或已经反应的氮化钼。在达到一定的层厚度之后,额外向涂覆室中输入少量氧气并在一定时间之后再次中止氧气流,从而接下来只产生氮化钼。交替地继续进行该涂覆过程,直到达到所想要的多重层Mo-N/Mo-N-O/Mo-N/Mo-N-O...的总层厚度。单个层的厚度以及整个层厚度将依赖于应用而调整。利用这种实施方案,在单个涂层中也组合了

非常好的 Mo-N 特性和 Mo-O 的润滑物特性和 / 或可锻性。

[0103] 类似的层体系也可以用 Mo 与其它金属组合的合金靶来制备,或者通过在涂覆过程中活化或者蒸发除了 Mo 靶之外的由其它金属和 / 或合金和 / 或其它材料形成的靶。

[0104] 为了制备与上述已经提到的类似但具有特别的机械特性的层体系,本发明人也设计了本发明的包含碳化物的层体系。该层体系也借助电弧蒸发和 / 或脉冲电弧蒸发通过在涂覆过程中额外地输入含碳气体和 / 或通过活化或蒸发碳靶和 / 或含碳靶而得到。

[0105] 一般性地表述,按照特别优选的实施方案本发明的层体系包含至少两个层:

[0106] - 第一层,其含有 MoN 作为主要成分和因此具有非常好的机械稳定性和

[0107] - 第二层,其含有一氧化钼作为主要成分和因此具有非常好的润滑物特性。

[0108] 在第一和第二层之间的过渡可以逐渐地形成。

[0109] 通过沉积多重层可以实现柔韧性的基本性改善。同时以这种方式阻止了从表面向基础材料的裂隙扩延。此外,在许多情况下可以提高最大层厚度,因为相比于单个层来说通过多层的复合层可以降低层中的机械内应力。

[0110] 为了保证在整个层内部的好的强度,需要相应地调整不同层的材料特性。这例如可以通过产生梯度的边界 / 过渡层或通过沉积中间层来实现。

具体实施方式

[0111] 下面的实施例用于具体地描述本发明,但是它们不能被视为限制了本发明的范围。

[0112] 实施例 1:通常有利的是,活塞环和轴密封环具有好的机械稳定性和同时具有好的润滑物特性和 / 或可锻性。在本实施例中,借助电弧蒸发用 Mo-N 涂覆不锈钢活塞环。为此,将活塞环放入涂覆装置的涂覆室中。将涂覆室抽真空,并为了净化 / 活化表面而在涂覆之前将表面加热和蚀刻(aetzen)。在将氮气输入到涂覆室中之后,在氮气氛围中在起到阴极作用的钼靶上点燃电弧,由此蒸发钼和 / 或已经反应的氮化钼。在活塞表面上沉积材料而形成 2 μ m 厚的 Mo-N 层。该涂覆方法可以按照应用而调节层厚度。

[0113] 通过本发明借助电弧蒸发而用 Mo-N 涂覆活塞,本发明人实现了在操作过程中显著地降低摩擦和显著地提高活塞环的使用寿命。本发明人将降低的摩擦主要归因于通过电弧蒸发在层中嵌入的液滴(Spritzer)。这样的液滴在数量上很少,从而基本上没有损害 Mo-N 的稳定性和硬度,但是当大量存在时,这样存在的钼通过其润滑物特性进一步改善了已经很好的由于制备过程而光滑的 Mo-N 层的滑移特性。

[0114] 电弧蒸发特别有利的是,可以涂覆精密构件的功能面,因为层厚度可以完全按照所要求的精密性或者标准沉积在摩擦体系中。

[0115] 如果在上述的涂覆方法中使用了脉冲技术,则可以在施加脉冲偏压和 / 或在操作脉冲电弧蒸发源的情况下通过调节不同的脉冲参数非常好地调整 Mo-N 的不同相的增长。这样可以通过调节特定的涂覆参数,特别是脉冲参数而有利于特定相的增长,并可以制备具有特别特性(适应于涂覆过的构件的应用)的 Mo-N 层。也可以在涂覆过程中通过变化涂覆参数例如交替性地构建具有不同相的多重 Mo-N 层。特别是由此可以构建立方形 Mo-N 与六角形 Mo-N 交替的层体系。这样包含至少两个层的层体系包含至少一个内部的立方形(因此是硬的)层和外部的六角形(因此是软的)层。

[0116] 按照本发明另一实施方式,例如在内燃机中的特别高要求的活塞的情况下或者为了可以放弃外部的中间物质,将双重层体系施加在功能面或者基材 1 上:如图 7a 所描绘的,第一层是 Mo-N 层 5,而第二层是一氧化钼层 9。

[0117] 如上面描述的和图 7b 显示的,也可以设置额外的粘附层。在层体系中,粘附层 3 设置在基材 1 和第一层 5 之间。该粘附层可以是纯金属层(例如 Cr、Mo、Ti、Si)或复合材料(例如 Me-N 或 Me-NC),其中 Me 也可以是金属的组合。

[0118] 第一层 5 和第二层 9 之间的过渡可以以梯度的形式而形成,这样随着离基材表面的距离的增加,Mo-N 浓度减小而同时 Mo-O 浓度增加。这会在层体系中形成非常好的粘附强度。相应地,这适用于在本说明书中列出的层体系的所有层过渡。该梯度特别是可以包含整个层。

[0119] 进一步改善层体系的柔韧性可以通过沉积多个纳米层,或者通过制备纳米复合结构,在该结构中例如以纳米颗粒的形式在由较软的相形成的基质中嵌入较硬的相。

[0120] 在本说明书的范围,X 层是指主要含有 X 的层,其中 X 是元素物质或化合物。

[0121] 在本说明书的范围公开了一种涂层,其包含至少一个具有氧化钼的含钼层,和其特征在于该氧化钼基本上是一氧化钼。

[0122] 本发明的涂层可以例如含有基本上包含一氧化钼的氧化钼层。通过例如一氧化钼层(MoO)的 XRD 光谱基本上不具有 MoO₂峰或 MoO₃峰,可以将一层 MoO 层与 MoO₂层和 MoO₃层区分开来。

[0123] 本发明的涂层的优选的实施方案可以例如另外还包含氮化钼层。

[0124] 本发明的涂层也可以包含含有钼氮键和氧化钼键的 Mo-N-O 层,其中基本上所述钼原子最多与一个氧原子形成化合物并且在所述涂层中优选含有一氧化钼。

[0125] 按照本发明具有至少一个 Mo-N-O 层的涂层的优选的实施方案的特点在于,该 Mo-N-O 层位于氮化钼层和一氧化钼层之间。

[0126] 在所述 Mo-N-O 层中的原子浓度比例通过下式描述:Mo_z(N_dO_e),其中:

[0127] e:为在所述 Mo-N-O 层中的氧原子浓度

[0128] d:为在所述 Mo-N-O 层中的氮原子浓度

[0129] z:为在所述 Mo-N-O 层中的钼原子浓度,并且 $z \geq y$ 。

[0130] 所述 Mo-N-O 层也可以是梯度层,其中所述 Mo-N-O 层的氮浓度从基材附近的界面向表面附近的界面降低而其中的氧浓度增加。

[0131] 同样所述 Mo-N-O 层可以是梯度层,其中所述 Mo-N-O 层的氧浓度从基材附近的界面向表面附近的界面降低而其中的氮浓度增加。

[0132] 本发明的涂层也可以以多重层体系的形式而沉积,其中交替地沉积多个 MoN 层和 MoO 层,并且可以含有例如多个 Mo-N-O 层,这些 Mo-N-O 层例如位于 MoN 层和 MoO 层之间,并且可以以梯度层的形式沉积这些 Mo-N-O 层从而调节氮和氧浓度变化来改善层内的粘附强度。

[0133] 如果 MoO₃可以基于应用而带来另外的优点,本发明的涂层也可以另外包含 MoO₃覆盖层。

[0134] 按照本发明,基体和含钼层之间的涂层也可以包含一个或多个粘附层和 / 或功能层。

[0135] 本发明优选的实施方案是包含至少一个含 Mo 层的涂层,其特别是具有非常好的机械稳定性和含有 $(\text{Mo}_{1-x}, \text{Me}_x) \text{A}_a\text{B}_b\text{C}_c$, 其中 $0 \leq x \leq 0.99$, 优选 $0 \leq x \leq 0.5$, 和

[0136] Me 是选自 W、Ti、Al、Cr、Si、Zr、Ta、Nb、Ag、Cu 和 V 的金属,或者其中两种或多种金属的组合,和

[0137] A:为氮(N),其中 $0.5 \leq a \leq 1$

[0138] B:为碳(C),其中 $0 \leq b \leq 0.5$

[0139] C:为氧(O),其中 $0 \leq c \leq 0.5$

[0140] 和其中 a、b 和 c 表示所述元素 N、C 和 O 之间的原子%,其中 $a+b+c=1$,和可以设置附加的其它元素,但是优选不设置,并且 $x \geq c$ 。

[0141] 同样,本发明优选的实施方案是包含至少一个含 Mo 层的涂层,其特别是具有非常好的润滑物特性和滑移特性,并且含有 $(\text{Mo}_{1-y}, \text{Me}_y) \text{A}_u\text{B}_v\text{C}_w$, 其中 $0 \leq y \leq 0.99$, 优选 $0 \leq y \leq 0.5$, 和

[0142] Me 是选自 W、Ti、Al、Cr、Si、Zr、Ta、Nb、Ag、Cu 和 V 的金属,或者其中两种或多种金属的组合,和

[0143] A:为氮,其中 $0 \leq u \leq 0.5$

[0144] B:为碳,其中 $0 \leq v \leq 0.5$

[0145] C:为氧,其中 $0.5 \leq w \leq 1$

[0146] 和其中 u、v 和 w 表示所述元素 N、C 和 O 之间的原子%,其中 $u+v+w=1$,和可以设置附加的其它元素,但是优选不设置,并且 $y \geq w$ 。

[0147] 按照本发明也可以优选构造包含下列的涂层:

[0148] - 至少一个第一含钼层,其特别是具有非常好的机械稳定性(如上述的 $(\text{Mo}_{1-x}, \text{Me}_x) \text{A}_a\text{B}_b\text{C}_c$ 层)和

[0149] - 至少一个第二层,其特别是具有非常好的润滑物特性和滑移特性(如上述的 $(\text{Mo}_{1-y}, \text{Me}_y) \text{A}_u\text{B}_v\text{C}_w$ 层)。

[0150] 本发明涂层的制备方法的优选实施方案是 PVD 方法或 PVD/CVD 组合方法,其中将含有一氧化钼的层中的一氧化钼借助电弧蒸发而沉积。

[0151] 本发明涂层的制备方法的优选实施方案是 PVD 方法,其中借助电弧蒸发从至少一个含钼的靶在反应性氛围中制备所述含钼层。

[0152] 作为含钼层的材料源,可以使用钼靶和含钼的合金靶,其例如可以通过熔化冶金或者粉末冶金法来制备。

[0153] 可以基于应用使用更合适的本发明涂层的实施方案来涂覆构件。

[0154] 特别是可以按照本发明涂覆用于制备金属或金属合金构件的切削工具和成型工具,以便减少或者优选完全避免加工过的金属或者金属合金在所述工具涂覆过的表面上的粘结。

[0155] 附图标识

[0156] 图 1:借助电弧蒸发的具有 CrN 粘附层的 MoN 层在 SEM 断裂截面的层形态描绘。

[0157] 图 2:借助电弧蒸发的具有 CrN 粘附层的 Mo-N/Mo-N-O/Mo-O 层在 SEM 断裂截面的层形态描绘,其中通过 XRD 可以证明在层中的氧化钼相 MoO_2 和 MoO_3 。

[0158] 图 3:借助电弧蒸发按照本发明制备的不具有粘附层的 Mo-N/Mo-N-O/Mo-O 层在

SEM 断裂截面的层形态描绘,其中通过 XRD 可以证明在层中没有氧化钼相 MoO_2 和 MoO_3 , 尽管通过 EDX 可以证明在层中高于 10 原子 % 的氧。该层通过时间上中断性的加入 50sccm 的氧气流来制备(调节压力为 4Pa),其中打开时间为 40s 而关闭时间为 3 分钟。

[0159] 图 4 :MoN 层的典型 XRD 光谱,其布拉格反射与 MoN 参照 ISDN 00-025-1367 一致。

[0160] 图 5 : MoO_3 层的典型 XRD 光谱,其布拉格反射与 MoO_3 参照 ISDN 00-001-0706 一致。

[0161] 图 6 :MoO 层的典型 XRD 光谱。

[0162] 相关标记列表 :

[0163] 1 :基材

[0164] 3 :粘附层和 / 或功能层

[0165] 5 :第一层

[0166] 7 :过渡层

[0167] 9 :第二层。

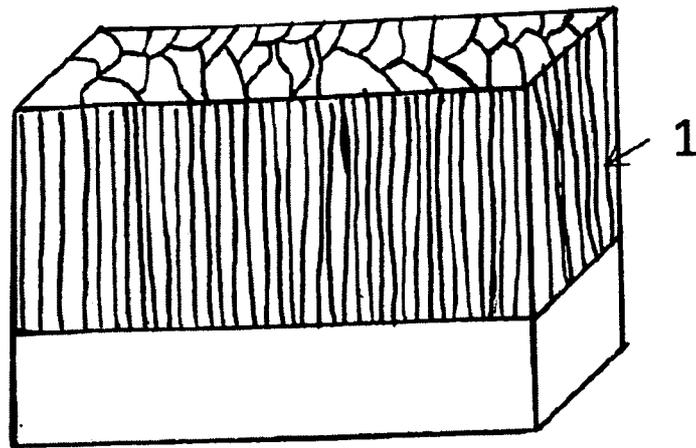


图 1

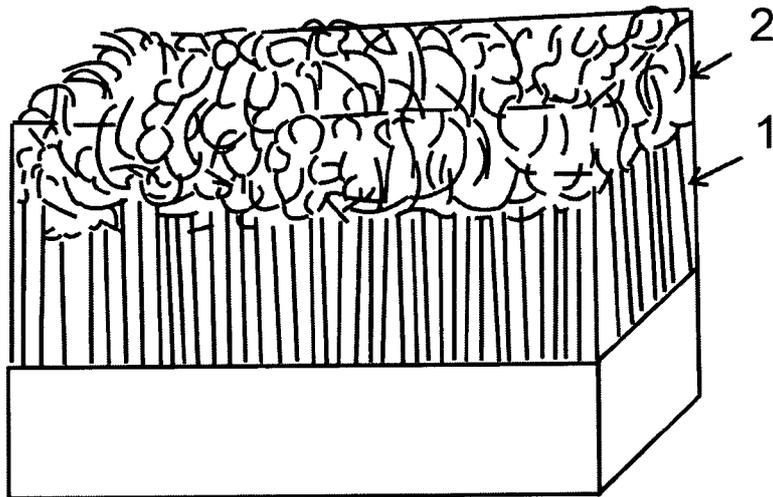


图 2

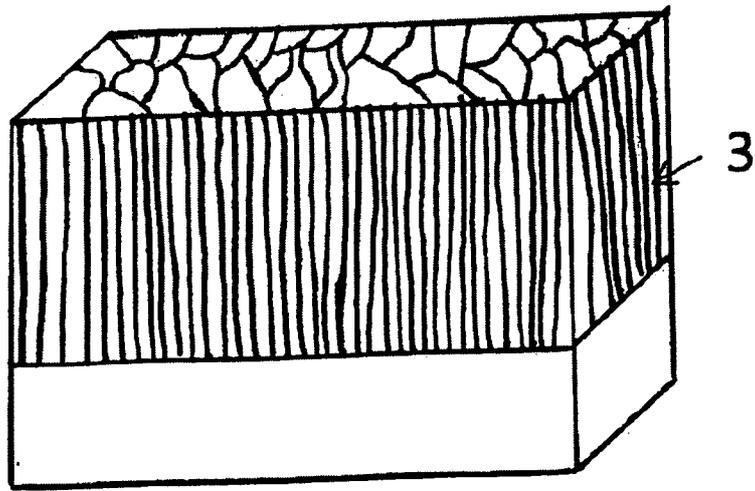


图 3

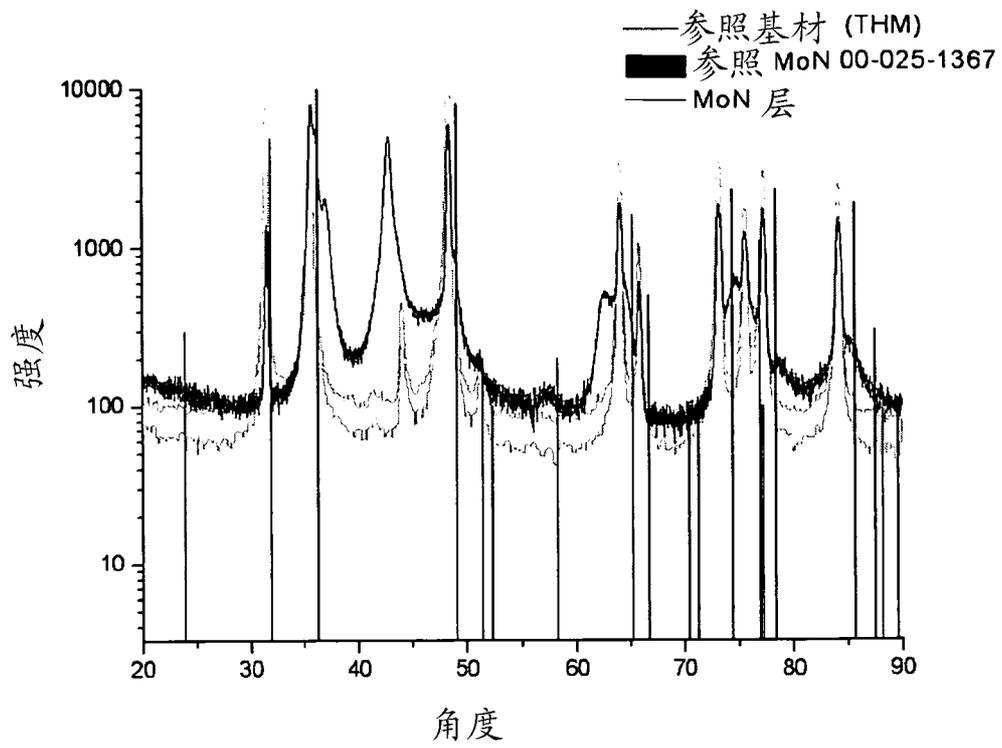


图 4

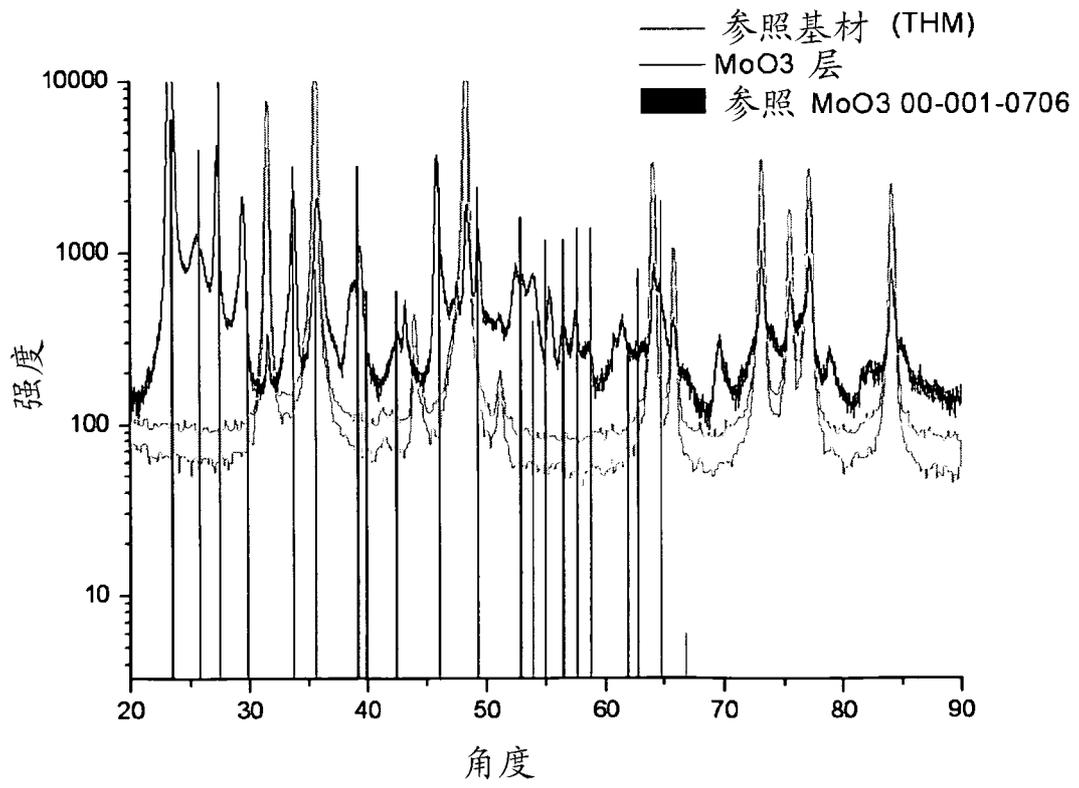


图 5

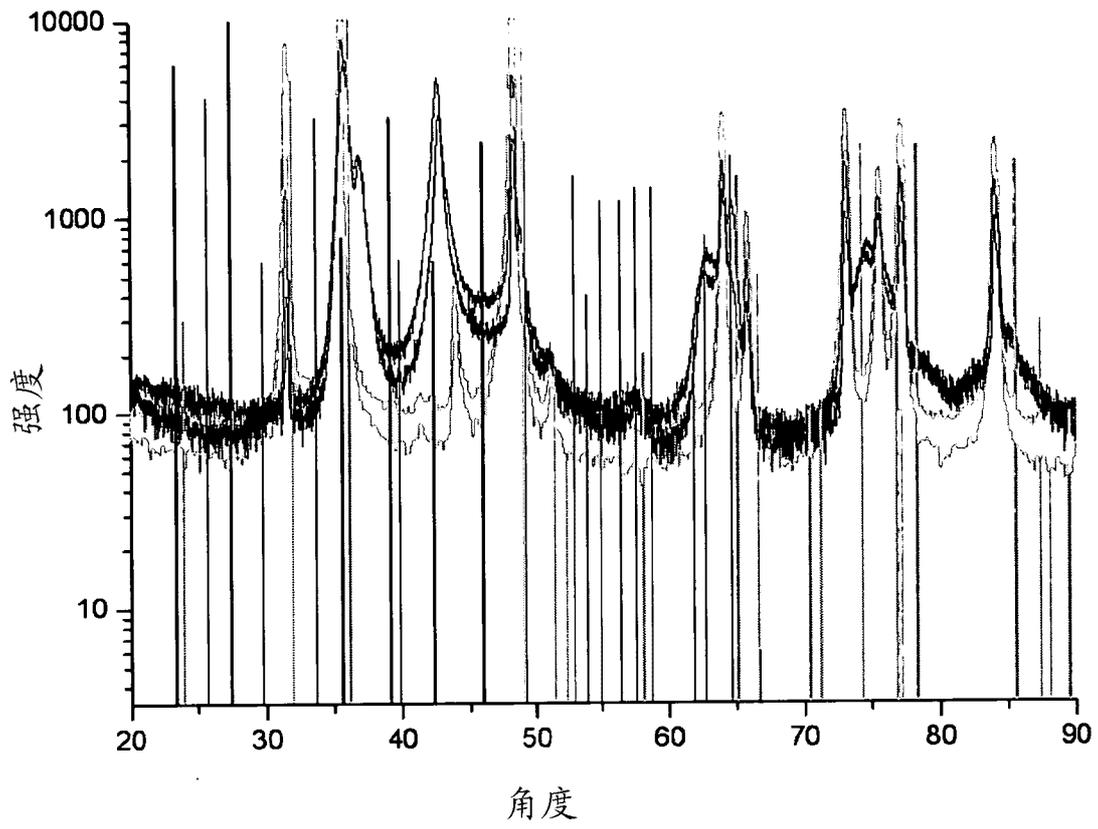


图 6

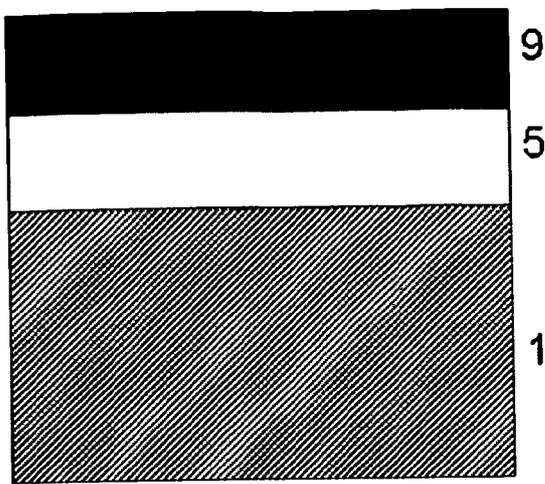


图 7a

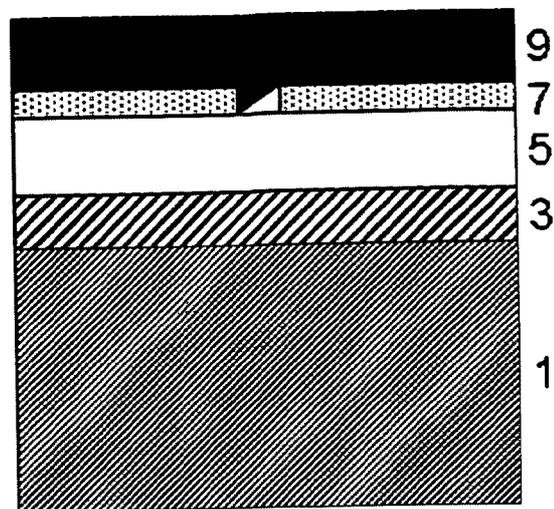


图 7b

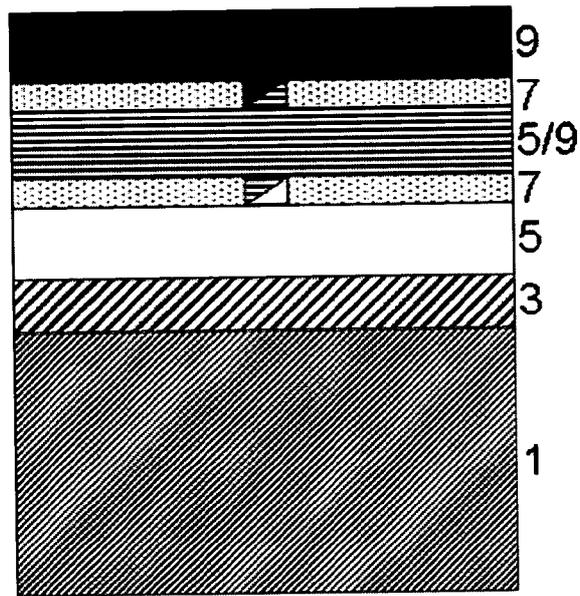


图 7c