



(51) МПК
C23C 16/26 (2006.01)
C23C 14/06 (2006.01)
F16J 9/26 (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013129841/02, 24.11.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 24.11.2011

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
 29.11.2010 DE 102010062114.5

(43) Дата публикации заявки: 10.01.2015 Бюл. № 1

(45) Опубликовано: 27.05.2016 Бюл. № 15

(56) Список документов, цитированных в отчете о
 поиске: DE 102008016864 B3, 22.10.2009. SU
 1494554 A1, 15.03.1994. WO 2010021285 A1,
 25.02.2010. DE 102008011921 A1, 10.09.2009.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
 национальной фазе: 01.07.2013

(86) Заявка РСТ:
 EP 2011/070921 (24.11.2011)

(87) Публикация заявки РСТ:
 WO 2012/072483 (07.06.2012)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул. Б.Спаская, 25, строение 3,
 ООО "Юридическая фирма Городисский и
 партнеры"

(72) Автор(ы):

**КЕННЕДИ, Маркус (DE),
 ЦИННАБОЛЬД, Михаэль (DE)**

(73) Патентообладатель(и):

**ФЕДЕРАЛ-МОГУЛ БУРШАЙД ГМБХ
 (DE)**

**(54) ЭЛЕМЕНТ СКОЛЬЖЕНИЯ, В ЧАСТНОСТИ, ПОРШНЕВОЕ КОЛЬЦО С НАНЕСЕННЫМ
 ПОКРЫТИЕМ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к элементу скольжения, используемому в двигателе внутреннего сгорания, имеющему по меньшей мере на одной поверхности износостойчивое покрытие. Износостойчивое покрытие содержит внутри в направлении наружу адгезионный слой (10), металлосодержащий а-С:Н:Ме DLC-слой (12) и свободный от металла а-С:Н DLC-слой (14, 16), где а-С - аморфный углерод, Н - водород, Ме - металл, причем свободный от металла DLC-слой по меньшей мере на отдельных участках

легирован азотом. Содержание азота в свободном от металла DLC-слое градуировано с образованием перехода от легированного участка к нелегированному участку и превышает 5 ат.% и/или максимально составляет 40 ат.%. Обеспечивается элемент скольжения, который усовершенствован в отношении сочетания коэффициентов трения и свойств, обеспечивающих износостойчивость. 15 з.п. ф-лы, 1 ил., 1 пр.

RU 2 585 603 C2

RU 2 585 603 C2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 585 603**⁽¹³⁾ **C2**

(51) Int. Cl.
C23C 16/26 (2006.01)
C23C 14/06 (2006.01)
F16J 9/26 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2013129841/02, 24.11.2011**

(24) Effective date for property rights:
24.11.2011

Priority:

(30) Convention priority:
29.11.2010 DE 102010062114.5

(43) Application published: **10.01.2015** Bull. № 1

(45) Date of publication: **27.05.2016** Bull. № 15

(85) Commencement of national phase: **01.07.2013**

(86) PCT application:
EP 2011/070921 (24.11.2011)

(87) PCT publication:
WO 2012/072483 (07.06.2012)

Mail address:

**129090, Moskva, ul. B.Spaskaja, 25, stroenie 3, OOO
"JURidicheskaja firma Gorodisskij i partnery"**

(72) Inventor(s):

**KENNEDI, Markus (DE),
TSINNABOLD, Mikhael (DE)**

(73) Proprietor(s):

**FEDERAL-MOGUL BURSHAJD GMBKH
(DE)**

(54) **SLIDING ELEMENT, IN PARTICULAR COATED PISTON RING**

(57) Abstract:

FIELD: engines and pumps.

SUBSTANCE: invention relates to sliding element used in internal combustion engine, having at least one surface of wear-proof coating. Wear-proof coating contains from inside towards outside adhesive layer (10), containing a-C:H:Me DLC-layer (12) and free from a-S:H DLC-layer (14, 16), where a-C is amorphous carbon, H is hydrogen, Me is metal; wherein free of metal DLC-layer at least at some areas is doped

with nitrogen. Nitrogen content in free from metal DLC-layer is graduated to form transition from alloyed section to non-alloyed section and exceeds 5 at% and/or maximum makes 40 at%.

EFFECT: sliding element is provided, which improved in relation to combination of friction coefficient and properties ensuring wear resistance.

16 cl, 1 dwg, 1 ex

R U 2 5 8 5 6 0 3 C 2

R U 2 5 8 5 6 0 3 C 2

Область применения

Изобретение относится к элементу скольжения, используемому в двигателе внутреннего сгорания, в частности поршневому кольцу, с покрытием, нанесенным, по меньшей мере, на одной рабочей поверхности.

5 Элементы скольжения такие, например, как поршневые кольца, поршни или гильзы цилиндра должны работать в двигателях внутреннего сгорания в течение продолжительного срока службы, и по возможности с наименьшим трением и с наименьшим износом. При этом трение, которое возникает сразу же вместе с потреблением топлива, может поддерживаться на низком уровне за счет нанесения
10 покрытия из алмазоподобного углерода (Diamond-like Carbon), так называемого DLC-покрытия. Далее толщина слоя может достигать в принципе до 40 мкм. Однако при толщинах слоя свыше 5 мкм возникает проблема, что свойства слоя изменяются, например, относительно структуры и состава слоя, так что требуемый срок службы не может быть достигнут. Это относится в равной мере также к толщинам слоя меньше 5
15 мкм.

Уровень техники

Далее в этой связи известны покрытия на твердой основе, полученные физическим осаждением из газовой фазы (PVD), которые содержат, по меньшей мере, нитрид хрома. Такие слои обладают, разумеется, требуемой износостойкостью, но при этом
20 отсутствуют необходимые низкие коэффициенты трения.

Из патентного документа DE 102005063123 D3 известен элемент скольжения с DLC-покрытием с хорошим показателем приработки. Но в целом требуется дальнейшее улучшение долговечности низкого коэффициента трения.

Патентный документ DE 102008016864 относится к элементу скольжения с покрытием, которое содержит расположенные соответственно изнутри кнаружи адгезионный слой,
25 металлосодержащий DLC-слой и DLC-слой, свободный от металла.

Из патентной публикации DE 19735962 A1 известна направляющая втулка и способ осуществления твердой углеродной пленки на внутренней поверхности направляющей втулки, который плазменно-химическим осаждением из газовой фазы позволяет создать
30 на внутренней поверхности твердую углеродную пленку из гидрированного, аморфного углерода.

Наконец, в международном патенте WO 2006/125683 A1 показано поршневое кольцо, которое содержит расположенные соответственно изнутри кнаружи слой с элементом групп IVB, VB или VIB, промежуточный слой с алмазоподобным нанокompозитным
35 составом и DLC-слой.

Неопубликованный патентный документ DE 102009028504 заявителя относится к элементу скольжения согласно ограничительной части пункта 1 формулы изобретения.

Сущность изобретения

На этом фоне задача изобретения состоит в том, чтобы предложить элемент
40 скольжения, который дополнительно усовершенствован в отношении сочетания коэффициентов трения и износостойчивых свойств.

Решение этой задачи осуществляется посредством элемента скольжения, описанного в пункте 1 формулы изобретения.

Соответственно, по меньшей мере, на одной поверхности этот элемент имеет
45 нанесенное покрытие, которое содержит изнутри в направлении наружу адгезионный слой, металлосодержащий, в частности, вольфрамсодержащий DLC-слой и DLC-слой, свободный от металла. Покрытие может быть предусмотрено, в частности, по меньшей мере, на одной рабочей поверхности. Однако в виде альтернативы или дополнительно

к основному варианту может быть нанесено покрытие также, по меньшей мере, на одну боковую стенку. Адгезионный слой представляет собой предпочтительно хромистый адгезионный слой. Металлосодержащий DLC-слой содержит аморфный углерод и может быть обозначен как a-C:H:Me и в форме предпочтительно вольфрамсодержащего DLC-слоя обозначен как a-C:H:W. Наружный или верхний (T_{op}) слой также содержит аморфный углерод и может быть обозначен как a-C:H. Описанные значения обеспечивают особенно хорошие свойства в отношении трения и износа. Эти свойства, касающиеся трения, могут воздействовать за счет более толстого верхнего (T_{op}) слоя в направлении увеличения срока службы. Однако если этот слой оказывается слишком толстым, по сравнению со средним слоем, показатели износа ухудшаются, так как высокие внутренние напряжения слоев снижают адгезионную прочность и это может привести к расслоению.

Согласно изобретению содержание азота в свободном от металла DLC-слое градуировано с образованием перехода от легированного участка к нелегированному участку и превышает 5 ат.% и/или максимально составляет 40 ат.%.

Для легирования свободного от металла DLC-слоя, в частности, для использования азота может быть установлено, что это позволяет преимущественным образом снизить внутренние напряжения слоя. Чтобы обеспечить высокий срок службы слоя, свободный от металла DLC-слой легируют, в частности, азотом, в частности, пока не будет достигнута критическая толщина слоя. Это позволяет, как было упомянуто, сократить внутренние напряжения, так что могут быть выполнены высокие толщины слоев. Первые тестирования на испытательном стенде привели к хорошим результатам. В отношении подробностей легирования азотом и получаемых таким образом преимуществ, предмет изобретения дополняется статьей: D.F. Franceschini, "Plasma-deposited a-C(N):H films", Brazilian Journal of Physics, vol. 30, No 3, Sao Paulo 2000.

Когда покрытие, по меньшей мере частично, выполнено, по меньшей мере, на одной рабочей поверхности элемента скольжения, оно может быть распространено по всей рабочей поверхности и, в частности, может быть выполнено, полностью или частично, также на поверхностях, которые граничат с рабочими поверхностями как, например, боковые стенки поршневого кольца и/или на переходе от рабочей поверхности к примыкающим к ней поверхностям.

Далее одновременно ожидается, что градуированная характеристика доли углерода обеспечивает дополнительно на свободном от металла слое хорошую характеристику внутреннего напряжения.

Предпочтительные варианты доработки элемента скольжения согласно изобретению описаны в других пунктах формулы изобретения.

Предпочтительным основным материалом элемента скольжения, в частности поршневого кольца, является в данном случае чугун или сталь. Для этих материалов могут быть определены особенно хорошие свойства.

В отношении твердости слоя предпочтительными являются показатели от 1400 HV0.02 до 2900 HV0.02 для свободного от металла (a-C:H- T_{op} -) DLC-слоя и/или от 800 до 1600 HV0.02 для металлосодержащего (a-C:H:Me-) DLC-слоя, так как при этих значениях было достигнуто хорошее соблюдение требований относительно односторонней и двусторонней адгезии слоев.

Металлосодержащий, равно как и свободный от металла DLC-слой, может содержать водород, что при тестировании оказалось выгодным.

Далее для вольфрамсодержащего DLC-слоя выгодно, что он содержит нанокристаллические осадения карбида вольфрама, что благоприятно воздействует

в дальнейшем на свойства.

Для толщины адгезионного слоя, который, в частности, представляет собой хромистый адгезионный слой, предпочтительным является максимальное значение 1 мкм.

5 Чтобы особенно хорошо решить вопрос в отношении описанного баланса между величиной трения и износоустойчивыми свойствами, предпочтительной является общая толщина покрытия от 5 мкм до 40 мкм, в частности примерно 10-20 мкм.

В отношении эффективного исполнения покрытия, для адгезионного слоя в настоящее время является предпочтительным, что он изготовлен осаждением металла из газовой фазы.

10 Выгодное изготовление покрытия согласно изобретению обеспечивается дальше в отношении металлосодержащего или свободного от металла DLC-слоя, если он выполнен путем физического осаждения из газовой фазы (PVD) и/или плазменно-химическим осаждением из газовой фазы (РА CVD). В частности, оба названных способа могут сочетаться для отдельных или нескольких слоев покрытия согласно изобретению. Для легирования азотом, азот в ходе реализации способа добавляют по существу как газ, так что наряду с углеродом, который получают ионизацией ацетилена в плазме, азот сепарируют и легируют слой, как это описано выше. Подробное описание процесса содержится среди прочего в статье: J. Robertson, "Diamond-like amorphous Carbon", Material Science and Engineering R 37 (2002), 129-281.

20 Предпочтительно, соотношение толщин между свободным от металла и металлосодержащим DLC-слоем находится в пределах от 0,7 до 1,5 и/или соотношение толщин между свободным от металла DLC-слоем и покрытием в целом лежит в интервале от 0,4 до 0,6. Особенно хорошие показатели износа могут быть зафиксированы, если средний и верхний (Тор) слой имеют приблизительно идентичную толщину, так что здесь соотношение толщин составляет предпочтительно примерно 1,0, в частности, от 0,9 до 1,1, соответственно соотношение толщины верхнего (Тор) слоя к слою в целом примерно 0,5, в частности, от 0,45 до 0,55. Особенно предпочтительной является в этом случае толщина всего слоя, например, 10-20 мкм, при этом металлосодержащий DLC-слой составляет толщину примерно 40-70% от всего слоя, а DLC-слой, свободный от металла, толщину примерно от 4,4 до примерно 7,6 мкм.

В отношении трения покрытия могут содержать показатели трения в пределах названных интервалов, которые в двигателе внутреннего сгорания хорошо соответствуют поставленным требованиям, и в целом остаются по существу неизменными. Наоборот, за пределами этих интервалов, по прошествии уже короткого времени, были зафиксированы высокие показатели трения и непостоянная характеристика трения.

40 Объяснением этого поведения, которое, впрочем, не ограничивает изобретение, в настоящее время считается, что DLC-слой, свободный от металла, вносит вначале очень высокие внутренние напряжения во всю систему, т.е. в покрытие в целом, которые при толщине металлосодержащего DLC-слоя, аналогичной толщине наружного слоя, могут быть сбалансированы таким образом, что покрытие выполнено оптимальным в отношении сочетания прочности и вязкости. Следовательно, элемент скольжения, с нанесенным таким образом покрытием, в частности, поршневое кольцо обладает хорошим сопротивлением износу. При соотношении толщин свободного от металла DLC-слоя и металлосодержащего DLC-слоя $< 0,7$ и/или верхнего (Тор) слоя относительно всего слоя в целом $< 0,4$, элемент скольжения имеет слишком небольшой срок службы,

так как наружный DLC-слой, свободный от металла, имеет высокое сопротивление износу, но слишком небольшую толщину слоя. Наоборот, при соотношении толщин свободного от металла DLC-слоя и металлосодержащего DLC-слоя $>1,5$ и/или верхнего (Тор) слоя относительно всего слоя в целом $>0,6$, толщина металлосодержащего DLC-слоя недостаточна, чтобы сбалансировать внутренние напряжения. Это приводит к преждевременному износу DLC-слоя в целом, несмотря на большую толщину наружного слоя, или к разрыву DLC-слоя за счет слишком высоких нагрузок в процессе эксплуатации. Если требуется повысить толщину свободного от металла слоя а-С:Н, это может быть сделано посредством легирования азотом, так как это позволяет снизить внутренние напряжения и при улучшенной удельной проводимости верхнего слоя стабильнее протекает процесс нанесения покрытия. Снижение внутренних напряжений приводит, кроме того, к улучшенной характеристике трения.

Далее первые тестирования подтвердили присутствие доли азота, превышающей 5 ат. % и/или максимально 40 ат. %. В частности, предпочтительным при этом является содержание от 10 ат. % до 25 ат. %.

Предпочтительно легирование азотом наружного участка свободного от металла DLC-слоя.

В отношении того, какую долю в толщине составляет легированный участок свободного от металла DLC-слоя, предпочтительной является толщина от 10 до 90% нелегированного участка. Хорошие результаты в этом отношении могут быть зафиксированы при первых тестированиях.

Краткое описание чертежа

Ниже предпочтительные примеры осуществления изобретения поясняются более детально со сноской на чертеж.

На фигуре схематично показана структура покрытия согласно изобретению.

Подробное описание предпочтительных форм осуществления изобретения

Как схематично показано на фигуре, покрытие согласно изобретению содержит на подложке 8 расположенные соответственно изнутри кнаружи адгезионный слой 10, металлосодержащий DLC-слой 12 и верхний (Тор) слой 14, 16, который представляет собой свободный от металла DLC-слой. В показанном примере осуществления наружный участок 16 легирован азотом, а внутренний участок 14 не легирован азотом. В показанном примере концентрация азота составляет на легированном участке примерно 15% и переход от легированного участка к нелегированному градуирован лишь незначительно. Иными словами, содержание азота снижается до 0 в сравнительно небольшом интервале толщины. Однако эта характеристика также может быть выполнена с хорошей градуировкой.

Примеры

Свойства покрытия согласно изобретению протестированы следующим образом.

Были проведены испытания с 2 поршневыми кольцами, при этом верхний (Тор) слой покрытия на рабочей поверхности в одной форме осуществления легирован, а в другой форме не легирован.

Для легированного варианта был получен более низкий примерно на 20% коэффициент трения. Это объясняется тем, что за счет легирования азотом повышается доля Sp^2 -гибридизированных атомов углерода. Sp^2 -гибридизированные атомы углерода имеют графитоподобную кристаллическую структуру, которая обеспечивает, что отдельные плоскости кристаллов при тангенциальных напряжениях могут понижаться в пространственном направлении и, следовательно, за счет смещения плоскостей кристаллов может отбираться механическая энергия. Это приводит к снижению трения

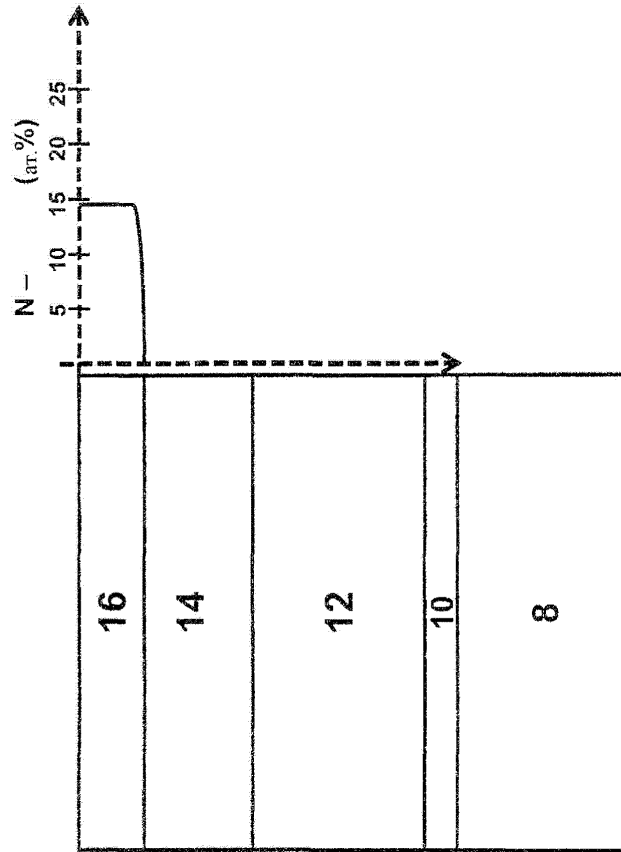
по сравнению со слоистыми системами с меньшей Sp_2 долей. Следует иметь в виду, что Sp_2 доля не должна быть слишком высокой, так как это снижает сопротивление износу.

Формула изобретения

- 5 1. Элемент скольжения, используемый в двигателе внутреннего сгорания, имеющий по меньшей мере на одной поверхности износоустойчивое покрытие, которое содержит изнутри в направлении наружу адгезионный слой (10), металлосодержащий a-C:H:Me DLC-слой (12) и свободный от металла a-C:H DLC-слой (14, 16), где a-C - аморфный углерод, H - водород, Me - металл, причем свободный от металла DLC-слой по меньшей
10 мере на отдельных участках легирован азотом, отличающийся тем, что содержание азота в свободном от металла DLC-слое градуировано с образованием перехода от легированного участка к нелегированному участку и превышает 5 ат.% и/или максимально составляет 40 ат.%.
2. Элемент скольжения по п. 1, отличающийся тем, что в качестве основного
15 материала он имеет чугун или сталь.
3. Элемент скольжения по п. 1 или 2, отличающийся тем, что DLC-слой, свободный от металла, имеет твердость от 1400 HV0.02 до 2900 HV0.02 и/или металлосодержащий DLC-слой имеет твердость от 800 до 1600 HV0.02.
4. Элемент скольжения по п. 1 или 2, отличающийся тем, что металлосодержащий
20 и/или свободный от металла DLC-слой содержит водород.
5. Элемент скольжения по п. 1 или 2, отличающийся тем, что металлосодержащий DLC-слой является вольфрамсодержащим DLC-слоем.
6. Элемент скольжения по п. 5, отличающийся тем, что вольфрамсодержащий DLC-
слой содержит нанокристаллические осаднения карбида вольфрама.
- 25 7. Элемент скольжения по п. 1 или 2, отличающийся тем, что адгезионный слой, в частности хромистый адгезионный слой, имеет максимальную толщину 1 мкм.
8. Элемент скольжения по п. 1 или 2, отличающийся тем, что общая толщина покрытия составляет от 5 мкм до 40 мкм.
9. Элемент скольжения по п. 1 или 2, отличающийся тем, что адгезионный слой
30 изготовлен осаждением металла из газовой фазы.
10. Элемент скольжения по п. 1 или 2, отличающийся тем, что металлосодержащий и/или свободный от металла DLC-слой выполнен путем физического осаждения из газовой фазы (PVD) и/или плазменно-химическим осаждением из газовой фазы (PA
CVD).
- 35 11. Элемент скольжения по п. 1 или 2, отличающийся тем, что соотношение толщины DLC-слоя, свободного от металла, к толщине металлосодержащего DLC-слоя составляет от 0,7 до 1,5 и/или соотношение к общей толщине покрытия в целом составляет от 0,4 до 0,6.
12. Элемент скольжения по п. 1 или 2, отличающийся тем, что DLC-слой, свободный
40 от металла, имеет долю азота в пределах от 10 ат.% до 25 ат.%.
13. Элемент скольжения по п. 1 или 2, отличающийся тем, что наружный участок свободного от металла DLC-слоя легирован.
14. Элемент скольжения по п. 1 или 2, отличающийся тем, что толщина легированного участка свободного от металла DLC-слоя составляет от 10 до 90% толщины
45 нелегированного участка свободного от металла DLC-слоя.
15. Элемент скольжения по п. 1 или 2, отличающийся тем, что он является поршневым кольцом.

195944

1/1



Фиг. 1