

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200610075327.0

[51] Int. Cl.

B32B 33/00 (2006.01)

B32B 5/14 (2006.01)

C23C 14/34 (2006.01)

C25D 3/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 7 月 15 日

[11] 授权公告号 CN 100513167C

[22] 申请日 2006.4.12

[21] 申请号 200610075327.0

[30] 优先权

[32] 2005.4.13 [33] JP [31] 2005-116098

[73] 专利权人 日立金属株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 井上健 井上谦一

[56] 参考文献

WO9955930A1 1999.11.4

US6423419B1 2002.7.23

The structure of tribologically improved MoS₂ - metal composite coatings and their industrial applications. V. C. Fox 等. Surface and Coatings Technology, Vol. 116. 119. 1999

审查员 朱 岩

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

代理人 陈长会

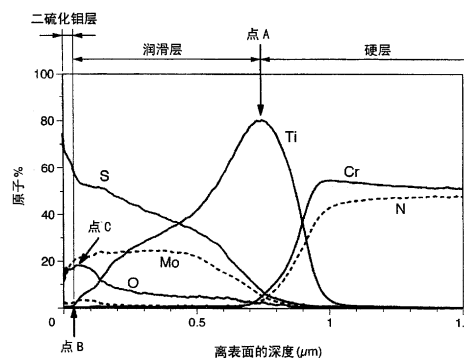
权利要求书 2 页 说明书 20 页 附图 2 页

[54] 发明名称

具有优异粘合力 and 滑动性能的多层被覆层及其制备方法

[57] 摘要

本发明的一个目的在于提供一种具有优异粘合力 and 滑动性能的多层被覆层，其含有硬层和在硬层上的润滑层，所述的硬层的主要组分是选自 Ti、V、Zr、Cr、Nb、Si、Al 和 B 中的一种或多种元素的氮化物和/或碳氮化物，所述的润滑层由金属元素和二硫化钼组成，其中所述的润滑层具有梯度组成，其中金属元素的含量从硬层侧向表面递减，并且二硫化钼的含量递增，并且其中润滑层的最大氧浓度不大于 25 原子%。



1. 一种在物体上形成的并且具有优异粘合力 and 滑动性能的多层被覆层，其含有硬层和在硬层上的润滑层，所述的硬层的主要组分是Ti、V、Zr、Cr、Nb、Si、Al和B中的至少一种元素的氮化物和/或碳氮化物，所述的润滑层由Ti、V、Zr和Cr中的至少一种金属元素和二硫化钼组成，其中所述的润滑层具有梯度组成，其中金属元素具有从硬层侧向表面递减的含量，并且二硫化钼具有向表面递增的含量，并且其中润滑层具有的最大氧浓度为25原子%并且在润滑层的金属含量曲线的任何部分，由0.2 μm 的距离分开的两点之间的梯度从不低于20。

2. 根据权利要求1所述的被覆层，其中用于形成所述润滑层的金属元素是Ti。

3. 根据权利要求1所述的被覆层，其中在多层被覆层的顶表面上形成0.01 μm 或更厚的二硫化钼层。

4. 根据权利要求1-3中任一项所述的被覆层，其中在硬层和润滑层之间的界面处的最小金属元素含量为60原子%。

5. 根据权利要求1所述的被覆层，其中由0.05 μm 的距离分开的两点之间的梯度从不大于350。

6. 一种在物体上形成根据前述任一权利要求所述的被覆层的方法，其中将离子电镀源用于形成硬层，将被覆层源用于形成润滑层，并且至少其中含有的二硫化钼是使用溅射源沉积的，所述的离子电镀源和被覆层源提供于保持有所述的物体的相同的室中，其中在将该物体保持于该室中的同时，在380°C或更高的温度形成硬层，和随后形成润滑层。

7. 根据权利要求6所述的方法，其中所述的离子电镀源是电弧放电型。

8. 根据权利要求6或7所述的方法，其中在不超过380°C的温度在物体上形成所述的润滑层。

9. 根据权利要求6所述的方法，其中用于沉积二硫化钼的溅射源采用直流电脉冲电压。

10. 根据权利要求6所述的方法，其中用于沉积二硫化钼的溅射源是不

平衡磁控管溅射源。

具有优异粘合力和滑动性能的多层被覆层及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种具有优异粘合力和滑动性能的多层被覆层及其制备方法，所述的被覆层可以被覆于在例如从热至冷的环境中使用的工具或类似物品如金属模的部件表面上。

背景技术

为了用于不能容易地采用润滑油的环境如高温、极低温、超高压、真空等中，已经主要进行了固体润滑剂的开发。在这类固体润滑剂中，有以下的固体润滑剂：所述的润滑剂可以通过由诸如物理气相沉积(PVD)或化学气相沉积(CVD)的方法，作为被覆层沉积至待处理的物体上而被覆于具有复杂形状的部件上。诸如二硫化钼或金刚石类碳(DLC)的物质已经投入实际应用。

在这些中，将二硫化钼被覆于许多滑动部件上，以改善其耐卡住性，原因在于其优良的滑动性能，以及其即使在高达数百°C的大气气氛下也可以保持低摩擦系数的事实。具体而言，通过将二硫化钼沉积到具有优异耐磨性能的硬层如氮化物或碳氮化物上，可以制备具有优异滑动性能的多层被覆层，其同时具有耐磨性和耐卡住性。还提出了一种通过将金属元素结合入二硫化钼中而改善被覆层的粘合力 and 耐候性的方法(JP-A-2000-001768)。

但是，二硫化钼的缺点在于其是极软性的物质，其在形成为被覆层时不总是与待处理的物体具有足够的粘合力。为此，如果将二硫化钼被覆层原样被覆到滑动部件上，存在的严重问题在于被覆层在使用的初始阶段容易剥离，从而失去而没有显示足够的性能。此外，二硫化钼的缺点还在于其是高吸湿性的，这导致润滑性能恶化。

上述JP-A-2000-001768描述了针对这类问题的措施。即，由于二硫化

钼如果与金属元素结合则硬化，在形成为被覆层时无疑将改善与部件的粘合力。但是，如果金属元素的比率太高，不仅对进行猛烈滑动的被覆部件没有足够强的粘合强度，而且二硫化钼固有的优异的润滑性能也恶化。此外，不仅二硫化钼优异的润滑性能受到气氛中湿气的影响，而且不能认为仅利用在JP-A-2000-001768中所公开的措施，二硫化钼的性质是适当的。

本发明的一个目的在于通过对常规二硫化钼润滑层的改善而提供一种具有优异粘合力和滑动性能的多层被覆层及其制备方法。

作为由本发明的发明人关于二硫化钼层进行的详细实验和研究的结果，本发明的发明人认识到，例如，如果在为硫化物的二硫化钼层之下形成起硬层作用的氮化物、碳氮化物或其它这类的化合物，由于这些层的材料性质(组成元素、原子间键、晶体结构等)基本上不同，不能达到足够的粘合力。基于此观点的进一步研究表明，为了增设二硫化钼层的粘合力，优选提高该层中的金属元素的比率。该研究还表明，通过梯度地改变该层中金属元素的比率，可以在相同的层同时充分地获得粘合力 and 滑动性能。

此外，本发明的发明人指出，影响被覆层滑动性能的因素不仅涉及过去已经指出的湿度，该层中的氧杂质也具有大的影响，从而完成了他们对于解决所述问题的最佳制备方法的方案。

发明内容

发明概述

即，本发明是一种具有优异粘合力和滑动性能的多层被覆层，其含有在硬层上的由金属元素和二硫化钼组成的润滑层，润滑层的主要组分是包含选自Ti、V、Zr、Cr、Nb、Si、Al和B中的一种或多种元素的氮化和/或碳氮化物，其中所述的润滑层的组成是梯度的，其中从硬层侧向表面金属元素的比率下降而二硫化钼的比率增加，并且其中润滑层的最大氧浓度不大于25原子%。在这种多层被覆层中，构成润滑层的金属元素优选为Ti。此外，优选在多层被覆层的顶表面上形成0.01 μm 或更厚的二硫化钼层。

本发明还提供一种用于制备具有优异粘合力 and 滑动性能的多层被覆层的方法，其中在形成所述的多层被覆层时，将离子电镀源用于形成硬层，将被覆层源用于形成润滑层，并且至少其中含有的二硫化钼是使用溅射源

沉积的，所述的离子电镀源和被覆层源提供于相同的室中，其中向保持在该室中的、其上将要形成的多层被覆层的物体，在将该物体保持于该室中的同时，提供在380°C或更高的温度形成的硬层，和随后形成的润滑层。优选待处理的物体的温度在形成润滑层时不超过380°C。优选所述的离子电镀源是电弧放电型。此外，优选用于沉积二硫化钼的溅射源采用直流电脉冲电压，或者是不平衡磁控管溅射源。

通过利用常规二硫化钼润滑剂行为，本发明可以提供一种具有更优异的粘合力 and 滑动性能的多层被覆层及其制备方法。

附图说明

图1是由辉光放电发射光谱分析(GDS)在被覆层厚度方向分析根据本发明的多层被覆层的一个实例的视图；

图2是图示用于形成根据本发明的多层被覆层的润滑层的装置的一个实例的示意图；

图3是图示用于形成根据本发明的多层被覆层的润滑层的装置的另一个实例的示意图；

图4是图示根据本发明的多层被覆层的润滑层的结构的一个实例的横截面示意图；和

图5是在溅射根据本发明的多层被覆层的润滑层中含有的二硫化钼时施加的电压的图案。

发明详述

本发明的一个特征在于：澄清了在利用硫化物的常规润滑被覆层中不足够粘合力的因素。具体地，当形成碳氮化物等的硬层作为底层时，在其上形成的二硫化钼层粘合力的不足可以通过对跨过两层的被覆层结构的复查和控制来解决。

本发明的另一个特征在于：对于滑动性能恶化背后的因素的澄清，所述的滑动性能恶化是利用硫化物的常规润滑被覆层的一个问题。具体地，除了上面所述的被覆层结构的控制外，通过复查在另外形成的二硫化钼层(润滑层)中含有的成分，也可以解决滑动性能(耐卡住性)的不足。

本发明涉及一种具有优异滑动性能的多层被覆层。这些性能是通过下面的方法实现的：被覆一种具有更好耐卡住性并且显示低摩擦系数的物质，使得它很好地粘附于具有耐磨性的硬层上。在此阶段，对于处理耐磨性重要的是，起底层作用的硬层具有作为主要组分的氮化物和/或碳氮化物，所述的氮化物和/或碳氮化物是维氏硬度为1,000 HV或更高的高硬度物质。工业上通常采用的这种物质的代表性实例包括含有选自Ti、V、Zr、Cr、Nb、Si、Al和B中的一种或多种元素的碳化物和碳氮化物。

此处，术语“主要组分”是指硬层中不过多地存在除氮化物和/或碳氮化物之外的化合物。例如，如果过多地存在氧化物或其它这类的化合物，则对于根据本发明的硬层非常重要的耐磨性恶化。因此，该术语用来表示其它的化合物应当以没有不利地影响硬层的少量存在。例如，该量可以是这样的，使得通过诸如X射线衍射分析不能确认除主要组分氮化物或碳氮化物之外的峰。但是，对于将除Ti和上面所列的其它元素之外的元素结合至硬被覆层中没有阻碍，只要结合量在不形成上面所述的过量的化合物的范围内即可。这种元素的实例包括：O、Hf、Ta、Y等。

在低摩擦性能和热稳定性方面，二硫化钼对于形成在硬层上的润滑层是最适宜的。但是，如上所述，二硫化钼是软性物质，并且在形成为层时，具有粘合力差的问题。因此，为了改善二硫化钼的粘合力，有效的是提高二硫化钼的硬度。一种这样的技术是将金属元素结合入二硫化钼中。

但是，如果将金属元素结合入二硫化钼中，该层的摩擦性能比纯二硫化钼的摩擦性能差。因此，作为保持优异摩擦性能同时显示高粘合力的方法，有效的是形成显示梯度组成的层，其中润滑层的组成从硬层侧至表面具有增加的二硫化钼比率和减小的金属元素比率。此处所使用的术语“梯度组成”被定义为“在厚度方向上的化学组成连续的(或如下所述的，阶梯式)增加或减少”。可以通过例如辉光放电发射分析(GDS)识别这种组合物的梯度结构。GDS不仅是高度准确的，而且具有快的分析速度，使其成为一种厚度约数 μm 的被覆层分析的适宜技术。分析结果的一个实例示于图1中。

在解释上面所述润滑层的梯度组成之前，将解释根据本发明的整个多层被覆层。在GDS，被分析物体的面积为约几 mm^2 ，这对于本发明的被覆层厚度而言太宽。因此，如图1可见，没有清楚地出现层边界。但是，因

此, 将硬层和润滑层之间的边界(点A)定义为“层厚位置, 在该位置, 构成润滑层的金属(图1中的Ti)的量具有峰值”没有问题。在这样的点充分地达到了本发明的效果, 并且是可再现的。

根据上述定义, 在点A右侧的区域是硬层。结果, 可以认为从0原子%增加的金属(图1中的Ti)存在于该区域的表面侧, 尽管这不涉及本发明的要旨。可以在没有上面所述的金属的任何深度评估硬层的组成。在图1情况下的硬层由CrN组成。

此外, 在图1中, 包含稍后描述的二硫化钼单层的顶表面层与润滑层具有界面, 其可以定义为“润滑层的金属元素消失处的深度”(点B)。

现在解释润滑层。在图1中, 可以看出所包含的金属Ti含量连续地从点A向表面减少, 所述的点A是润滑层的开始点, 而构成二硫化钼的S含量连续地增加, 从而实现根据本发明的梯度组成。根据本发明的梯度组成可以优选由金属含量曲线定量地定义, 对于金属含量曲线, 可以容易地得到清楚的含量分布图。即, 采用横轴代表离表面的距离(单位: μm)和竖轴表示含量(单位: 原子%), 优选的状态是, 在润滑层的区域(点A和B之间)的金属含量曲线的任何部分, 由0.2 μm 的距离分开的两点之间的梯度从不低于20, 并且类似地, 由0.05 μm 的距离分开的两点之间的梯度从不大于350。可以看出, 在图1中, 润滑层中的Ti的减少分布图满足这些限定值。

根据本发明的多层被覆层的另一个基本特征是规定润滑层中的氧浓度。规定的原因在于, 二硫化钼的摩擦性能很大程度上取决于所含氧的浓度, 并不仅取决于所含的水分。如果氧浓度大, 则固有的优异耐卡住性得不到充分显示。为了使根据本发明的层显示足够的滑动性能, 在润滑层的层厚度方向上检测到的氧浓度必须不超过25原子%的最大值, 优选该浓度不超过20原子%, 并且更优选不超过18原子%。如果氧浓度超过25原子%, 润滑层变脆, 从而可能容易发生剥离。可以通过GDS分析确定氧浓度。图1中, 最高的氧浓度为18原子%(点C)。

本发明中, 对在润滑层中的金属元素含量没有特别规定。但是, 由于直接在硬层上的金属元素含量越大, 层粘合力越好, 所以在硬层和润滑层之间的界面处的金属元素含量优选为至少60原子%, 更优选70原子%或更高(包括基本上100原子%)。图1中, 可以读出80原子%的Ti含量(点A)。另

一方面,在润滑层的表面处,由于金属元素含量越低,越容易显示二硫化钼优异的润滑性能,所以在表面处的金属元素含量优选不大于10原子%,并且更优选不大于5原子%。可以注意的是,再在该层之上,在形成图1图所示的多层被覆层的下述二硫化钼单层中,没有发现金属元素Ti。

虽然在解释与二硫化钼一起形成润滑层的金属元素种类时,将Ti用作实例,但是在确保与下层的硬层粘合力效果的方面,这对于元素的种类没有特别限制。证实了当选择Ti、V、Zr和Cr中的一种或多种时,可以达到良好的层粘合力 and 足够的滑动性能。在这些中,证实了Ti可以实现最稳定的粘合力 and 滑动性能。

加入上面所述与二硫化钼一起构成润滑层的金属元素的目的在于改善层粘合力。考虑到固有的润滑性能,如果不存在金属元素将是优选的。尽管纯的二硫化钼层容易受到滑动磨损,但这种纯层在滑动的初始阶段显示将部件配合在一起的作用。为此,优选在顶表面处存在二硫化钼层,厚度为0.01 μm 或更厚。尽管对该厚度没有规定上限,但由于存在如果形成的层厚度超过必要厚度则层粘合力恶化的危险,可以将上限设置为约0.2 μm 。

接着,将对关于用于制备上面所述的多层被覆层的由本发明规定的优选方法的要点进行描述。

根据本发明的多层被覆层由具有不同性质的层构成,其中硬层处理耐磨性,并且润滑层处理耐卡住性。因此,尽管对于相应层的形成可以考虑使用不同方法,但本发明通常关注PVD。

代表性的PVD方法包括离子电镀和溅射。离子电镀方法包括其主要目的在于在沉积处理的过程中靶物质的气化和离子化的步骤,所述的靶物质是离子电镀源。另一方面,溅射包括其主要目的在于在沉积处理的过程中通过离子辐照等而溅射在溅射源中的靶物质的步骤。这两种方法都具有它们本身的特征,尽管在离子电镀中,更容易通过选择靶物质和气氛气体而形成具有良好粘合力的各种硬层。另一方面,在溅射中,可以容易地在物质选择的高自由度下形成二硫化钼层或相似的层。

通常,这些类型的PVD装置提供有彼此隔开的室,所以当试图形成如在本发明中的多层被覆层时,两次处理是必须的。这意味着,在形成硬层

后,将处理中的物体带入至大气气氛中一次,这可能通过氧化而污染其表面,并且不利地影响之后形成的润滑层的粘合力。但是,对于复合PVD装置,其中将离子电镀源和溅射源彼此结合形成相同的室,可以通过下面的方法形成润滑层:首先由离子电镀形成根据本发明的硬层,然后在不将待处理物体取出该装置的情况下,随后在待处理的物体原样保持于该室中的条件下,活化溅射源,从而可以仅由一次处理形成多层被覆层。

根据本发明使用复合PVD装置意味着,所述方法是直接的并且还极大地提高了生产率。但是,这种装置的主要优点在于下面的两点。第一种益处在于,如上所述,由于在通过离子电镀形成硬层后不将待处理的物质带入至大气中,表面(即,润滑层表面)不被氧化污染,因此可以保持清洁。

第二种益处在于,润滑层本身提高的清洁度。在根据本发明的层中,为了使润滑层显示良好的粘合力,必须使所含有氧的浓度不大于25原子%。但是,如果一种层含有大量的二硫化钼,如果仅为了形成该层而使用溅射专用装置,则难以达到上面所述的氧浓度水平。即,由于二硫化钼本身极容易氧化并且是高度吸湿性的,作为在重复操作过程中粘附于室中的二硫化钼的结果,室内部在向大气开放时受到污染,这将影响到随后的润滑层的清洁度。

因此,对于在同一室中具有离子电镀源和溅射源的复合PVD装置,即使室内部因前一次的二硫化钼沉积而污染,该室内部也在下一次由离子电镀源的活化而转变成为活性气氛,从而促进脱氧,由此清洁室内部。因此,这种装置显示的这些效果仅仅由于在根据本发明的多层被覆层的形成中,必须在润滑层形成过程中进行采用离子电镀的硬层形成步骤。

除此之外,如果将上面所述的复合PVD装置用于形成根据本发明的多层被覆层,则在形成润滑层之前,用硬层被覆室内部的表面,从而额外地除去了由在前一次中积累的二硫化钼导致的污染。由于这种行为,复合PVD装置的使用对于降低构成根据本发明的多层被覆层的润滑层中的氧浓度极其有效,因此是基本要求。

为了充分地降低润滑层的氧浓度,除了使用复合PVD装置外,必须在不低于380°C进行硬层的沉积。这样做进一步促进了室内部的脱气,从而达到对于滑动部件所必须的25原子%或更低的在润滑层中的氧水平。

优选该温度不低于400°C。虽然对该温度可以为多高没有特别限制，但是如果沉积温度过高，则在硬层中残余的压缩应力降低，从而所要求的硬层必需的耐磨性恶化，因此，优选在550°C或更低的范围内进行沉积，且更优选420°C和500°C之间的范围。

根据本发明的多层被覆层的特征在于，梯度地改变在润滑层中的二硫化钼和金属元素的组成。但是，为了形成该层，将二硫化钼和金属元素被覆层的产生源分开，这要求产生源的输出在润滑层的形成过程中各自连续地改变。虽然必须由溅射源进行二硫化钼的沉积，但金属元素产生源可以是离子电镀源或溅射源。但是，考虑到容易改变连续输出，优选金属元素产生源也是溅射源。

可以认为在同一室中的二硫化钼溅射源和金属元素产生源之间的位置关系是如图2和3中所图示的那样。图2图示了在面对待处理物体的相同侧上提供二硫化钼溅射源2和金属元素产生源3的情况，从而可以形成连续沉积梯度。图3图示了在通过待处理物体的中心彼此相对地提供上述2和3的情况，从而通过驱动系统旋转待处理物体的中心，从而交替地由上述2和3辐照。

严格而言，以图3中所图示的方法形成的润滑层不具有连续的组成梯度，反而可以认为是由二硫化钼层和金属元素层构成的超多层被覆层，其具有如图4中所图示的阶梯式结构，其中二硫化钼层和金属元素层由于层压的层是重复的而在它们的厚度方向上是变化的。但是，由于层压的层之间的间隔精细，即使由GDS也难以检测到其是梯式层压层，所以如图1中所图示的，将其组成视作是连续变化的。不过，即使这种润滑层也实现了层粘合力 and 滑动性能，从而满足本发明。

优选由溅射形成的润滑层在380°C或更低的温度下沉积。如果该温度超过380°C，存在即使在真空沉积时，也将发生与二硫化钼的氧化反应，从而将恶化层粘合力。进一步优选不高于350°C。虽然对温度可以为多低没有特别限制，但是如果沉积温度太低，氧更容易保留于该层中，因此优选200°C或更高。更优选250°C和330°C之间的范围。

二硫化钼具有比金属更高的电阻，所以在其层的制造中采用溅射。但是，在靶上倾向于发生局部发射现象(电弧放电)，从而存在难以得到均匀

层的问题。为了避免这种电弧放电,有效的是将施加的功率抑制至低水平,尽管这反过来降低沉积速率,这在工业上是不利的。因此,为了不实质性地降低沉积速率和为了避免电弧放电,如图5中所图示的,该方法应当周期性地改变施加给二硫化钨溅射源的直流电压。如果以这种方式进行,可以抑制电弧放电,因为立即在施加负电压之后,马上施加反相电压(正电压)。

但是,由于在施加反向电压时不发生层物质的沉积,所以优选反向电压的周期极短。优选的脉冲形状具有施加时间为 $5\text{ }\mu\text{s}$ 至 $20\text{ }\mu\text{s}$ 的反向电压,并且周期为 $30\text{ }\mu\text{s}$ 至 $100\text{ }\mu\text{s}$ 。其间,反向电压值可以约为可以避免电弧放电的值。如果该电压太高,不能预期对效果的进一步改善,并且还使电源上的载荷变得更大。为此,来自脉冲的反向电压的值优选为负电压绝对值的0%和30%之间。

溅射包括诸如高频溅射、磁控管溅射和离子束溅射之类的方法。这些中,广泛地使用磁控管溅射,尽管在根据本发明的润滑层的沉积中,优选使用其中磁场具有不平衡结构的不平衡磁控管溅射方法。如果使用不平衡磁控管溅射方法,则由在物体上的离子辐照效果而清洁和活化待处理物体的表面,这是不平衡磁控管溅射的特征,从而改善润滑层的粘合力。

离子电镀包括通过靶物质离子化的方法,如电弧放电、中空阴极放电和高频激发。所有这些方法都使将成为层原料的靶经受高能,从而引起靶物质的离子化。考虑到室中产生的杂质的去除,这些方法的每一种都实现了足够的效果。在这些方法中,具有高离子化速率的电弧放电具有最大的效果,因此优选作为用于形成根据本发明的层的方法。

具体实施方式

实施例1

将高速工具钢SKH51(圆柱形试样: 8 mm 直径 $\times$ 100 mm 长度;板状试样: 3 mm 厚 $\times$ 10 mm 宽度 $\times$ 30 mm 长度)用于待处理物体,所述的高速工具钢是通过淬火和回火至63 HRC的硬度而被改性的。将该物体镜面抛光,然后很好地洗涤。将下面所述的程序作为基础,形成表1中所示的多层被覆层。通过使用光学显微镜或扫描电子显微镜(SEM)对板状试样的横

截面的观察，测量形成的多层被覆层的厚度。通过使用板状试样，用GDS (JY 5000RF, 由Horiba Ltd.制造)进行被覆层厚度方向上的氧浓度分析。分析区域的直径为4 mm，并且测量到至少润滑层的层厚度的深度。

表1

编号	硬层	润滑层					原子% ^{*1}			梯度 ^{*2}	
		组成(层厚度 μm)	原子%	原子%		①	②	③	④		
1	CrN	Ti/MoS ₂	[0.7]	17.9	80.1	-	-	63	213		
2	NbN	Ti/MoS ₂	[0.8]	18.4	78.6	-	-	77	165		
3	Cr _{0.95} B _{0.05} N	Cr/MoS ₂	[0.9]	19.3	77.0	-	-	36	310		
4	Ti _{0.50} Al _{0.50} N	Ti/MoS ₂	[0.8]	18.1	83.3	-	-	45	220		
5	Ti _{0.95} B _{0.05} N	Ti/MoS ₂	[0.7]	16.2	81.9	-	-	58	296		
6	VN	V/MoS ₂	[1.3]	17.0	79.0	-	-	43	322		
7	Al _{0.70} Cr _{0.30} N	Ti/MoS ₂	[1.0]	17.9	75.8	-	-	67	220		
8	Ti _{0.75} Si _{0.25} N	Ti/MoS ₂	[0.8]	20.3	77.8	-	-	60	201		
9	CrN	Cr/MoS ₂	[0.9]	17.6	74.9	-	-	66	203		
10	CrN	Ti/MoS ₂	[0.9]	18.4	77.2	3.4	3.4	56	162		
11	ZrN	Zr/MoS ₂	[0.5]	17.8	80.8	4.4	4.4	72	198		
12	Cr _{0.92} Si _{0.03} B _{0.05} N	Cr/MoS ₂	[3.0]	22.4	81.2	2.3	2.3	59	225		
13	ZrN	Zr/MoS ₂	[0.9]	19.8	55.5	1.0	1.0	14	142		
14	VN	Ti/MoS ₂	[0.8]	17.3	79.7	15.8	15.8	18	185		
15	无	Ti/MoS ₂	[1.3]	14.7	90.6	3.0	3.0	55	245		
16	TiN	仅Ti	[1.2]	9.8	-	98.3	98.3	-	-		
17	Al _{0.70} Cr _{0.30} N	仅MoS ₂	[2.3]	22.0	-	-	-	-	-		
18	TiCN	Ti/MoS ₂	[1.7]	16.1	64.3	61.4	61.4	4	387		
19	TiN	Cr/MoS ₂	[1.9]	29.4	72.7	-	-	61	220		
20	CrN	Ti/MoS ₂	[2.3]	27.9	80.6	-	-	50	191		
21	TiCN	Cr/MoS ₂	[1.3]	27.3	82.5	6.6	6.6	68	236		
22	TiN	Ti/MoS ₂	[1.0]	25.5	88.2	-	-	44	165		

表1(续)

	顶表面层MoS ₂ 存在	备注1	备注2
	(层厚度μm)		
	是 [0.05]		本发明
	是 [0.05]		本发明
	是 [0.05]		本发明
	是 [0.05]		本发明
	是 [0.05]		本发明
	是 [0.10]		本发明
	是 [0.05]		本发明
	是 [0.15]		本发明
	是 [0.05]		本发明
	否		本发明
	否	将非脉冲普通直流电压施加至MoS ₂ 溅射源	本发明
	否	400°C的润滑层沉积温度	本发明
	否		本发明
	否		本发明
	否		比较例
	否		比较例
	-		比较例
	否		比较例
	是 [0.10]		比较例
	是 [0.05]	未使用复合PVD装置	比较例
	否	350°C的硬层沉积温度	比较例
	是 [0.05]	由溅射形成硬层	比较例

在润滑层区域的金属含量曲线，根据GDS分析：

- *1 ① ① 直接在硬层之上的含量(图1中的点A) ② 顶表面含量
- *1 ③ ③ 在由0.2 μm 的距离隔开的两点之间取的梯度最小值
- ④ ④ 在由0.05 μm 的距离隔开的两点之间取的梯度最大值

除了20号,对于表1中的被覆层的沉积,采用复合PVD装置,其具有电弧放电型离子电镀源和两个不平衡磁控管溅射源。这两种溅射源分别安装有二硫化钼靶和金属靶。如图3所图示的,提供这些靶以将待处理的物体反向地夹在其中,所述的物体围绕室中心以 (0.1π) rad/s旋转。在该装置的室壁面上还提供加热器,从而可以控制待处理物体的温度。

通过下面的方法进行使用复合PVD装置的连续被覆过程:除了下面将要解释的部件外,首先在高真空中加热待处理的物体,然后对加热的物体由Ar离子(-200 V和-300 V之间的偏压)进行等离子体清洁,并且如果需要,再由金属离子(-300 V和-600 V之间的偏压)进行等离子体清洁。用3.0 Pa的氮气或氮气和甲烷的混合气体的气氛充满该室内部,并且通过离子电镀形成(-50 V和-100 V之间的偏压)由氮化物或碳氮化物组成的硬层。沉积温度为450°C,并且调节沉积时间,使得硬层的厚度为2 μm 。在表1中所示的硬层中,写在元素旁边的数字表示在用于离子电镀的靶中存在的原子的比率(原子数比率)。

一旦完成离子电镀,在将待处理的物体仍然保持在该室中同时,再用Ar离子进行等离子体清洁,此后,活化安装有金属靶的溅射源。将在此阶段施加给溅射源的电压设置为不会发生电弧放电的限度。接着,从0 kW启动安装有二硫化钼靶的溅射源。将此阶段施加的电压设置为40 μs 周期的直流电脉冲电压。反向电压的施加时间为10 μs ,并且将反向电压值设置为负电压绝对值的10%。然后,慢慢提高施加给二硫化钼溅射源的功率,并且慢慢降低施加给金属溅射源的功率。最后,如果需要,进行仅来自二硫化钼溅射源的沉积数分钟,从而完成被覆。润滑层的沉积温度为300°C。

下面,将简短地解释具有与上面所述的那些不同的步骤的被覆层例子。

11号中,将非脉冲、普通的直流电压施加给二硫化钼溅射源。

12号中,润滑层的沉积温度为400°C

13和14号中,通过改变金属溅射源的输出,调节在润滑层中,直接在硬层之上的金属元素含量,或在顶表面上的金属元素含量。

15号中,没有形成硬层。

16号中,未使用二硫化钼溅射源。

17号中，在润滑层的形成过程中没有使用金属溅射源。

18号中，在润滑层中，将金属元素的含量固定在60原子%。

19号中，在润滑层的形成过程中，将少量的氧气充入气氛中。

20号中，完全不使用复合PVD装置。采用的是具有隔开室的电弧放电型离子电镀装置和不平衡磁控管溅射装置。

21号中，硬层的沉积温度为350°C。

22号中，不仅将溅射源用于润滑层，而且用于硬层的形成。沉积条件为：450°C的沉积温度，-100 V的偏差和0.8 Pa的氮气压力。得到的硬层厚度为1.0 μm 。

沉积的被覆层的耐卡住性评估通过使用圆柱形试样的往复摩擦磨损试验来进行。在试验过程中没有供给外部润滑剂，其中用固定载荷相对于相同形状的往复片S35C (150至160 HV)在直角下按压试样。将这些试样在0.83 m/s的摩擦速度下以往复方式滑动。试样每滑动13 m，将按压的载荷增加98 N。尽管该试验想要检查在试样中发生卡住时的载荷，但是发生卡住的因素包括其中试样表面强度不能承受对其按压的载荷从而导致破裂的情况，以及试样的接触部分由于滑动产生的摩擦热而进行局部熔化的情况。检测到这些因素的任一种都认为卡住发生。用于本试验机的最大载荷为2,940 N。试验结果示于表2中。

表2

编号	卡住发生载荷(N)	备注
1	2940	本发明
2	2550	本发明
3	2160	本发明
4	2750	本发明
5	2650	本发明
6	2350	本发明
7	大于2940	本发明
8	2350	本发明
9	2450	本发明
10	2350	本发明
11	2060	本发明
12	2050	本发明
13	2000	本发明
14	2000	本发明
15	880	比较例
16	780	比较例
17	1570	比较例
18	1770	比较例
19	1270	比较例
20	1270	比较例
21	1000	比较例
22	1000	比较例

1至14号是满足本发明的多层被覆层，其全部达到1,960 N或更高的高卡住载荷。在这些中，其中选择Cr作为结合入润滑层中的金属的9号与1号的Ti相比，具有比1号低的卡住载荷，从而认识到将Ti混合至润滑层中是有效的。与1号不同的是，10号未在其顶表面上形成二硫化钼层。其卡住载荷低于1号的卡住载荷，从而证实具有二硫化钼层的有效性。

11号中, 将非脉冲普通直流电压施加给二硫化钼靶, 这导致润滑层的厚度变得更薄, 从而具有比根据本发明的其它被覆层更低的卡住载荷。12号中, 在400°C进行润滑层的沉积。由于即使在真空中, 也有微量的二硫化钼在这么高的温度下氧化, 因此润滑层中的氧浓度提高, 并且润滑层粘合力下降。但是, 在氧浓度不超过25原子%的12号中, 实现了1,960 N的卡住载荷, 这对用作滑动部件是足够的。

13号中, 润滑层中直接在硬层之上的金属元素的含量不在根据本发明的优选范围内。这表明粘合力差, 并且卡住载荷下降。14号中, 润滑层顶表面上的金属元素的含量不在根据本发明的优选范围内, 这表明摩擦系数高, 并且卡住载荷降低。

同时, 在15至22号中, 未获得根据本发明的多层被覆层。15号中, 在多层被覆层中没有形成起底层作用的硬层, 所以迅速地发生卡住。如果没有硬层的存在, 即使存在润滑层, 也早早地容易发生卡住, 因为硬层在耐磨性方面起主要作用。

16号中, 在多层被覆层中没有形成润滑层。在这种情况下, 因为相应的试样由于滑动部件产生的摩擦热而粘在一起, 即使被覆有硬层, 也将在低载荷下发生卡住。17号中, 没有将金属元素结合入润滑层中, 从而与起底层作用的硬层的粘合力不足, 并且发生卡住。

18号中, 结合在润滑层中的金属元素不具有梯度组成, 金属元素(Ti)的组成被固定在60原子%。因此, 尽管润滑层与硬层具有优异的粘合力, 因为摩擦系数高, 即使在轻载荷也发生卡住。19号中, 将氧气充入气氛中, 从而在润滑层中的氧浓度超过25原子%。这意味着润滑层是脆性的, 所以即使在轻载荷下也发生剥离。

20号中, 没有将复合PVD装置用作用于制造根据本发明的层的装置。取而代之的是, 使用同时用于电弧放电型离子电镀和不平衡磁控管溅射的专用装置来制造层。结果, 在润滑层中的氧浓度不在本发明规定的值内, 从而不能达到足够的润滑性能。

21号中, 在350°C进行硬层的沉积, 从而在随后形成的润滑层中的氧浓度提高, 粘合力变差并且卡住载荷降低。22号中, 由于将溅射源用于形成硬层, 所以不能充分地去除了在室中的氧杂质, 从而影响随后形成的润滑

层的质量，并且不能达到足够的卡住载荷。

实施例2

在制备实施例1中的层时，提供从物体中机械加工的大量冲头。将冲头也分别在与实施例1的物体相同的条件下被覆。冲头的材料是SKH 51 (硬度63HRC)。使用被覆的冲头，进行实际的机床试验，对待加工的材料(SUS 304片材)进行室温加工。评估可以打孔的孔数最大值，并且结果示于表3中。

表3

编号	打孔数	备注
1	13,600	本发明
2	12,200	本发明
3	11,500	本发明
4	14,500	本发明
5	13,300	本发明
6	13,400	本发明
7	15,800	本发明
8	12,000	本发明
9	12,100	本发明
10	11,000	本发明
11	10,900	本发明
12	10,900	本发明
13	10,000	本发明
14	10,300	本发明
15	3,600	比较例
16	5,000	比较例
17	8,200	比较例
18	8,700	比较例
19	6,900	比较例
20	6,300	比较例
21	7,100	比较例
22	5,500	比较例

从表3中可以看出,在根据本发明的实施例中,1至14号冲头全部能够打出足以用于实际应用的10,000个孔或更多的数目,从而广泛地反映实施例1的往复摩擦磨损试验的结果。

除了用于从热至冷的环境中,作为在打孔中采用的冲头中、或在压制或在锻造中利用的金属模或类似物之外,还可以将本发明用于热压模上。

此外，考虑到其多层被覆层具有优异滑动性能的事实，还可以将本发明应用在例如切削工具等上。

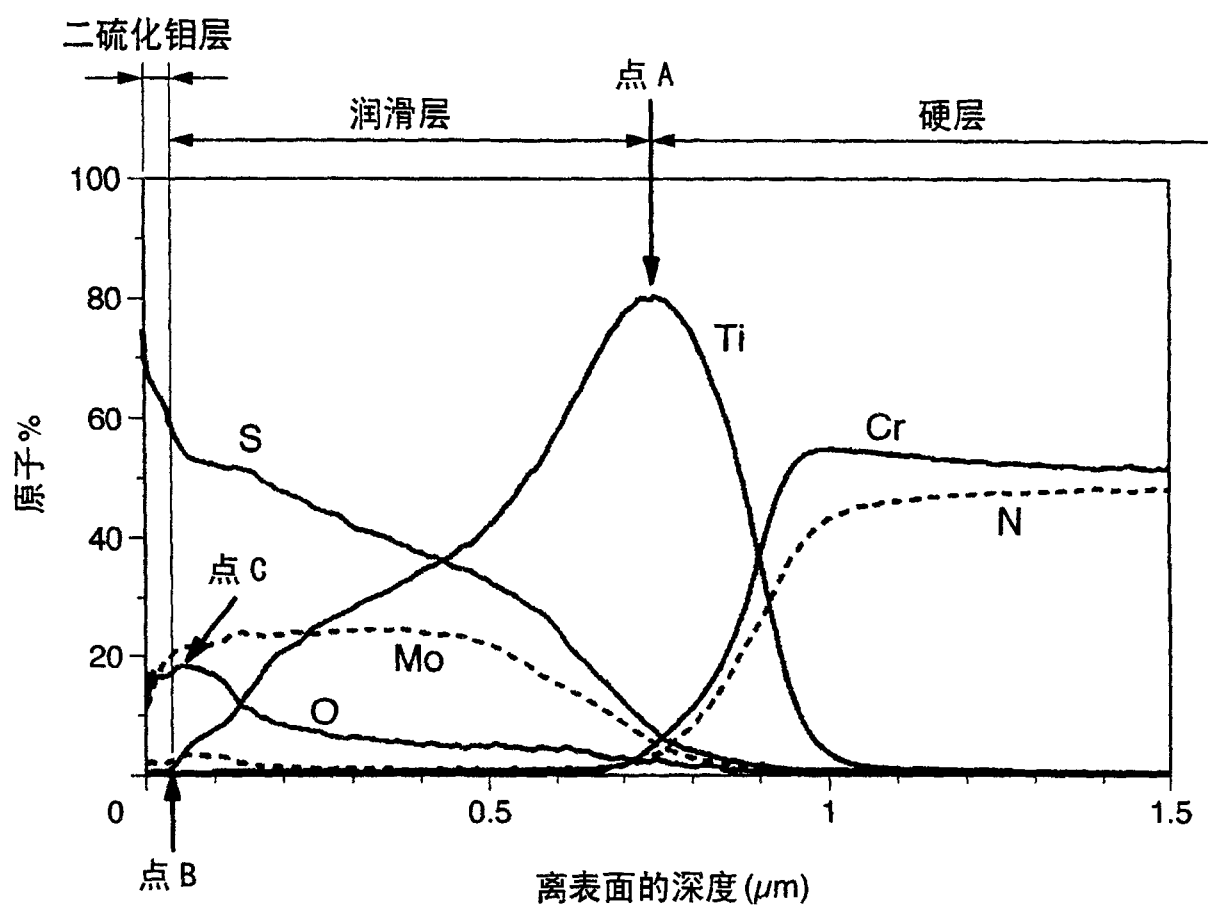


图 1

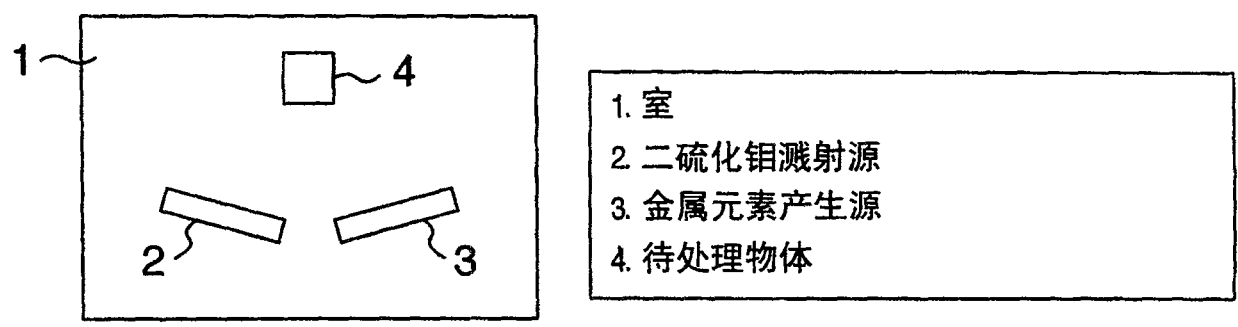


图 2

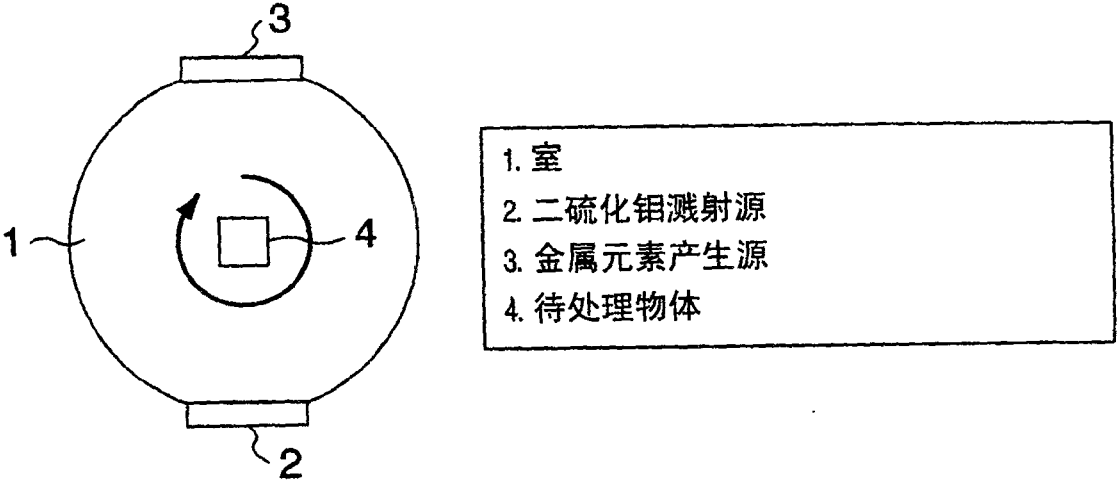


图 3

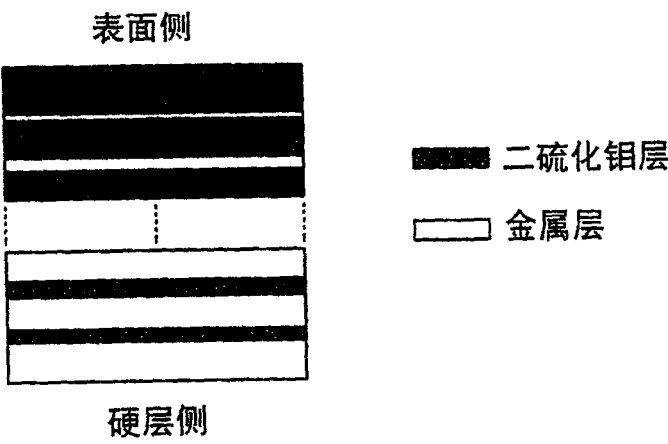


图 4

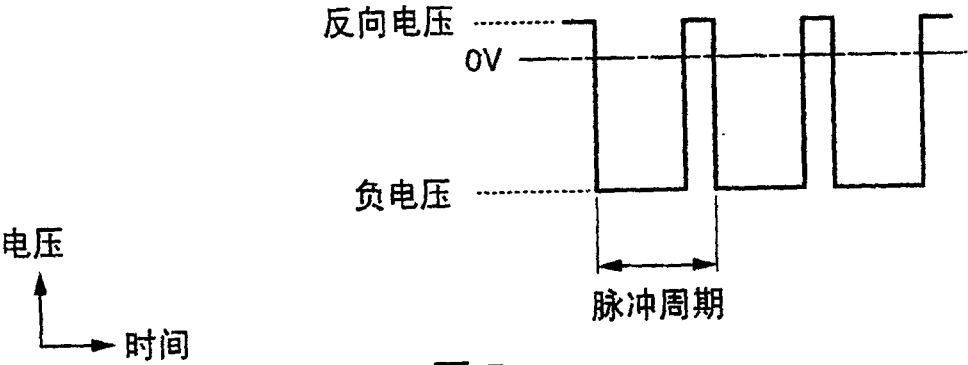


图 5