

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C21D 1/06 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480002102.1

[45] 授权公告日 2009 年 10 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 100549189C

[22] 申请日 2004.1.12

[21] 申请号 200480002102.1

[30] 优先权

[32] 2003.1.13 [33] SE [31] 0300073-4

[86] 国际申请 PCT/SE2004/000018 2004.1.12

[87] 国际公布 WO2004/063400 英 2004.7.29

[85] 进入国家阶段日期 2005.7.12

[73] 专利权人 山特维克知识产权股份有限公司

地址 瑞典桑德维肯

[72] 发明人 戈兰·贝里隆德

[56] 参考文献

US5632826 A 1997.5.27

CN1735699 A 2006.2.15

US5830531 A 1998.11.3

CN1370243 A 2002.9.18

审查员 张 芳

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司

代理人 杨本良 顾红霞

权利要求书 3 页 说明书 10 页

[54] 发明名称

表面改性析出硬化不锈钢

[57] 摘要

本发明涉及进行了表面硬化和涂覆的析出硬化不锈钢，所述表面具有低静摩擦和改进的抗磨损性。而且，涉及所述不锈钢的表面涂层，其中表面硬化与所述涂覆同时完成。所得到的涂层钢同时具有很高的硬度和改进的粘附性能。所述的沉淀硬化的不锈钢基质具有如下组分(按重量百分比)：碳最大约 0.1，氮最大约 0.1，铜从约 0.5 到约 4，铬从约 10 到约 14，钼从约 0.5 到约 6，镍从约 7 到约 11，钴 0 最高到约 9，钽最大约 0.1，铌最大约 0.1，钒最大约 0.1，钨最大约 0.1，铝从约 0.05 到约 0.6，钛从约 0.4 到约 1.4，硅最大约 0.7，锰最大约 1.0，衡量为铁以及正常发生的通常炼钢的添加剂和杂质。

1. 一种生产不锈钢的方法，该不锈钢在硬化的、非常硬的并且耐磨损的表面上具有低静摩擦，所述方法包括采用 PVD 技术，以在和表面硬化的同一操作中施加低静摩擦涂层，其中所述钢暴露在 450 至 500 °C 之间，所述钢被硬化，所述不锈钢具有如下组分（按重量百分比）：

碳	最大 0.1
氮	最大 0.1
铜	从 0.5 到 4
铬	从 10 到 14
钼	从 0.5 到 6
镍	从 7 到 11
钴	从 0 最高到 9
钽	最大 0.1
铌	最大 0.1
钒	最大 0.1
钨	最大 0.1
铝	从 0.05 到 0.6
钛	从 0.4 到 1.4
硅	最大 0.7
锰	最大 1.0
铁	衡量

以及一般存在的通常的炼钢添加剂和杂质。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其中该低静摩擦涂层包括类金刚石和添加有碳化钨和氮化钛的类金刚石中的一种或多种。

3. 根据权利要求 2 所述的方法，其中所述涂层主要由一个单层构成。

4. 根据权利要求3所述的方法，其中所述涂层主要由类金刚石的一个单层构成。

5. 根据权利要求3所述的方法，其中所述涂层主要由添加有碳化钨的类金刚石的单层构成。

6. 根据权利要求2所述的方法，其中所述涂层主要由氮化钛构成。

7. 根据权利要求1所述的方法，其中所述析出硬化不锈钢是通过类结晶结构微粒的析出而得以强化的。

8. 一种生产不锈钢的方法，该不锈钢在非常硬的并且耐磨损的表面上具有低静摩擦，所述方法包括用PVD技术，以在同一操作中对不锈钢的等离子体氮化表面施加低静摩擦涂层，所述不锈钢具有如下组分（按重量百分比）：

碳	最大 0.1
氮	最大 0.1
铜	从 0.5 到 4
铬	从 10 到 14
钼	从 0.5 到 6
镍	从 7 到 11
钴	从 0 最高到 9
钽	最大 0.1
铌	最大 0.1
钒	最大 0.1
钨	最大 0.1
铝	从 0.05 到 0.6
钛	从 0.4 到 1.4
硅	最大 0.7
锰	最大 1.0
铁	衡量

以及一般存在的通常的炼钢添加剂和杂质。

9. 根据权利要求 8 所述的方法，其中该低静摩擦涂层包括类金刚石和添加有碳化钨和氮化钛的类金刚石中的一种或多种。

10. 根据权利要求 8 或 9 所述的方法，其中所述钢暴露在 450 至 500℃ 之间，该钢被硬化。

表面改性析出硬化不锈钢

技术领域

本发明涉及进行了表面硬化和涂覆的析出硬化不锈钢，所述表面具有低静摩擦和改进的抗磨损性。而且，涉及所述不锈钢的表面涂层，其中表面硬化与所述涂覆同时完成。所得到的被涂覆的钢在具有改进的粘合性的同时还具有非常高的硬度。这种钢在用于对高强度和/或高韧性、高耐磨性以及低摩擦综合方面具有很高要求的应用中非常有利，例如用高成本有效方法生产的减震器和内燃机的零部件以及液压系统。

背景技术

通常，不锈钢合金比其他钢材软。因此，它们经常进行硬化处理，这种处理基本上是整体处理或表面处理。该整体处理意味着遍及材料的整个截面使钢材匀质的硬化，例如板材或线材，而表面处理意味着只硬化构件的表面，而剩下基体基本不受影响。

例如 US-A-5,632,826 (和 WO-A-95/09930)，其通过参考整个包括在本申请内容中，公开了一种析出硬化不锈钢，其中，基于整个材料微粒的析出而进行强化。该强化微粒具有类结晶结构，所述结构主要用长达 1000 小时的时效时间和高达 650℃ 回火处理得到。这种增强包括增加至少 200Mpa 的拉伸强度。

用于析出硬化不锈钢和/或由所述钢制造的零件的其他方法公开在 WO-A-93/07303、WO-A-01/36699 和 WO-A-01/14601 中，在此其通过参考全都包含在本申请的内容中。例如，根据 WO-A-01/36699，在时效/硬化之前，材料的生产应当使产品进行冷成形，变形到足够的程度，用于获得至少 50% 的马氏体含量，优选至少为 70% 的马氏体含量。

不同于整体并匀质的影响钢材的硬化处理，在许多应用中，不锈钢构件具有硬化的表面，通常称之为表面硬化。表面硬化的概念是通过使其富含碳或其他成分，而使得该零件的表面变性具有一层材料薄层，以便使该表面比基质硬，该基质是不受表面改性影响的钢材主体。

不锈钢经常通过渗碳进行表面硬化处理。这种方法是溶液中的碳原子扩散进入该基质，即钢的表面。已知的表面硬化方法是在高温下进行的。渗碳处理在约 540℃ 或更高的温度下进行（对于不锈钢合金）。但是，这种高温处理能够在所述不锈钢表面促使碳化物的形成。

正如上面所述，在许多机械应用中，不仅钢表面的硬度而且静摩擦都是熟知的问题。即便进行润滑，静摩擦也可能产生相当大的摩擦损失，特别是在进行往复运动的情况下。这种应用的例子是，例如车辆的减震器，制造业中的液压系统以及内燃机中的零件，如凸轮随动器。在运动形式或其方向高频变化的情况下，静摩擦可以引起局部温度增加，这将导致性能下降和/或使用寿命减少以及渗漏危险。

为了减少静摩擦，暴露表面通常用某些层形式进行涂覆，这种层形式具有比其下面的钢基体更好的性质。除了提供低摩擦之外，所述层的一种所希望性质是保护该基质不受机械磨损。因此，所施加的层应当尽可能硬。在制造业的液力操作控制设备中，高静摩擦可能引起运动阻力，这将降低液压部件的精度。所述静摩擦的问题可以发生在，例如内燃机中、入口和出口阀的凸轮随动器中。该随动器在其上作用的表面，暴露于非常高的局部载荷下，这将导致严重的磨损问题。

降低静摩擦并增加硬度的常规方法是制造非常光滑表面，并且然后在该表面进行硬铬电镀。因而对于低合金可锻钢硬度水平达到约 1000Hv 的量级。为了支承该层，表面硬化经常在镀铬之前进行。由于在进行硬化处理时尺寸的变化，这种处理比较复杂，并且还包括对工

件的多次定位。

基质硬度和施加涂层的硬度不同的问题的一种可能的解决方案是施加层系统。被处理的工件包括例如钢的基体或基质以及紧靠该基质的由金属层补充的硬材料层系统，以及最后的滑动层系统，因而，后者优选为碳化物构成，特别是碳化钨或碳化铬以及漫布的碳。虽然获得良好的硬度值和低静摩擦，但是若干层的复合系统对于生产来说是复杂、耗时和昂贵的。

另一种可选的方案是形成层系统，其包括设置在基质上的粘结层、设置在该粘结层上的过渡层，和由类金刚石构成的外层。该粘结层包括至少一种来自下面一组的元素，该组元素由例如 4 号、5 号和 6 号子组元素和硅组成。该过渡层包括类金刚石。该层系统具有至少 15Gpa 的硬度，优选至少 20Gpa，并且根据 VDI 3824 (“在 PVD 和 CVD 硬涂覆的情况下的质量保证”)，第 4 页，粘结强度至少为 3HF。

发明内容

鉴于上述，本发明的主要目的是获得低静摩擦和耐磨损的不锈钢表面。

本发明的另一个目的是以简单和成本有效的方式，用尽可能少的操作步骤，在非常硬的并且耐磨损的不锈钢表面获得低静摩擦。

本发明的又一个目的是用所述在非常硬的并且耐磨损的表面上具有低静摩擦的不锈钢制造复杂几何形状的构件。

一方面，本发明提供一种生产不锈钢的方法，该不锈钢在硬化的、非常硬的并且耐磨损的表面具有低静摩擦，所述方法包括用 PVD，以在和表面硬化的同一操作中施加低静摩擦涂层，其中所述钢暴露在 450 至 500℃ 之间，所述钢被硬化，所述不锈钢具有如下组分（按重量百分

比):

碳	最大约 0.1
氮	最大约 0.1
铜	从约 0.5 到约 4
铬	从约 10 到约 14
钼	从约 0.5 到约 6
镍	从约 7 到约 11
钴	从 0 最高到约 9
钽	最大约 0.1
铌	最大约 0.1
钒	最大约 0.1
钨	最大约 0.1
铝	从约 0.05 到约 0.6
钛	从约 0.4 到约 1.4
硅	最大约 0.7
锰	最大约 1.0
铁	衡量

以及通常存在的通常的炼钢添加剂和杂质。

根据上述方法，其中该低静摩擦涂层包括类金刚石和添加有碳化钨和氮化钛的类金刚石中的一种或多种。

根据上述方法，其中所述涂层主要由一个单层构成。

根据上述方法，其中所述涂层主要由类金刚石的一个单层构成。

根据上述方法，其中所述涂层主要由添加有碳化钨的类金刚石的单层构成。

根据上述方法，其中所述涂层主要由氮化钛构成。

根据上述方法，其中所述析出硬化不锈钢是通过类结晶结构微粒的析出而得以强化的。

在又一方面，提供一种生产不锈钢的方法，该不锈钢在非常硬的并且耐磨损的表面具有低静摩擦，所述方法包括用 PVD，以在同一操作中对等离子体氮化的该不锈钢的表面施加低静摩擦涂层，所述不锈钢具有如下组分（按重量百分比）：

碳	最大约 0.1
氮	最大约 0.1
铜	从约 0.5 到约 4
铬	从约 10 到约 14
钼	从约 0.5 到约 6
镍	从约 7 到约 11
钴	从 0 最高到约 9
钽	最大约 0.1
铌	最大约 0.1
钒	最大约 0.1
钨	最大约 0.1
铝	从约 0.05 到约 0.6
钛	从约 0.4 到约 1.4
硅	最大约 0.7
锰	最大约 1.0
铁	衡量

以及通常存在的通常的炼钢添加剂和杂质。

根据上述方法，其中该低静摩擦涂层包括类金刚石和添加有碳化钨和氮化钛的类金刚石中的一种或多种。

根据上述方法，其中所述钢暴露在 450 至 500℃之间，该钢被硬

化。

具体实施方式

因此，本发明涉及对特定类别的不锈钢施加低静摩擦涂层的方法。而且，这种低静摩擦涂层导致非常硬的并且耐磨损的表面。根据上述现有技术的说明，该涂层根据众所周知的 PVD（物理气相沉积）技术施加。该钢已经产生以具有令人惊奇的性质，即当施加涂层时具有相当大的内部硬度增加，从而形成必要的硬的支承表面层以支承该硬的和低摩擦顶部涂层。由于 PVD 操作在较低的温度下进行，工件的尺寸被保持而没有任何变形。对某些特定的不锈钢合金利用 PVD 技术为生产例如用于减震器的圆筒和活塞杆、用于液压引导装置的活塞，以及内燃机的凸轮随动器带来许多优点。

在表面改性之前，选择用于本发明目的的合适的一组不锈钢，其具有如下组分（按重量百分比）范围：

碳	最大约 0.1
氮	最大约 0.1
铜	从约 0.5 到约 4
铬	从约 10 到约 14
钼	从约 0.5 到约 6
镍	从约 7 到约 11
钴	从 0 最高到约 9
钽	最大约 0.1
铌	最大约 0.1
钒	最大约 0.1
钨	最大约 0.1
铝	从约 0.05 到约 0.6
钛	从约 0.4 到约 1.4
硅	最大约 0.7
锰	最大约 0.1

铁 衡量

以及通常存在的通常的炼钢添加剂和杂质。

如在上面提到的现有技术 US-A-5632826、WO-A-93/07303、WO-A-01/14601 和 WO-A-01/36699 所描述的，这种不锈钢由于析出硬化的结果在马氏体微结构中包含类结晶微粒。

为了完成根据本发明的表面处理，选择特定的析出硬化不锈钢，其具有如下组分（按重量百分比）：

C + N	最大约 0.05
铬	12.00
锰	0.30
镍	9.00
钼	4.00
钛	0.90
铝	0.30
硅	0.15
铜	2.00
铁	衡量

对这种钢施加低静摩擦涂层，所述涂层主要包括氮化钛或类金刚石（DLC），其用 PVD 技术施加。这包括将金属件暴露在约 450 至 500 °C 之间的温度下几个小时。在该温度范围，并且在确定的时间间隔之后，该钢发生硬化，从而获得 650Hv 大小的硬度。以这种方式，在同一操作中获得非常好的涂层支承。由于较低的处理温度，该工件以很高的精度保持其形状和尺寸，这将导致相当简化的加工方法。同时，尽管层很薄，其厚度为约 6 μ m（微米）的量级，但是与常规的硬化表面的 25 μ m 厚的硬铬层相比，获得非常好的耐磨损性。因此，本发明的优点在于施加低静摩擦和耐磨损的涂层和必要的表面硬化是在同一操作中完成的。

本发明的另一个显著的优点是当工件具有用于制造管状零件的管形时，由于根据本发明的不锈钢良好的冷加工性，容易制造管状产品，因而可以避免对通常可得到的杆形产品所需要的费用大的长孔钻削操作。

应当注意，当例如，在一些发动机部件中需要特别硬的和耐磨损的表面时，包括在基质和根据本发明的 PVD 涂层之间进行等离子体氮化本发明的改变是可行的。等离子体氮化是另一种表面硬化方法，该方法在约 100 到约 1000Pa（约 1 到约 10 毫巴）的压力下在包含氮气的混合气体中以辉光放电的形式进行。这是处理不锈钢表面所用的方法之一，因而导致具有高硬度和极好耐磨损的氮气扩散层。氮化硬化通过在表面层析出氮化物引起。等离子体氮化是最近研制的表面硬化工艺。由于在这种方法中能够建立同样的热化学条件，这种工艺取代传统的氮化方法，例如气体氮化和氮化渗碳（短期气体氮化、盐浴渗氮和太尼费尔（tenifer）（盐浴氮化工艺有时称作“Tuffride 方法”）处理）。等离子体氮化达到更高的硬度和耐磨损，同时产生较小的变形。而且，等离子体氮化是非常成本有效的。这是由于往往不需要随后的机械加工、精加工和残留物除去工艺。同样，也不需要例如抛光、渗磷等补充保护措施。

等离子体氮化在真空炉内进行。采用约 400 到约 580℃ 的范围内的处理温度，以满足有关工艺要求。通常处理温度是在约 420 到约 500℃ 的范围内。根据被处理的零件以及所希望的结构和形成的层的厚度，处理时间在约 10 分钟到约 70 小时之间变化。最常用的工艺气体是氨、氮气、甲烷和氢气。氧和二氧化碳通常用于氧化作用之后的腐蚀保护步骤中。除了所用的工艺气体的类型之外，压力、温度和时间是处理工艺的主要参数。根据本领域的技术人员知识，通过改变这些参数，能够精确地调整等离子体氮化工艺，以在任何被处理的零件中达到精确的希望性质。

任何铁基材料都能够进行等离子体氮化。该方法不需要使用特定类型的氮化钢。而且，等离子体氮化得到的结果可以用极精确的精度重现。这一点在制造系列产品时特别重要。但是，等离子体氮化不明显减少静摩擦。在约 450 至约 500℃ 的温度下对不锈钢进行两次处理不会产生问题，因为它很容易经受该温度而没有变软的趋势。

该不锈钢的机械性能为：

拉伸强度， R_m	1700 MPa 至 2000 MPa
屈服强度， $R_{p0.2}$	1500 MPa 至 1800 MP
延伸率	8% 至 6%
弹性模量	200 000 Mpa
总硬度	450 至 650Hv10，约 45 至 58HRC
表面硬度	约 3000 Hv10
韧性	冲击强度（Charpy V） 在 -20℃，最小为 27J

本发明的钢即便在高达 400℃ 的高温下长时间使用后仍保持其机械性质。

本发明的钢的热膨胀系数低于碳钢约 10%，低于常规不锈钢，如 ASTM 型的 304L，30% 以上。本发明的钢可以冷成形，并且能够弯曲到绷紧的（tight）半径。它还适于普通的加工操作，例如切割、车削和磨削。

还有，当使用 TIG 和 MIG 焊接方法时，该钢具有良好的焊接性。本发明的钢的另一个优点是，与例如标准的钢，如 ASTM 型的 304L，相比，还提高了抗腐蚀性。

在前面的说明中已经描述了本发明的原理、优选实施例和操作模

式。但是，这里想要保护的本发明不解释为限制在所公开的具体形式，因为这些形式被认为是说明性的，而不是限制性的。本领域的技术人员在不脱离本发明精神实质的情况下能够进行各种变化和改变。