



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102471845 A

(43) 申请公布日 2012. 05. 23

(21) 申请号 201080030984. 8

大石胜彦

(22) 申请日 2010. 07. 13

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

(30) 优先权数据

公司 11021

2009-166778 2009. 07. 15 JP

代理人 陈平

(85) PCT申请进入国家阶段日

(51) Int. Cl.

2012. 01. 10

C22C 38/00 (2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

C22C 38/22 (2006. 01)

PCT/JP2010/061812 2010. 07. 13

C22C 38/60 (2006. 01)

(87) PCT申请的公布数据

C23C 14/06 (2006. 01)

W02011/007770 JA 2011. 01. 20

(71) 申请人 日立工具股份有限公司

地址 日本国东京都

申请人 日立金属株式会社

(72) 发明人 本多史明 横山健儿 井上谦一

久保田邦亲 上原利弘 大野丈博

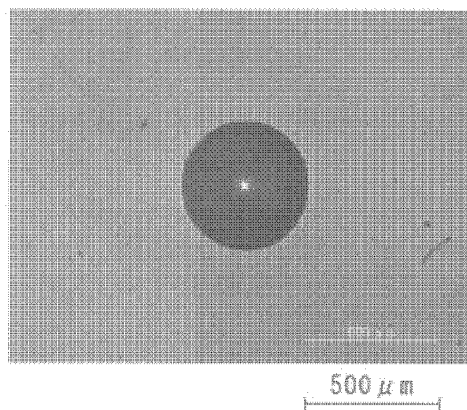
权利要求书 2 页 说明书 14 页 附图 1 页

(54) 发明名称

具有出色的涂层附着性的表面涂覆滑动部件
及其制造方法

(57) 摘要

本发明提供了一种具有出色的硬涂层附着性的表面涂覆滑动部件, 以及一种用于制造所述部件的方法。该表面涂覆滑动部件是其中将硬涂层通过物理沉积形成在基材的表面上的滑动部件, 所述基材由以下各项形成: 以质量百分数计, C: 0.5 至 0.8%, Si: 0.1 至 1.5%, Mn: 0.2 至 1.0%, Cr: 8.0 至 13.5%, 以 (Mo+1/2W) 计 Mo 和 / 或 W: 0.5 至 4.0%, 以及 N: 0.01 至 0.1%, 并且余量为 Fe 和杂质。物理沉积涂层是进一步由类金刚石碳涂层覆盖的钛金属涂层。用于制造涂覆表面部件的方法包括为了向具有上述组成的基材表面涂布物理沉积涂层的溅射, 所述物理沉积涂层由钛金属涂层以及之后形成表面层的类金刚石碳涂层组成。优选在涂布物理沉积涂层之前对该基材进行氩气轰击。



1. 一种具有出色的涂层附着性的表面涂覆滑动部件,其中基材的表面用硬质物理气相沉积膜涂覆,所述基材以质量%计包含,C:0.5%至0.8%,Si:0.1%至1.5%,Mn:0.2%至1.0%,Cr:8.0%至13.5%,Mo和/或W:0.5%至4.0%(以Mo+1/2W计),N:0.01%至0.1%,并且余量组成为Fe和杂质,其中所述物理气相沉积膜包含钛金属膜和进一步涂覆所述钛金属膜的一类金刚石碳膜。

2. 根据权利要求1所述的具有出色的涂层附着性的表面涂覆滑动部件,其中所述基材以质量%计包含,Cr:9.0%至11.0%。

3. 根据权利要求1或2所述的具有出色的涂层附着性的表面涂覆滑动部件,其中所述基材以质量%计包含,S:0.1%以下、Ca:0.1%以下、和Mg:0.03%以下中的一种以上。

4. 根据权利要求1至3中的任一项所述的具有出色的涂层附着性的表面涂覆滑动部件,其中所述基材以质量%计包含,V:1.0%以下、Cu:0.5%以下、Nb:0.3%以下、和Ni:1.0%以下中的一种以上。

5. 根据权利要求1至4中的任一项所述的具有出色的涂层附着性的表面涂覆滑动部件,其中所述基材具有58HRC以上的硬度。

6. 根据权利要求1至5中的任一项所述的具有出色的涂层附着性的表面涂覆滑动部件,其中所述物理气相沉积膜包含具有1000HV以上的表面硬度的类金刚石碳膜。

7. 根据权利要求1至6中的任一项所述的具有出色的涂层附着性的表面涂覆滑动部件,其中所述物理气相沉积膜在所述钛金属膜和所述类金刚石碳膜之间包含由钛和碳组成的混合梯度膜,在所述混合梯度膜中钛含量朝向所述类金刚石碳膜一侧逐渐降低。

8. 一种用于制造具有出色的涂层附着性的表面涂覆滑动部件的方法,其中基材的表面用硬质物理气相沉积膜涂覆,所述基材以质量%计包含,C:0.5%至0.8%,Si:0.1%至1.5%,Mn:0.2%至1.0%,Cr:8.0%至13.5%,Mo和/或W:0.5%至4.0%(以Mo+1/2W计),N:0.01%至0.1%,并且余量组成为Fe和杂质,

所述方法包括根据溅射法用钛金属膜涂覆所述基材,并且之后用类金刚石碳膜作为表面层涂覆所述基材,借此用包含所述钛金属膜和所述类金刚石碳膜的所述物理气相沉积膜涂覆所述基材。

9. 根据权利要求8所述的用于制造具有出色的涂层附着性的表面涂覆滑动部件的方法,其中,在用所述物理气相沉积膜涂覆所述基材之前,在所述基材上进行氩气轰击。

10. 根据权利要求8所述的用于制造具有出色的涂层附着性的表面涂覆滑动部件的方法,其中,在用物理气相沉积膜涂覆所述基材之前,在所述基材上根据电弧离子镀方法进行钛金属离子轰击,并且随后,将所述基材用所述钛金属膜涂覆并且之后用所述类金刚石碳膜作为所述表面层涂覆,以便形成包含所述钛金属膜和所述类金刚石碳膜的所述物理气相沉积膜。

11. 根据权利要求10所述的用于制造具有出色的涂层附着性的表面涂覆滑动部件的方法,其中在所述基材上进行所述钛金属离子轰击之前,在所述基材上进行氩气轰击。

12. 根据权利要求10或11所述的用于制造具有出色的涂层附着性的表面涂覆滑动部件的方法,其中,在所述钛金属离子轰击完成后,接着在将所述基材保留在处理室中的同时,根据溅射法用所述物理气相沉积膜涂覆处理过的基材。

13. 根据权利要求8至12中的任一项所述的用于制造具有出色的涂层附着性的表面涂

覆滑动部件的方法,其中所述基材以质量%计包含,Cr :9.0%至 11.0%。

14. 根据权利要求 8 至 13 中的任一项所述的用于制造具有出色的涂层附着性的表面涂覆滑动部件的方法,其中所述基材以质量%计包含,S :0.1%以下、Ca :0.1%以下、和 Mg :0.03%以下中的一种以上。

15. 根据权利要求 8 至 14 中的任一项所述的用于制造具有出色的涂层附着性的表面涂覆滑动部件的方法,其中所述基材以质量%计包含,V :1.0%以下、Nb :0.3%以下、Ni :1.0%以下、和 Cu :0.5%以下中的一种以上。

16. 根据权利要求 8 至 15 中的任一项所述的具有出色的涂层附着性的表面涂覆滑动部件,其中所述基材具有 58HRC 以上的调节硬度。

17. 根据权利要求 8 至 16 中的任一项所述的用于制造具有出色的涂层附着性的表面涂覆滑动部件的方法,其中所述物理气相沉积膜包含具有 1000HV 以上的表面硬度的类金刚石碳膜。

18. 根据权利要求 8 至 17 中的任一项所述的用于制造具有出色的涂层附着性的表面涂覆滑动部件的方法,其中所述物理气相沉积膜的涂覆根据非平衡磁控溅射法进行。

19. 根据权利要求 8 至 18 中的任一项所述的用于制造具有出色的涂层附着性的表面涂覆滑动部件的方法,所述方法还包括在所述钛金属膜和所述类金刚石碳膜之间涂覆由钛和碳组成的混合梯度膜,所述混合梯度膜具有朝向所述类金刚石碳膜一侧逐渐降低的钛含量。

具有出色的涂层附着性的表面涂覆滑动部件及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及多种类型的表面涂覆有硬质膜的滑动部件,它们可以用于机械设备、汽车等,并且涉及一种用于制造所述滑动部件的方法。

背景技术

[0002] 因为通过用硬质膜如类金刚石碳(在下文中有时称作 DLC)膜或陶瓷膜涂覆金属基材的表面而形成的部件能够提高如耐磨损性和可滑动性这样的特性,所以它被用作在苛刻环境中使用的滑动部件。其中,涂覆有维氏(Vickers)硬度为 2000HV 至 3000HV 以上的 DLC 膜的滑动部件在耐磨损性和可滑动性方面出色,并且因此,可以将其广泛地使用。

[0003] 用于形成 DLC 膜的代表性方法包括化学气相沉积(在下文中有时称作 CVD)方法和物理气相沉积(在下文中有时称作 PVD 方法)。然而,在其中在涂覆操作过程中温度达到 1000℃ 以上的 CVD 方法的情况下,基材倾向于显著地变形。尤其是,在使用钢基材作为典型实例的情况下,所述钢基材包括最适合用于本案技术领域的工具钢,CVD 方法在由淬火和回火热处理引起的热处理应变方面是有问题的,所述淬火和回火热处理通常在涂覆操作之后进行。据此,在其中对于部件本身的形状要求精度的本案的技术领域中,有益的是应用能够在相对低的温度下形成膜并且在膜形成后不需要上述热处理的 PVD 方法。

[0004] 然而,即使在 PVD 方法的情况下,需要相当注意膜对基材的附着性。因此,已经提出了用于改善附着性的多种方法。例如,为了提高膜对工具钢基材的附着,已经提出了包括以下各步的方法:用氩气轰击基材的表面,并且之后根据溅射法用类金刚石碳对其涂覆(专利文献 1:JP2005-068499A)。关于这种轰击,已经提出了一种包括以下各步的方法:进行金属轰击,其中使用钛等作为所要涂覆的物质,以及之后用 DLC 膜以对于工具钢基材具有出色附着的中间金属膜居间来涂覆基材(专利文献 2:JP2003-082458A)。

[0005] 专利文献 1:JP 2005-068499A

[0006] 专利文献 2:JP 2003-082458A

[0007] 发明公开

[0008] 本发明所要解决的问题

[0009] 专利文献 1 和 2 中所描述的不同轰击作为用于改善物理气相沉积膜对基材的附着行的基本方式是有效的。除了这些轰击以外,专利文献 2 中描述的用中间金属膜涂覆也展现出进一步改善上述附着性的巨大效果。然而,为了在 PVD 方法的领域内改善 DLC 的涂层附着性,除了如专利文献 1 和 2 中所描述的“PVD 条件”的改善之外,最优化“基材自身”的改善也是有效的。

[0010] 换言之,在用硬质膜如 DLC 膜涂覆基材的情况下,即使基材在涂覆操作之前具有高硬度,该基材也通过涂覆操作过程中的加热变软,并且作为结果,可以容易地将 DLC 膜移除。该事实是本领域技术人员公知的。PVD 方法使得能够在比 CVD 方法的温度低的温度下进行涂覆处理,并且当形成 DLC 膜时基材的温度为大约 200℃。如果在该基材上进行上述轰击,在轰击操作过程中其温度达到 300℃ 以上。此外,如果在基材上进行具有高碰撞能量的

金属轰击,其温度达到 400℃ 以上。据此,在上述轰击的过程中需要即使在 500℃ 的高温下也几乎不变软并且具体地保持 58HRC 以上的高 Rockwell 硬度的材料作为基材。

[0011] 在主要以切割工具作为目标的专利文献 1 中,因为用作基材的高速工具钢含有大量的合金元素如 Mo、W、V 和 Nb,在 PVD 膜的形成过程中该基材保持高硬度。然而,虽然这种高速工具钢需要大量的昂贵合金元素的添加,它具有不足的耐蚀性。因此,其应用环境受到限制,并且因而,在本案的技术领域中该高速工具钢被认为是需要根本改进的基材。

[0012] 因此,本发明的目标是提供一种滑动部件,所述滑动部件即使在根据 PVD 方法将基材用 DLC 膜涂覆的过程中进行金属轰击的情况下也获得出色的涂层附着性。

[0013] 用于解决问题的方法

[0014] 本发明的发明人对于提供具有出色的涂层附着性的表面涂覆滑动部件进行了深入的研究。作为结果,本发明的发明人发现用中间金属膜涂覆基材的上述方法应该在通过 PVD 方法将基材用 DLC 膜涂覆之前进行。他们还发现在上述涂覆操作之前在基材上进行金属轰击是有效的。因而,发明人发现了保持高附着强度的基材,无论是否进行金属轰击所述基材都保持高硬度;即,优选即使在 500℃ 以上的高温处理下也保持 58HRC 以上的调节硬度 (adjustment hardness)。从而,他们完成了本发明的表面涂覆滑动部件。此外,发明人已经发现在上述金属轰击和随后的用中间膜涂覆基材的方法之间存在特定的且有效的组合条件。通过指定这种预形成膜处理条件,本发明的发明人完成了本发明的用于制造表面涂覆滑动部件的方法,通过所述方法,尤其可以显著地改善硬质膜的附着性。

[0015] 详细地,本发明涉及具有出色的涂层附着性的表面涂覆滑动部件,其中基材的表面涂覆有硬质物理气相沉积膜,所述基材以质量%计包含, C :0.5%至 0.8%, Si :0.1%至 1.5%, Mn :0.2%至 1.0%, Cr :8.0%至 13.5%, Mo 和 / 或 W :0.5%至 4.0% (以 Mo+1/2W 计), N :0.01%至 0.1%, 并且余量组成为 Fe 和杂质,其中所述物理气相沉积膜包含钛金属膜和进一步涂覆该钛金属膜的一类金刚石碳膜。该基材优选包含 Cr :9.0%至 11.0%。另外,该基材优选包含 S :0.1%以下、Ca :0.1%以下、以及 Mg :0.03%以下中的一种以上,或者进一步地,它优选包含 V :1.0%以下、Nb :0.3%以下、Ni :1.0%以下、和 Cu :0.5%以下中的一种以上。

[0016] 该基材适宜地具有 58HRC 以上的硬度。上述物理气相沉积膜适宜地包含具有 1000HV 以上的表面硬度的类金刚石碳膜。此外,物理气相沉积膜在钛金属膜与类金刚石碳膜之间适宜地包含由钛和碳组成的混合梯度膜,其中钛含量朝向类金刚石碳膜一侧逐渐的下降。

[0017] 同样,本发明涉及用于制造表面涂覆滑动部件的方法,其中基材的表面涂覆有硬质物理气相沉积膜,所述基材以质量%计包含, C :0.5%至 0.8%, Si :0.1%至 1.5%, Mn :0.2%至 1.0%, Cr :8.0%至 13.5%, Mo 和 / 或 W :0.5%至 4.0% (以 Mo+1/2W 计), N :0.01%至 0.1%, 并且余量组成为 Fe 和杂质,所述方法包括将基材根据溅射法用钛金属膜涂覆并且之后用类金刚石碳膜作为表面层涂覆,从而基材涂覆有包含钛金属膜和类金刚石碳膜的物理气相沉积膜。在用物理气相沉积膜涂覆基材之前需要在基材上进行氩气轰击。

[0018] 此外,适宜的是,在将基材用物理气相沉积膜涂覆之前,在基材上根据电弧离子镀膜方法进行钛金属离子轰击,并且随后,将所述基材用物理气相沉积膜涂覆。进一步适宜地是,在基材上进行钛金属离子轰击之前,在基材上进行氩气轰击。在完成钛金属离子轰击之

后,优选在将基材保留在处理室内的状态下,接着根据溅射法用物理气相沉积膜涂覆处理过的基材。

[0019] 该基材优选包含 Cr :9.0%至 11.0%。另外,该基材优选包含 S :0.1%以下、Ca :0.1%以下、和 Mg :0.03%以下中的一种以上,或者进一步地,它优选包含 V :1.0%以下、Nb :0.3%以下、Ni :1.0%以下、和 Cu :0.5%以下中的一种以上。此外,该基材适宜地具有 58HRC 以上的调节硬度。

[0020] 物理气相沉积膜适宜地包含具有 1000HV 以上的表面硬度的类金刚石碳膜。此外,适宜地根据非平衡磁控溅射法进行物理气相沉积膜的涂覆。此外,可以在钛金属膜与类金刚石碳膜之间进行由钛和碳组成的混合梯度膜的涂覆,该混合梯度膜具有朝向类金刚石碳膜一侧逐渐下降的钛含量。

[0021] 本发明的益处

[0022] 根据本发明,因为即使在其中在将基材通过物理气相沉积用 DLC 膜涂覆之前在其上进行金属轰击的情况下,该基材也保持高硬度,所以提供具有出色的涂层附着性的滑动部件变得可能。

[0023] 附图简述

[0024] [图 1] 图 1 是实施例中进行涂层附着性测试中作为本发明实施例的 17 号样品的膜上压痕的显微照片。

[0025] [图 2] 图 2 是实施例中进行涂层附着性测试中作为本发明实施例的 18 号样品的膜上压痕的显微照片。

[0026] [图 3] 图 3 是实施例中进行涂层附着性测试中作为比较例的 6 号样品的膜上压痕的显微照片。

[0027] 用于实施本发明的最佳方案

[0028] [本发明的表面涂覆滑动部件]

[0029] 本发明的表面涂覆滑动部件中包含的物理气相沉积膜的特征在于将钛金属的中间膜涂布在 DLC 膜之下。换言之,作为硬质膜的 DLC 膜的硬度达到大约 1000HV 以上,进一步 1500HV 以上,并且再进一步 2000HV 以上。据此,由膜的内应力引起的附着强度上的下降容易出现在基材与 DLC 膜之间。因此,在本发明中,作为用于降低该应力差的基本方式,将钛金属膜设置于基材与 DLC 膜之间。因为该中间金属膜与 DLC 膜比较具有低硬度,它可以缓冲基材与 DLC 膜之间产生的应力差。因为这种钛金属膜对由金属制成的基材具有高附着性,并且具有大约 200 至 300HV 的中等硬度,在上述缓冲应力作用方面它是出色的。此外,钛金属膜在涂覆操作的过程中具有高氧气补足作用,并且因此它是优选的金属物种。

[0030] 在根据 PVD 方法用 DLC 膜涂覆基材之前作为预处理在基材上进行的轰击具有清洁基材的表面的作用,并且因此,该处理对于提高涂层附着性是有效的。然而,如果基材的硬度在轰击过程中由于温度升高而过度减小,它导致涂层附着性的变差。即,通常在涂覆处理之前的基材阶段调节 PVD 涂覆部件的最终使用硬度。如果该部件由钢制成,则通过淬火和回火热处理进行硬度调节。如果目标调节硬度为 58HRC 以上,可以获得这样的硬度的回火温度区域在从低温大约 100℃至高温 500℃以上的范围之内,并且如此,它依赖于钢的类型而变化。据此,如果它是获得 58HRC 以上的上述硬度的回火温度为,例如,大约 200℃的钢,即使在 PVD-涂覆处理之前将该钢调节至 58HRC 以上的目标硬度,在随后的轰击过程中基材

的温度也升高。如果温度很大地超过回火温度,基材变软。

[0031] 因此,本发明的一个特征是硬度基本上不受到上述轰击影响的基材。即,虽然可以获得高调节硬度,如具体地 58HRC 以上,进一步地 59HRC 以上,并且再进一步地 60HRC 以上,在高回火温度下可以稳定地获得这种高调节硬度。即,本基材具有即使在用于金属轰击的 500℃ 的高温下也保持上述硬度的合金组成。另外,与传统的高速工具钢比较该新基材是廉价的并且具有出色的耐蚀性。因此,该基材用于提供足以在由机油等引起的高腐蚀环境下使用的滑动部件。下面将说明该基材的成分组成。

[0032] C:0.5%至 0.8 质量% (在下文中简称为%)

[0033] C 是这样的元素:它可以增强基材的硬度并且作为高温回火的结果与 Cr、Mo 或 W 形成碳化物,以便确保基材的耐磨损性。然而,如果 C 的量过大,会降低基材的韧性。此外,如果基材中固溶体 Cr 的量由于碳化物的形成而下降,耐蚀性可能也变差。相反,如果 C 的量过小,不能获得上述附加效果。据此,C 的量限定于 0.5%至 0.8%。优选的下限为 0.55%,并且更优选 0.6%。优选的上限为 0.75%,并且更优选 0.7%。

[0034] Si:0.1%至 1.5%

[0035] Si 是这样的元素:作为脱氧元素加入并且在本发明中的高温回火过程中可以增强硬度。然而,即使过量加入 Si,上述效果的增加达到峰值,并且相反地它可能影响韧性或可热加工性。据此,将 Si 的量设定为 0.1%至 1.5%。优选的下限为 0.4%,更优选 0.6%,并且再优选 0.8%。优选的上限为 1.3%,并且更优选 1.1%。

[0036] Mn:0.2%至 1.0%

[0037] Mn 是这样的元素:它可以增加钢的强度而不使其韧性下降,并且也提高高温回火过程中的硬度。然而,如果基材含有过量的 Mn,它可以导致可加工性上的下降和低温韧性。同样,容易出现加工硬化,并且在加工过程中,材料的弹性极限、屈服点、抗张强度、疲劳极限等会增加,并且伸长和挤压会减少。此外,它可能引起回火过程中的脆化。因此,将 Mn 的量设定为 0.2%至 1.0%。优选的下限为 0.4%,并且更优选 0.6%。优选的上限为 0.8%。

[0038] Cr:8.0%至 13.5%

[0039] Cr 可以改善可淬火性,并且通过控制合适的上限和下限,可以将通过高温回火获得的硬度增加至最大。另外,Cr 还可以提高基材的耐蚀性。因此,Cr 是用于增强滑动部件的通用性的重要元素。因为 Cr 的过量加入会影响可加工性和低温韧性,将 Cr 的量设定为 8.0%至 13.5%。优选的下限为 9.0%。优选的上限为 12.0%,并且更优选 11.0%。

[0040] Mo 和 / 或 W:0.5%至 4.0% (以 Mo+1/2W 计)

[0041] Mo 和 W 是这样的元素:可以通过固溶体硬化或碳化物的析出硬化提高高温回火之后的抗软化性,并且也可以提高耐磨损性和耐热疲劳性。此外,它们是可以形成硬碳化物并提高硬度的元素。可以单独地或者以其组合加入 Mo 和 W。因为 W 的原子量是 Mo 的原子量的两倍,可以通过式 (Mo+1/2W) 控制它们的含量。如果 Mo 和 W 的量过大,由于碳化物富集会导致可加工性的下降和韧性的裂化。据此,在本发明中,将 Mo 和 / 或 W 的量设定为 0.5%至 4.0%。优选的下限为 1.0%。优选的上限为 3.0%。

[0042] N:0.01%至 0.1%

[0043] N 是这样的重要元素:它具有固溶体硬化和氮化物的析出硬化的功能,以及将晶粒处理为细粒子的作用,并且可以增强基材的硬度。同样,N 是对于在得自高温回火的硬度

方面和蠕变特性方面改善有效的元素。然而,N 的过量加入可以降低可加工性和低温韧性。据此,将 N 的量设定为 0.01%至 0.1%。优选的下限为 0.03%,并且更优选 0.04%。优选的上限为 0.08%,并且更优选 0.07%。

[0044] 除了上述元素之外,必要时也可以将不可避免地混入至普通钢中的 S、Ca、Mg、V、Cu、Nb 和 Ni 加入至本发明的基材。

[0045] 下列各项中的一种以上:

[0046] S :0.1%以下,

[0047] Ca :0.1%以下,和

[0048] Mg :0.03%以下。

[0049] 因为 S 与基材中的 Mn 等形成硫化物以致提高切削性,如果需要可以将其加入。然而, S 的过量加入会影响热加工性、耐焊接裂纹性和耐蚀性。因此,即使加入这种 S,其量为适宜地 0.1%以下。优选的下限为 0.001%,并且更优选 0.004%。优选的上限为 0.08%,并且更优选 0.05%。适宜的是尽可能将 S 的量抑制在 0.01%以下。

[0050] 另一方面, Ca 和 Mg 是可以产生多种夹杂物或与上述 S 形成硫化物以提高切削性的元素。据此,按需要,可以将 Ca、Mg 和上述 S 中的一种或两种以上组合加入。当加入这样的 Ca 和 Mg 时,Ca 的量为优选 0.001%以上,并且 Mg 的量为优选 0.0002%以上。为了防止韧性等由于夹杂物的富集而变差,优选的是将 Ca 的量设定为 0.1%以下并且将 Mg 的量设定为 0.03%以下。适宜地,可以将 Ca 的量抑制在 0.01%以下,并且可以将 Mg 的量抑制在 0.005%以下。

[0051] 下列各项中的一种以上:

[0052] V :1.0%以下,

[0053] Nb :0.3%以下,

[0054] Ni :1.0%以下,以及

[0055] Cu :0.5%以下。

[0056] 除了上述元素之外,也可以将 V、Nb、Ni 和 Cu 中的一种以上作为任选元素加入至本发明的基材。因为 V 具有提高抗软化性的作用,以及也提高如硬度、强度和韧性这样性质的作用,可以将其以 1.0%以下的范围内的量加入。因为 Nb 具有防止晶粒在高温回火过程中变大的效果,可以将其以 0.3%以下的范围内的量加入。因为 V 和 Nb 是昂贵的,适宜地将这些元素的使用限制在上述范围之内,无论是否将其加入。可以将能够提高韧性和可硬化性的 Ni 以 1.0%以下的范围内的量加入。因为 Cu 具有提高耐蚀性等的效果,可以将其以 0.5%以下的范围内的量加入。

[0057] 即使将上述基材加热至 400℃至 500℃,或者更高的高温,也可能保持 58HRC 以上的良好硬度。据此,对于表面通过 PVD 方法涂覆有 DLC 膜的滑动部件,这样的基材是最优的:在涂覆操作之前在其上特别地进行轰击。

[0058] 关于所要涂覆在此新基材上的物理气相沉积膜,优选的是将由钛和碳组成的,其中钛含量朝向 DLC 膜一侧逐渐下降的混合梯度膜设置在上述钛金属膜与 DLC 膜之间。传统上,DLC 膜不利之处在于因为其内应力大而具有低附着强度。因此,在本发明中,如上所述,将钛金属膜作为中间膜引入以减轻这个关于应力的问题。除此之外,适宜的是将在 DLC 膜与钛金属膜之间设置由钛和碳组成的混合梯度膜,其中钛含量朝向 DLC 膜一侧逐渐降低。

从而,可以获得进一步减少应力的效果,并且基材与物理气相沉积膜之间的总附着性提高。此外,在这种情况下,因为该中间金属膜的金属物种是构成梯度膜的金属(即钛),可以容易地确定并调节膜的总构成。

[0059] 为了获得膜的功能和附着性两者,适宜地将本发明的上述物理气相沉积膜控制为以从钛金属膜开始膜的总厚度计大约 0.5 至 3mm。

[0060] 用于制备本发明的表面涂覆滑动部件的方法

[0061] 除了提供用于 PVD 的上述基材(当进行轰击时是最优的)以外,提供用于使用 PVD 膜进行实际涂覆处理的最优条件是本发明的另一个特征,以致可以建立用于制造具有出色的涂层附着性的表面涂覆滑动部件的方法。换言之,为了提高 DLC 膜的附着性,在基材上进行作为预涂覆处理的轰击是有效的。然而,在上述轰击之后中间金属膜的形成是必须要素(如上所述)。即,在本发明中,无论这种轰击存在或者不存在,在 DLC 膜的形成之前都将基材用由钛金属组成的中间膜涂覆。

[0062] 为了获得平滑的 DLC 膜,有效的是用该钛金属膜根据溅射法涂覆基材。即,当根据电弧离子镀方法形成钛金属膜时,不利的是从充当膜的蒸气源的钛金属靶容易产生熔融的粒子(小液滴),并且如果膜内含有这种小液滴,钛金属膜的表面粗糙度可能变高。如果钛金属膜具有高表面粗糙度,将要在其上形成的 DLC 膜的表面粗糙度也变高。作为结果,抗咬合性会稍微变差。

[0063] 在将基材用上述钛金属膜涂覆之后,将其根据溅射法用 DLC 膜涂覆。通过使用溅射法,可以形成具有很少缺陷的光滑 DLC 膜。在这里,当将基材用 DLC 膜涂覆时,适宜的是在涂覆操作的过程中调节施加至基材的偏压。即,如果在涂覆操作的过程中将偏压设定为相对较低(负压),随着硬度下降(变软)附着性提高。然而,根据本发明,通过钛金属膜的引入以及,例如,下述轰击的组合使用已经获得了足够的涂层附着性。因此,即使将偏压设定的相对高也可以保持足够的涂层附着性,并且从而增加了 DLC 膜的硬度。

[0064] 另一方面,如果将上述偏压设定的过低,变得难以形成 DLC 膜自身。相反,如果偏压过高,存在装置的温度在涂覆操作过程中过度升高的担忧,并且可能出现装置的故障,膜自身的劣化,以及基材的软化。考虑到这些问题,在本发明的 DLC 膜的形成过程中所施加的偏压为优选设定至大约 -40 至 -250V。作为在 DLC 膜的形成之前在上述钛金属膜,或者优选的混合梯度膜的形成过程中施加的偏压,可以没有任何问题地施加在 DLC 膜的形成过程中施加的上述偏压。

[0065] 在上述溅射法中优选通过非平衡磁控溅射法形成包含钛金属膜和 DLC 膜的物理气相沉积膜。作为用于用包含 DLC 膜的物理气相沉积膜涂覆基材的方式,存在传统上应用的非平衡磁控溅射法,上述方法通过有意地使得溅射源的磁场不平衡而提高到达基材的等离子体辐射,从而它在致密并且高附着性的膜的形成方面是有益的。据此,同样在本发明中,优选可以应用非平衡磁控溅射法形成包含钛金属膜和 DLC 膜的物理气相沉积膜。因为非平衡磁控溅射法能够使得不产生熔融粒子,所以可以形成光滑的膜。

[0066] 在将基材用上述物理气相沉积膜涂覆之前,可以在其上进行传统的氩气轰击。当进行这种氩气轰击时,适宜地将施加于基材的偏压设定为大约 -100 至 -600V。

[0067] 此外,为了提高 DLC 膜的附着性,当在将基材用上述物理气相沉积膜涂覆之前在其上进行金属轰击时,在金属轰击与随后的中间金属膜的形成之间需要特定的并且有效的

组合条件。即，在 DLC 膜的形成之前，在基材上根据电弧离子镀方法进行钛金属离子轰击，并且之后，根据溅射法在其上形成包含钛金属的中间膜。

[0068] 如果尚未用本发明的包含上述中间金属膜的物理气相沉积膜涂覆的基材仅通过氩气轰击预处理，在一些情况下，在膜与基材之间的界面处产生大量的氧，并且它导致差的附着性。在界面处产生的这种氧主要是由最初就形成在基材的表面上的氧化膜引起，并且因此，它是难以通过氩气轰击移除的残留元素。

[0069] 相反，因为得自本发明的金属离子轰击的电离元素的比重大于得自氩气轰击的电离元素的比重，它导致高碰撞能量，并且易于将基材的表面上的氧化膜移除。另外，通过施加电弧离子镀方法而不是溅射法，自然地，所生成的与基材产生碰撞的离子的量显著增加。因此，将氧化膜从基材的表面移除的能力提高，并且可以获得增加膜对基材的附着性的效果。据此，通过在金属离子轰击完成之后将基材根据下述溅射法用物理气相沉积膜（即，钛金属膜和 DLC 膜）涂覆，本发明的特征可以在于，这种溅射法可以应用于一系列的涂覆处理并且电弧离子镀方法可以仅应用于金属离子轰击。为了获得上述效果，在金属离子轰击过程中适宜地向基材施加大约 -400 至 -1000V 的高负压作为偏压。

[0070] 此外，在该金属离子轰击中使用的金属物种适宜地为钛。因为钛与氧是高反应性的，所以除了上述物理作用之外可以通过化学作用将氧化膜进一步移除。在进行本发明的钛金属离子轰击之前，可以进行传统的氩气轰击。传统的氩气轰击与钛金属离子轰击的组合使用是优选的。在进行氩气轰击的情况下，在操作过程中适宜地将施加至基材的偏压设定为大约 -100 至 -600V。

[0071] 通过用与在钛金属离子轰击中所使用的金属元素相同的金属膜涂覆之前已经通过上述钛金属离子轰击处理过的基材，进一步提高了基材对钛金属膜的附着性。在其中使用电弧离子镀方法用于钛金属离子轰击的本发明中，痕量的钛金属元素可能留在处理过的基材的表面上。因此，通过使用含有同类的钛金属而不是使用不同类的金属层在基材上形成中间金属膜，可以增强基材与中间金属膜之间的亲和性。据此，当在金属离子轰击中使用钛时，适宜的是使用钛膜作为中间金属膜。

[0072] 在根据电弧离子镀方法进行钛金属离子轰击之后，优选的是随后在其中将基材保留在处理室的状态下根据溅射法在这样处理过的基材上进行涂覆处理。在其中将所要处理的产品（基材）放在室中并且之后对其进行涂覆处理的物理气相沉积装置的情况下，如果在金属离子轰击完成之后将基材从处理室移出，氧化膜和杂质可能再次在基材上形成。因此，适宜的是在其中将基材保持在处理室中的状态下连续进行上述金属离子轰击和随后的根据溅射法的涂覆处理。另外，最优选的是在上述单一的室中进行包括最后用 DLC 膜的涂覆处理的一系列涂覆处理。据此，物理气相沉积装置包括对于所要进行的包括轰击的一系列物理气相沉积处理所需的装置，如电弧离子镀蒸气源和溅射靶。

[0073] 在上述一系列处理步骤中，无论轰击存在或是不存在，优选的是在涂覆步骤之前进行升温步骤以移除在基材的表面上存在的沉积物。特别是，在属于本发明技术领域的滑动部件的情况下，其中通过进行机械加工如切割制备其基材，适宜的是进行上述升温步骤以移除附着至基材的表面的油等。重要的是在 500℃ 以上的高温进行升温步骤。同样在这方面，因为本发明的基材在耐高温软化方面出色，它在涂覆处理之后能够保持高涂层附着性。

[实施例]

[0074] 作为用于表面处理的基材,准备了各自由表 1 中所示成分制成的盘状试样(直径:20mm×厚度:5mm),将它们各自调节为具有预定硬度。3 号基材是 JIS-SUJ2。选择在其下所有基材都可以达到 58HRC 以上的条件作为用于硬度调节的热处理条件。作为结果,用于除了 3 号和 15 号基材之外的基材的回火温度高于 500℃,而 3 号和 15 号基材的回火温度是在 200℃附近的低温范围内。通过镜面机械抛光将每个试样的平面抛光,并且之后使用碱超声波将其洗净。

[0075]

[表 1]

基材号		成分组成(质量%) 括号[]内的数值表示 ppm															备注			
		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	W	V	Nb	Cu	Al	N	[Mg]		[Ca]	[O]	Fe*
1	0.67	1.00	0.71	0.022	0.003	0.10	9.84	2.04	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.05	0.046	1	<1	27	余量	本发明
2	0.64	0.99	0.69	0.004	0.018	<0.01	13.29	1.96	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.05	0.073	2	<1	27	余量	
3	1.03	0.25	0.25	0.020	<0.001	0.10	1.45	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.05	0.003	<1	<1	18	余量	
4	0.65	1.43	0.32	0.022	0.003	0.09	9.90	1.99	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.005	0.035	<1	<1	28	余量	比较例
5	0.64	1.40	0.30	0.023	0.005	0.10	10.24	1.96	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.001	0.050	<1	<1	54	余量	
6	0.65	1.03	0.30	0.024	0.004	0.11	10.20	1.98	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.002	0.049	<1	<1	34	余量	
7	0.67	1.03	0.70	0.019	0.003	0.10	9.36	0.01	4.18	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.004	0.045	<1	<1	67	余量	本发明
8	0.65	1.02	0.68	0.026	0.003	0.10	9.90	1.01	1.99	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.002	0.048	<1	<1	47	余量	
9	0.67	0.99	0.70	0.024	0.002	0.11	10.01	2.01	<0.01	0.04	0.002	0.02	0.020	0.042	0.045	<1	<1	10	余量	
10	0.66	1.01	0.68	0.022	0.002	0.08	10.00	2.01	<0.01	0.03	0.004	0.02	0.023	0.045	1	<1	<1	17	余量	比较例
11	0.64	0.98	0.69	0.022	0.008	0.06	9.93	2.03	<0.01	0.04	0.005	0.02	0.028	0.045	4	1	8	余量		
12	0.64	1.05	0.67	0.020	0.006	0.07	10.02	2.00	<0.01	0.04	0.002	0.02	0.027	0.047	4	50	64	余量		
13	0.71	0.27	0.36	0.025	0.065	<0.01	7.31	0.92	<0.01	0.22	0.10	<0.01	0.030	<0.01	<0.01	<1	<1	15	余量	
14	1.45	0.25	0.40	0.025	0.001	<0.01	12.00	1.00	<0.01	0.25	<0.01	<0.01	0.020	<0.01	<0.01	<1	<1	20	余量	
15	0.65	0.35	0.70	0.030	0.005	<0.01	13.00	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.020	<0.01	<0.01	<1	<1	20	余量	

[0076] 将所制备的 1 号至 15 号基材放置在具有 1.4m³ 的室容积 (其中插入所要处理的产品空间 :0.3m³) 的非平衡磁控溅射装置中,并且之后通过将它们在真空中加热充分地

进行脱气,其中温度为 773K 并且压力为 1×10^{-3} Pa。之后使用氩气等离子体在 723K 的温度下在 2.0Pa 的压力下在 -200V 至 -500V 的偏压下进行轰击 5 分钟。随后,在一些基材上,根据电弧离子镀方法使用钛金属在 723K 的温度下在 -500V 至 -800V 的偏压下进行金属离子轰击 2 分钟。

[0077] 在上述处理之后,在其中将基材保留在室中的状态下在每个基材上进行包括用最终的 DLC 膜的涂覆处理的 PVD 涂覆处理,以便制备带有 1 号至 30 号评价样品的滑动部件。根据非平衡磁控溅射法,使用钛靶和石墨靶,在预定的偏压下进行涂覆处理。首先,将钛层作为中间金属膜形成。在钛层上,形成钛和碳的混合梯度膜,其中钛含量逐渐降低而碳含量逐渐增加。之后,形成 DLC 膜作为最外层。进行这些涂覆处理以使得总膜厚度成为 $1.5 \mu\text{m}$ 。当在涂覆处理过程中施加 -50V 的偏压时 DLC 膜的硬度为大约 2000HV,并且当在涂覆处理过程中施加 -200V 的偏压时为大约 3500HV。在上述轰击和涂覆处理过程中的偏压条件和 1 号至 30 号样品的膜硬度总结在表 2 中。

[0078] [表 2]

[0079]

样品号	基材号	偏压(V) * 负压					膜硬度 (HV)	备注
		预涂覆处理		涂覆处理				
		Ar 轰击	Ti 轰击	中间 Ti 膜	Ti/C 梯度膜	DLC 膜		
1	1	200	800	50	50	50	2100	本发明
2		200	500	50	50	50	2150	
3		500	500	50	50	50	2205	
4		500	500	50	50	200	3490	
5	2	200	500	50	50	50	2025	
6	3	200	500	50	50	50	2240	比较例
7	4	200	未进行	50	50	50	2200	本发明
8		200	500	50	50	50	2200	
9	5	200	未进行	50	50	50	2200	
10		200	500	50	50	50	2200	
11	6	200	未进行	50	50	50	2200	
12		200	500	50	50	50	2200	
13	7	200	未进行	50	50	50	2200	
14		200	500	50	50	50	2200	
15	8	200	未进行	50	50	50	2200	
16		200	500	50	50	50	2200	
17	9	200	未进行	50	50	50	2200	
18		200	500	50	50	50	2200	
19	10	200	未进行	50	50	50	2200	
20		200	500	50	50	50	2200	
21	11	200	未进行	50	50	50	2200	
22		200	500	50	50	50	2200	
23	12	200	未进行	50	50	50	2200	
24		200	500	50	50	50	2200	
25	13	200	未进行	50	50	50	2200	比较例
26		200	500	50	50	50	2200	
27	14	200	未进行	50	50	50	2200	
28		200	500	50	50	50	2200	
29	15	200	未进行	50	50	50	2200	
30		200	500	50	50	50	2200	

[0080] 表3显示了在上述硬度调节(回火)过程中和在涂覆处理之后带有1号至30号样品的滑动部件中每一个的基材硬度。另外,使用 Rockwell 硬度测试仪 (AR-10, 由 Mitutoyo

Corporation 制造) 在 C 坐标下在每个样品的膜 (DLC 膜) 的表面上制造压痕。将压痕在光学显微镜下观察, 并且之后评价压痕周围产生的裂纹的程度, 借此评价涂层附着性。

[0081] [表 3]

[0082]

样品号	基材号	基材硬度(HRC)		备注
		调节过程中(回火硬度)	涂覆处理之后	
1	1	61.5	61.5	本发明
2		61.5	61.5	
3		61.5	61.5	
4		61.5	61.5	
5	2	60.5	60.5	
6	3	63.5	47.0	比较例
7	4	61.5	61.5	本发明
8		61.5	61.5	
9	5	61.7	61.7	
10		61.7	61.5	
11	6	61.8	61.5	
12		61.8	61.8	
13	7	61.6	61.6	
14		61.6	61.6	
15	8	61.0	61.0	
16		61.0	61.0	
17	9	61.2	61.0	
18		61.2	61.2	
19	10	61.3	61.5	
20		61.3	61.3	
21	11	61.4	61.5	
22		61.4	61.4	
23	12	61.2	61.0	
24		61.2	61.0	
25	13	58.5	58.5	比较例
26		58.5	58.5	
27	14	59.5	59.0	
28		59.5	58.0	
29	15	59.7	59.7	
30		59.7	57.0	

[0083] 在 1 号至 5 号样品(1 号和 2 号基材)以及 7 号至 24 号样品(4 号至 12 号基材)的情况下,对于它们的每一个选择了最优的基材,与回火硬度比较涂覆处理之后的基材的

硬度基本上没有下降。即使在进行其过程中基材的温度达到 400℃ 以上的金属离子轰击的情况下, 基材也保持 58HRC 以上的高硬度。另外, 在用由钛组成的中间金属膜涂覆之后用具有高硬度的 DLC 膜涂覆的 1 号至 5 号样品以及 7 号至 24 号样品在上述测试中的压痕周围产生很少的裂纹, 并且因此它们在附着性方面是出色的 (图 1 和 2 分别显示了在 17 号和 18 号样品的膜上制造的压痕的显微照片)。

[0084] 另一方面, 在 6 号样品 (3 号基材) 和 25 号至 30 号样品 (13 号至 15 号基材) 的情况下, 对于它们的每一个选择了不满足本发明的成分组成的基材, 在一系列涂覆步骤中未在其上进行金属离子轰击的基材保持 58HRC 以上的硬度。然而, 如果进行金属离子轰击, 分别由通过低温回火调节的 3 号和 15 号基材制成的 6 号和 30 号样品不能保持 58HRC 的硬度。尤其是, 在由包含较低量的 Cr 并且不包含加入其中的 Mo 和 W 的 3 号基材制成的 6 号样品, 其基材的硬度显著地下降, 并且在上述压痕周围产生很多裂纹 (图 2)。

[0085] 即使在 25 号至 29 号样品的情况下, 其每个基材 (13 号和 14 号基材) 都能够保持 58HRC 以上的硬度, 如果考虑到硬度调节的时间点, 对于 13 号基材难以包含低量的 Cr 以稳定地获得 59HRC 以上的硬度。在 14 号基材的情况下, 由于归因于过量 C 的添加的碳化物形成, 固溶体 Cr 消失, 并且因此该基材在韧性和耐蚀性方面差。

[0086] 工业实用性

[0087] 本发明可以用于滑动部件。该滑动部件所应用至的产品不限于金属, 并且该滑动部件也可以应用于塑料、木材, 以及需要作为硬质膜的特征的所有产品。具体地, 该滑动部件可以应用至汽车部件产品如气门挺柱、针或柱塞。

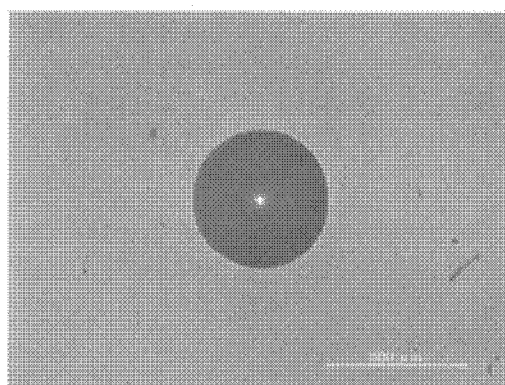


图 1

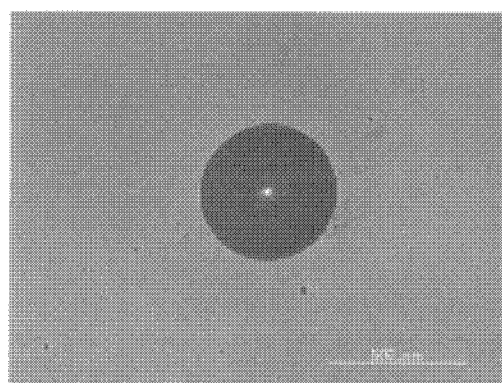


图 2

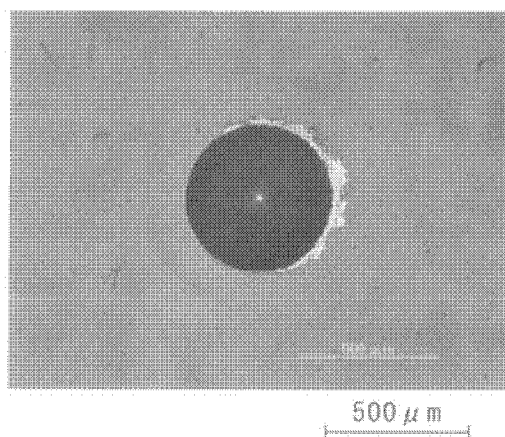


图 3