



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0131609
 (43) 공개일자 2018년12월10일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 30/00 (2006.01) *C23C 14/00* (2018.01)
C23C 14/06 (2006.01) *C23C 28/04* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C23C 30/005 (2013.01)
C23C 14/0021 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-7032347
- (22) 출원일자(국제) 2017년04월07일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2018년11월07일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2017/000437
- (87) 국제공개번호 WO 2017/174197
 국제공개일자 2017년10월12일
- (30) 우선권주장
 10 2016 003 998.1 2016년04월07일 독일(DE)

- (71) 출원인
 오를리콘 서피스 솔루션스 아크티엔게젤샤프트,
 페피콘
 스위스 8808 페피콘 에스제트 추러스트라쎄 120
- (72) 발명자
 카르너 요한
 리히텐슈타인 9495 트리센 애올레슈트라쎄 28
 베가노빅 나이트
 스위스 9470 부흐스 리트리슈트라쎄 9
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
 박장원

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **질화 폴리브덴 기반 코팅에 의한 마모 및/또는 마찰 감소**

(57) 요약

본 발명은 MoxCryN 층을 포함하는 코팅으로 피복된 표면을 포함하고 있는 부품에 관한 것이며, 여기서 Mo 및 Cr 만을 고려하는 경우에 x와 y는 원자 퍼센트로 나타낸 Mo 함량과 Cr 함량의 계수에 각각 상응하며, $x + y = 100$ 원자% 이다.

(52) CPC특허분류

C23C 14/0641 (2013.01)

C23C 28/044 (2013.01)

(72) 발명자

람 위르겐

스위스 7304 마이엔펠트 뮐레빈테슈트라쎄 12

비드리그 베노

스위스 7310 바트 라가즈 키르흐가쎄 4

명세서

청구범위

청구항 1

MoxCryN 층을 포함하는 코팅으로 피복된 표면을 포함하고 있는 부품으로서,
여기서, Mo 및 Cr만을 고려하는 경우에 x와 y는 원자 퍼센트로 나타낸 Mo 함량과 Cr 함량의 계수에 각각 상응하며, $x + y = 100$ 원자%인 것을 특징으로 하는 부품.

청구항 2

제1항에 있어서,
5 원자% $\leq y \leq 50$ 원자% 인 것을 특징으로 하는 부품.

청구항 3

제1항에 있어서,
20 원자% $\leq y \leq 40$ 원자% 인 것을 특징으로 하는 부품.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 코팅은 부품의 표면과 MoxCryN 층 사이에 증착된 CrN 층을 포함하는 것을 특징으로 하는 부품.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 부품은 자동차 부품 또는 정밀 부품인 것을 특징으로 하는 부품.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,
피복되는 부품의 표면은 65 HRC 이하의 경도를 갖는 것을 특징으로 하는 부품.

청구항 7

선행 청구항들 중 어느 한 항에 따른 부품을 제조하는 방법으로서,
MoxCryN 층은 반응성 PVD 공정에 의해 증착되는 것을 특징으로 하는 부품 제조 방법.

청구항 8

제6항에 있어서,
반응성 PVD 공정은 반응성 아크 PVD 공정이고, MoxCryN의 증착 동안 Mo 및 Cr을 포함하는 적어도 하나의 타겟 또는 Mo를 포함하는 적어도 하나의 타겟 및 Mo를 포함하는 적어도 하나의 타겟이 반응성 가스로서 질소를 포함하는 분위기에서 아크 PVD 기술을 사용하여 기화되는 것을 특징으로 하는 부품 제조 방법.

발명의 설명

기술분야

본 발명은 부품 표면의 마모 감소 또는 마찰 감소를 달성하기 위한 코팅에 관한 것이다. 이러한 부품은 예를 들어 자동차 분야 또는 정밀 부품(즉, 고도의 공학 부품) 분야에 사용될 수 있다. 이와 관련하여, 부품은 예를 들어 피스톤 핀, 캠 종동자 또는 피스톤 링 또는 노즐 니들일 수 있다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 코팅을 포함하는 몰리브덴 또는 몰리브덴 코팅의 사용은 금지되어 있다. 특히 부품의 표면에 마모 감소 코팅으로서의 질화 몰리브덴의 사용은 금지되어 있다.
- [0003] 그러나, 부품의 기관 표면과 질화 몰리브덴 코팅 사이의 계면의 거동은 오늘날 여전히 만족스럽지 못하며 이러한 코팅 부품을 적용하는 동안에 현재의 산업 요건을 충족시키기에 불충분하다.
- [0004] 이것은 코팅될 기관 재료가 충분히 단단하지 않은 경우에 특히 관찰되었는데, 이는 이러한 맥락에서 기관 재료가 예를 들어 50 내지 65 HRC 사이의 경도, 일부 경우에는 65 HRC 이하의 경도를 갖는다는 것을 의미한다.
- [0005] 도 1은 로크웰 압입 HRC 후에 코팅 표면의 모습을 보여주는데, 여기서 기관의 경도는 50 ~ 65 HRC이며 기관은 MoN으로 코팅되어 있다. MoN 코팅의 링 모양의 파단은 HRC 로크웰 압흔 주위에서 분명하게 확인할 수 있다.
- [0006] 관측된 링 모양의 파단은 MoN 코팅의 경도 및 영률과 기관 재료의 경도 및 영률 사이의 큰 차이의 결과로 생성되었을 수 있다. 실제로 질화 몰리브덴 코팅의 경도 및 영률이 기관과 비교하여 상당히 높기 때문에, 기관은 압흔 하중의 적용 중에 상당히 변형되었을 수 있는 반면에, MoN 코팅은 적게 변형되어서 MoN 코팅이 갈라진 것일 수 있다.
- [0007] 이러한 이유로 가변 하중(단속적인 하중)이 부품의 코팅 기관에 적용될 때 특히 큰 문제가 될 수 있다.
- [0008] 본질적으로, 이러한 문제는 예를 들어 초경 합금과 같은, 경도가 높은 기관을 사용함으로써 회피될 수 있다. 그러나, 많은 자동차 분야에서 사용되는 부품은 로크웰 경도가 65 HRC 미만인 재료로 만들어진다.

발명의 내용

- [0009] 본 발명의 목적은 기관이 65 HRC 이하의 경도를 나타내고 기관에 하중이 가해지거나 특히 중단 하중이 가해질 때, 기관 표면과 MoN 코팅 사이의 접촉을 향상시키기 위하여 질화 몰리브덴 코팅 및/또는 코팅될 기관 표면을 변경하는 것이다.
- [0010] 특히, 본 발명의 해결책은 기관 경도가 65 HRC 이하일 때 MoN 기반 코팅으로 피복된 기관에서 HRC 로크웰 시험의 실행에 의한 로크웰 압입 동안에 링 모양의 파단 라인이 전혀 생성되지 않는 것을 가능하게 한다.
- [0011] 본 발명의 목적은 청구항 제1항에 따른 코팅 표면을 갖는 부품을 제공함으로써 달성된다. 이러한 부품의 바람직한 실시예들은 제2항 내지 제6항에 기재되어 있다.
- [0012] 본 발명에 따른 코팅 표면을 갖는 이러한 부품은 제7항에 따른 방법을 사용하여 제조될 수 있다. 바람직한 방법은 제8항에 기재되어 있다.
- [0013] 제1 가능한 해결책에 따르면, MoN 코팅으로 피복될 부품 표면은 MoN 코팅을 증착하기 전에 기관 표면 경도를 증가시키기 위해 질화 공정을 거침으로써 미리 변경된다. 그 후 MoN 코팅은 전술한 바와 같은 질화 처리에 의해 미리 경화된 부품 표면에 적용된다. MoN 코팅은 예를 들어 반응성 PVD 공정을 사용하여 증착될 수 있다. 바람직하게는 반응성 아크 PVD 공정이 경화된 부품 표면 상에 MoN 코팅을 증착시키기 위해 사용된다. 사용된 방법의 특별한 장점은 기관의 질화 공정과 코팅 공정이 하나의 기계에서 이루어진다는 것이다. 이는 백색 층을 형성하지 않고 질화 층과 코팅 사이의 양호한 접착을 보장한다. MoN 코팅은 육방정 상 또는 입방정 상, 또는 육방정 상 및 입방정 상의 혼합물을 나타내게 증착될 수 있다.
- [0014] 도 2는 전술한 제1 가능한 해결책에 따라 코팅된 표면 사진을 도시하며 이후 표준 HRC 로크웰 시험에 따라 테스트되었다. 이 도면에서 로크웰 압흔 주위에 링 형상 파단 라인들이 전혀 관찰되지 않는다는 것을 분명하게 알 수 있다.
- [0015] 제2 가능한 해결책에 따라, 피복될 부품 표면은 개질 MoN 코팅으로 피복된다. 이 경우에, 피복될 부품 표면을 미리 변경할 필요가 없다. 제2 가능한 해결책에 따른 개질 MoN 코팅은 MoN 층 및 CrN 층이 교대로 증착된 다층 구조를 나타낸다. 다층 코팅의 두께가 약 4 내지 5 μm일 때 특히 이러한 제2 가능한 해결책을 사용하여 특히 양호한 결과, 즉 링 형상의 파단 라인 또는 추가의 접착 파괴가 없는 로크웰 압흔이 관찰되었다. 또한 이 경우에, MoN 층은 육방정 상 또는 입방정 상, 또는 육방정 상 및 입방정 상의 혼합물을 나타내게 증착될 수 있다. 그러나, 실제 적용에서의 하중이 HRC 로크웰 시험에서처럼 높지 않을 것이기 때문에, 특정 적용을 위해 작은 코팅 두께가 적합할 수 있다. 이 경우, 예를 들어 2 μm의 두께가 충분할 수 있다.

- [0016] MoN 층 및 CrN 층은 예를 들어 반응성 PVD 공정을 사용하여 증착될 수 있다. 바람직하게는 반응성 아크 PVD 공정이 MoN 층 및 CrN 층을 증착하기 위해 사용된다.
- [0017] 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 피복될 부품 표면은 개질 MoN 코팅으로 피복되며, MoN 피막은 Cr을 첨가함으로써 변경된다. 이 경우, 피복될 부품 표면을 미리 변경하는 것은 또한 필요하지 않다. 본 발명의 실시예에 따른 개질 MoN 코팅은 단층 구조를 나타내며 화학식 $MoxCryN$ 으로 부여되는 화학 조성을 가지며, 여기에서 x 및 y는 Mo 및 Cr만을 고려한 경우 원자 퍼센트로 Mo 함량 및 Cr 함량의 계수에 각각 대응하고, $x + y$ 는 100 원자%로 간주된다. 바람직하게는 $5 \leq y \leq 50$ 이다. 더욱 바람직하게는 $20 \leq y \leq 40$ 이다. $MoxCryN$ 의 Cr 함량은 $MoxCryN$ 층의 두께를 따라 변화될 수 있다.
- [0018] 제1 가능한 해결책에서 설명한 바와 같이, MoN 코팅으로 피복될 부품 표면은 미리 질화처리 되어야만 하고 표준 질화 공정은 450 °C 이상의 온도에서 실행되기 때문에, 이러한 온도에 견딜 수 있는 재료로 만들어진 부품만이 이 방식으로 처리될 수 있다. 이와 관련하여, 제2 가능한 해결책 (MoN/CrN 다층) 및 전술한 본 발명의 바람직한 실시예($MoxCryN$)는 코팅 공정이 200 °C의 온도에서 실행될 수 있고 질화 처리 단계가 전혀 필요하지 않다는 이점을 내포하며, 따라서 예를 들어 피스톤 핀과 같이 온도에 민감한 재료로 만들어진 부품을 처리할 수 있다.
- [0019] 제2 가능한 해결책에서 설명한 바와 같이 MoN 층 및 CrN 층을 포함하는 다층 코팅의 개별 층의 두께는 기하학적 형상, 즉 처리될 부품의 표면의 형태 및 치수 뿐만 아니라 코팅 공정 중에 코팅 소스와 관련하여 피복될 부품 표면의 위치에 크게 영향을 받을 수 있다. 결과적으로, 처리될 구성 요소가 복잡한 기하학적 형상을 갖는다면 다층 구조를 생성하는 것이 복잡할 수 있다. 이와 관련하여, 본 발명의 바람직한 실시예는 단층 만이 증착되어야 한다는 이점을 포함한다. 또한, 이 바람직한 실시예는 놀랍게도 $MoxCryN$ 층의 얇은 코팅 두께로, 즉 약 2 μm 의 두께로, HRC 로크웰 시험 후에 매우 양호한 결과 및 처리 표면을 얻을 수 있었다는 이점을 포함한다. 2 μm 코팅 두께에 대한 HRC 로크웰 시험에서 링 형상의 파단 라인은 전혀 보이지 않고 접촉 불량 징후도 보이지 않았던 반면에, MoN/CrN 다층을 사용하는 경우 약 4 μm 의 두께가 필요하였다.
- [0020] 그러나, 이미 위에서 언급했듯이 실제 자동차 적용에서 또한 2 μm 두께의 MoN/CrN 다층 해결책이 사용될 수 있다.
- [0021] 일부 경우에는, CrN으로 만들어진 접착층을 제공함으로써 본 발명과 관련하여 더욱 개선된 접착이 달성된다는 것이 관찰되었다. 이 접착층은, 예를 들어 제1 가능한 해결책에 따른 MoN 코팅을 증착하기 전에 또는 제2 가능한 해결책에 따른 MoN 코팅을 증착하기 전에, 또는 본 발명의 전술한 바람직한 실시예에 따른 $MoxCryN$ 단층을 증착하기 전에, 각각 증착되었다. 바람직하게는 CrN 접착층은 적어도 30 nm의 층 두께를 갖게 제공된다. 바람직하게는 CrN 접착층의 두께는 0.05 μm 내지 1 μm 이다.

도면의 간단한 설명

- [0022] 도 1은 종래 기술에 따른 코팅 표면의 로크웰 압입 HRC 후에 코팅 표면의 사진을 도시한 도면이다.
- 도 2는 본 발명에 따라 코팅된 표면의 HRC 로크웰 시험 후의 코팅 표면의 사진을 도시한 도면이다.
- 도 3은 로크웰 시험 후의 코팅 표면을 도시한 도면으로서, 도 3a 및 도 3b는 각각 MoN 코팅으로만 피복된 QRS (상부)와 피스톤 핀(하부)의 코팅 표면을 도시한 도면이고, 도 3c 및 도 3d는 각각 본 발명의 실시예에 따라 피복된 QRS(상부) 및 피스톤 핀(하부)의 코팅 표면을 도시한 도면이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 코팅 표면의 로크웰 압입 후의 표면 사진을 도시한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

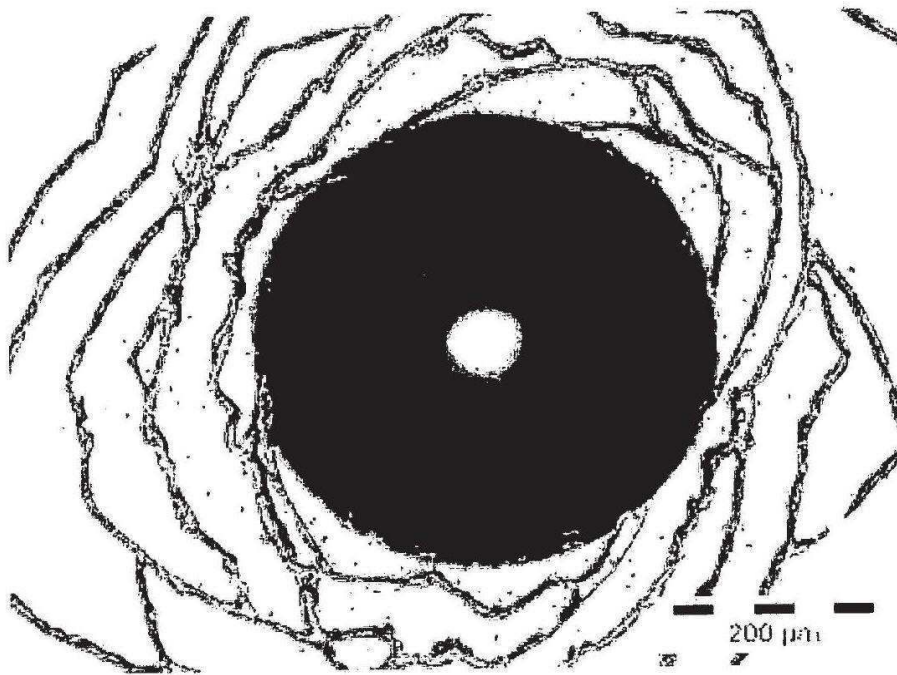
- [0023] 예들(examples)
- [0024] 예 1
- [0025] 강 표면을 갖는 시험편을 코팅하기 전에 64 HRC의 경도를 갖는 1.2842 19MnCrV8fh 만든 인증 기준 샘플(이하, QRS라 함) 및 피스톤 핀은 접착 개선 층으로 증착된 CrN으로 이루어진 제1 층과 상기 CrN에 증착된 본 발명에 따른 $MoxCryN$ 단층을 포함하는 코팅으로 피복되었다. CrN 층은 질소 함유 분위기에서 아크 PVD 기술을 사용하여 2 개의 Cr 타겟을 기화시킴으로써 증착되었다. $MoxCryN$ 층은 또한 반응성 아크 PVD 공정에 의해 증착되었다. $MoxCryN$ 층을 증착하기 위해, Mo를 포함하는 2 개의 타겟 및 Mo를 포함하는 2 개의 타겟이 질소 함유 분위기에서 아크 PVD 기술을 사용하여 기화되었다. $MoxCryN$ 층의 원하는 원소 조성은 음극으로 작동되는 타겟에서 아크

전류를 변화시킴으로써 조정되었다. MoxCryN 층의 원소 조성은 EDX로 측정하였으며 y는 약 34 원자%이었다. 또한, CrN 및 MoxCryN 층의 두께가 측정되었으며, CrN 층의 두께는 0.4 μ m, MoxCryN 층의 두께는 2 μ m로 각각 결정되었다. 코팅 전에 질화 처리는 전혀 실행되지 않았다.

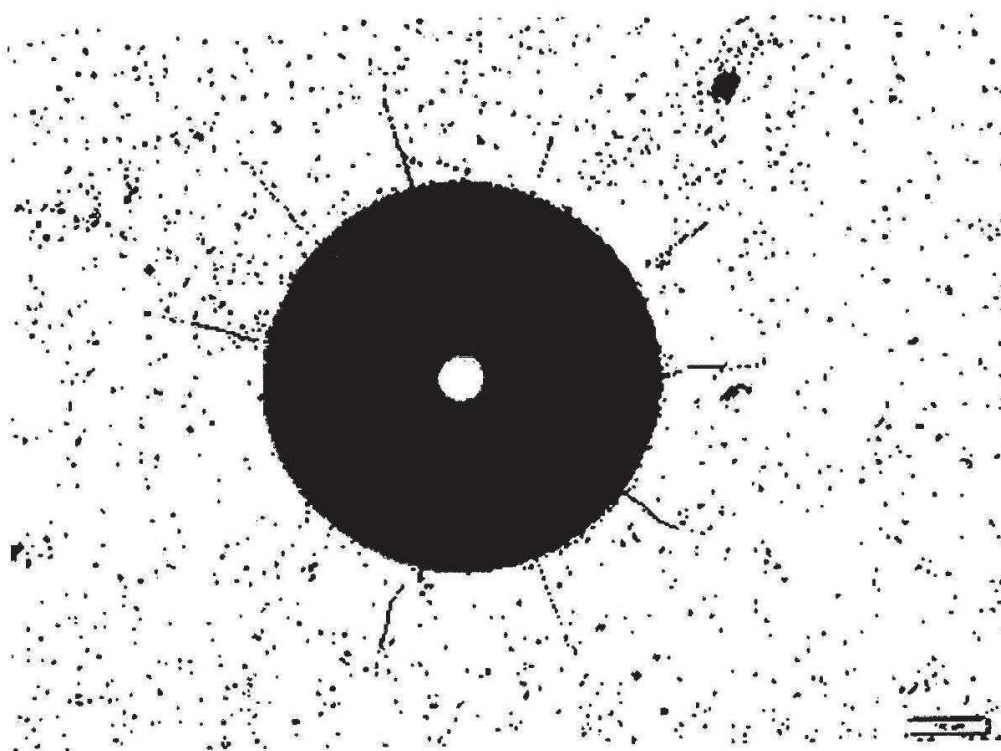
- [0026] 본 발명의 코팅 표면과 본 발명이 아닌 코팅 표면을 비교하려는 의도로, QRS 및 피스톤 핀은 미리 질화 처리를 수행하지 않고 MoN 코팅(얇은 CrN 접착층을 포함)으로 피복되었다.
- [0027] 이후 로크웰 시험은 모든 코팅 표면에서 수행되었다.
- [0028] 로크웰 압입 후의 시험 표면 사진이 도 3에 도시되어 있다. 좌측의 도 3a 및 도 3b는 각각 MoN 코팅으로만 피복된 QRS(상부)와 피스톤 핀(하부)의 코팅 표면을 보여준다. 우측의 도 3c 및 도 3d는 각각 본 발명의 전술한 실시예에 따라 피복된 QRS(상부) 및 피스톤 핀(하부)의 코팅 표면을 도시한다.
- [0029] 본 발명에 따라 피복된 표면에서 링 모양의 파단 라인이나 접착 파괴의 징후는 관찰되지 않았다.
- [0030] 예 2
- [0031] 노즐 니들을 접착 개선 층으로 증착된 CrN으로 이루어진 제1 층, 및 CrN 층 상에 증착된 본 발명에 따른 MoxCryN 단층을 포함하는 코팅으로 피복하였다. 이 실시예에서 코팅을 증착하기 위해 실시예 1에서 설명한 것과 동일한 방법이 사용되었다. 실시예 1과 비교하여 더 높은 Cr 함량을 얻기 위해 Cr 타겟에서의 아크 전류만이 MoxCryN 단층의 증착 동안 20 암페어로 더 높게 조정되었다. CrN 및 MoxCryN 층의 두께가 측정되었으며 CrN 층은 0.7 μ m이었고 MoxCryN은 2.3 μ m이었다.
- [0032] 그 후 상응하는 HRC 로크웰 시험이 노즐 니들의 코팅 표면에서 수행되었다.
- [0033] 로크웰 압입 후 시험 표면 사진이 도 4에 도시되어 있다. 링 모양의 파단 라인이나 접착 파괴의 징후는 관찰되지 않았다.
- [0034] 특히, 양호한 결과가 $20 \leq y \leq 40$ 에서 관찰되었다.
- [0035] 본 발명에 따라 피복된 부품은 임의의 PVD 기술을 사용하여 제조될 수 있다. 예를 들어, MoxCryN 층은 반응성 PVD 공정에 의해 증착될 수 있다. 반응성 PVD 공정은 반응성 아크 PVD 공정일 수 있고, MoxCryN의 증착 동안 Mo 및 Cr을 포함하는 적어도 하나의 타겟 또는 Mo를 포함하는 적어도 하나의 타겟 및 Cr을 포함하는 적어도 하나의 타겟이 반응 가스로서 질소를 포함하는 분위기에서 아크 PVD 기술을 사용하여 기화된다.
- [0036] 그러나, 본 발명에 따른 코팅 부품을 제조하는 방법은 이러한 설명에 의해 제한되는 것은 아니다.
- [0037] 본 발명에 따라 코팅된 부품의 표면은 추가적으로 특히 마모 저항 및 마찰 감소와 관련한 매우 우수한 마찰 공학적 특성을 나타낸다.

도면

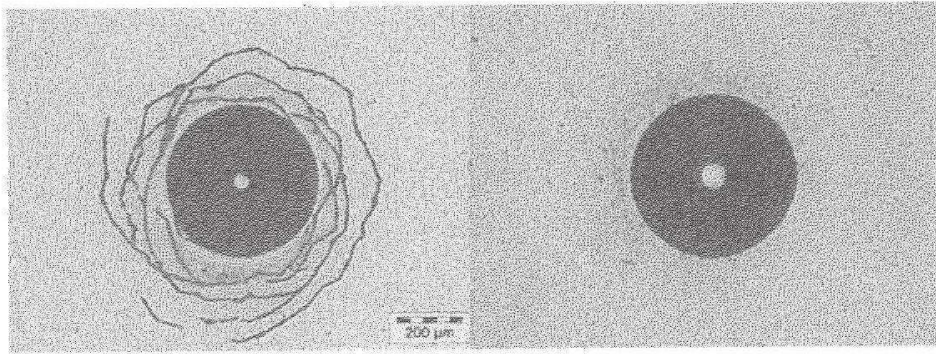
도면1



도면2

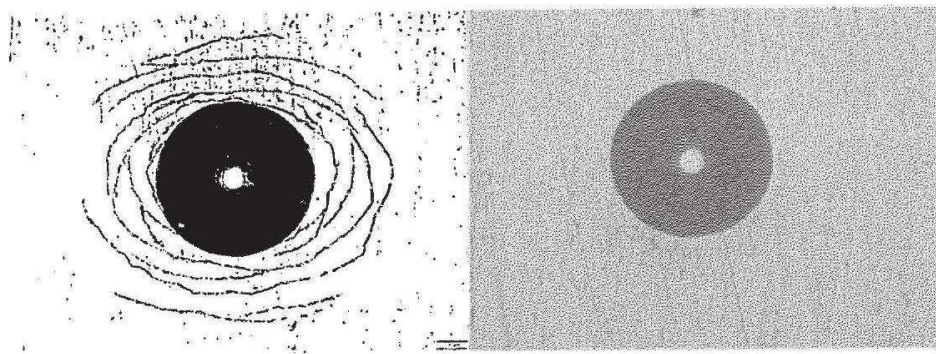


도면3



3a

3c



3b

3d

도면4

