



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105917029 B

(45)授权公告日 2019.05.28

(21)申请号 201480073286.4

(22)申请日 2014.01.15

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105917029 A

(43)申请公布日 2016.08.31

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.07.15

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/FI2014/050031 2014.01.15

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/107256 EN 2015.07.23

(73)专利权人 萨夫罗克有限公司
地址 芬兰库奥皮奥

(72)发明人 J·米耶蒂宁 J·雷伊赛

(74)专利代理机构 隆天知识产权代理有限公司
72003

代理人 吴小瑛

(51)Int.Cl.
G25D 3/06(2006.01)
G23C 28/02(2006.01)
G25D 5/50(2006.01)

(56)对比文件
US 5252360 A,1993.10.12,
审查员 刘燕

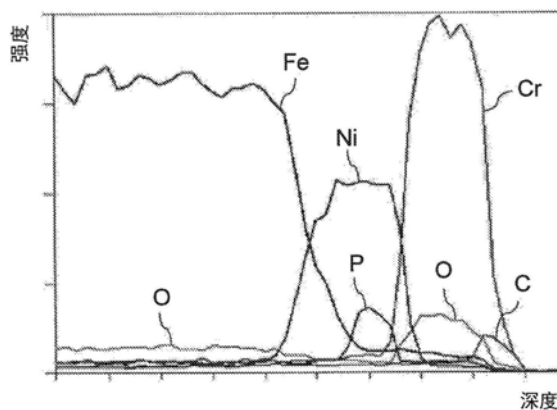
权利要求书2页 说明书9页 附图3页

(54)发明名称

用于生产铬涂层的方法和涂覆的物体

(57)摘要

本发明涉及在物体上生成基于三价铬的涂层,在物体上沉积镍磷合金层;在该NiP层上沉积另一种金属或金属合金或陶瓷的中间层;从三价铬溶液沉积铬层至中间层上。使涂覆的物体经受一个或多个热处理以硬化涂层和生成多相层,该多相层包括至少一个含有结晶Ni和结晶Ni₃P的层和至少一个含有结晶Cr的层。中间层可以由铜、钼、金属合金或非金属固体,如金属的氧化物、氮化物或碳化物组成。



1. 一种用于通过三价铬电镀在物体上生成铬涂层的方法,所述方法包括以下步骤:
 - 在物体上沉积镍磷合金NiP层;
 - 在所述NiP层上沉积中间层,所述中间层由另一种金属或金属合金或陶瓷组成;其中所述另一种金属或金属合金是除镍或NiP之外的金属或金属合金;
 - 从三价铬溶液沉积铬层至所述中间层上;和
 - 使该涂覆的物体经受一个或多个热处理以硬化涂层至1000-3000HV的维氏显微硬度并生成多相层,所述多相层包括至少一个含有结晶Ni和结晶Ni₃P的层和至少一个含有结晶Cr的层,并且其中所述涂层包含结晶碳铁铬矿(Cr,Fe)₂₃C₆和/或Cr₃C₂,其中所述一个或多个热处理的温度为500-1000℃。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述中间层含有铜或铜的合金。
3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述中间层含有钼或钼的合金。
4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述中间层含有无机非金属固体,所述无机非金属固体选自包括金属氧化物、金属碳化物、金属硼化物、金属氮化物、金属硅化物以及它们的混合物的组。
5. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其还包括在沉积NiP层之前在物体上沉积镍冲击层的步骤。
6. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其中所述NiP合金中的磷含量为1-15wt%。
7. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其中使所述涂覆的物体经受两个或更多个热处理并且在各个热处理之后进行冷却。
8. 根据权利要求7所述的方法,其中至少一个热处理在500至700℃的温度下进行。
9. 根据权利要求7所述的方法,其中在第一热处理中的温度是200-500℃,并且在第二热处理中的温度是500-800℃。
10. 根据权利要求7所述的方法,其中在第一热处理中的温度是500-800℃,并且在第二热处理中的温度是200-500℃。
11. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其中待涂覆的物体是金属,并且所述金属物体的硬化是在涂覆物体进行热处理的同时进行的。
12. 根据权利要求11所述的方法,其中所述待涂覆的物体是钢,并且所述热处理是在750至1000℃的温度下进行。
13. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法,所述方法包括重复所述沉积步骤两次或更多次,以产生包含至少两个NiP层,至少两个Cr层,以及至少一个中间层的多层涂层,随后使该多层涂覆的物体经受一个或多个热处理。
14. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法,所述方法还包括通过薄膜沉积在所述涂覆和热处理的物体上沉积顶层的步骤。
15. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法,所述方法还包括在使涂覆的物体经受所述一个或多个热处理的步骤之前,通过薄膜沉积在所述涂覆的物体上沉积顶层的步骤。
16. 一种通过使用权利要求1至15中任一项所述的方法涂覆的物体,涂层包括含有结晶Ni和结晶Ni₃P的多相层、含有另一种金属或金属合金或陶瓷的中间层和含有结晶Cr的多相层,其中所述另一种金属或金属合金是除镍或NiP之外的金属或金属合金;并且其中所述涂层具有1000-3000HV的维氏显微硬度。

17. 根据权利要求16所述的涂覆物体,其中所述中间层由铜或铜的合金组成。
18. 根据权利要求16所述的涂覆物体,其中所述中间层由钼或钼的合金组成。
19. 根据权利要求16所述的涂覆物体,其中所述中间层含有无机非金属固体,所述无机非金属固体选自包括金属氧化物、金属碳化物、金属硼化物、金属氮化物、金属硅化物以及它们的混合物的组。
20. 根据权利要求16-19中任一项所述的涂覆物体,其包括通过薄膜沉积施加在所述涂覆的物体上的顶层。
21. 根据权利要求20所述的涂覆物体,其中所述顶层由金属、金属合金、陶瓷或类金刚石碳组成。
22. 根据权利要求16-19中任一项所述的涂覆的物体,其具有高于2000HV的维氏显微硬度值。

用于生产铬涂层的方法和涂覆的物体

发明领域

[0001] 本发明涉及一种通过三价铬电镀在物体上生成铬涂层的方法。本发明还涉及通过该方法生产的涂覆的物体。

[0002] 发明背景

[0003] 铬涂层由于其高硬度值、吸引人的外观以及优异的耐磨性和耐腐蚀性而被广泛地用作金属制品的表面涂层。传统上,从包含六价铬离子作为铬源的铬电镀浴液通过电沉积来完成铬沉积。该工艺本质上具有高毒性。已经做出了许多努力来开发可替代涂层以及涂布工艺以在电镀中替代六价铬的使用。在这些可备选工艺中,三价铬电镀由于其便于通过使用环境友好且无毒的化学品进行制造以及产生光亮铬沉积物的能力而具有吸引力。然而,仍缺少一种工业规模的工艺,其通过三价铬水溶液给予硬的且耐蚀的铬沉积物。在该工业中,急切需要一种可良好管理的且易于使用的基于三价铬的涂布工艺来替代目前在涂布中使用的六价铬。

[0004] 装饰性铬的设计要在审美上是令人愉悦的且经久耐用。装饰性铬涂层的厚度通常为0.05至0.5 μm 。已经有强烈的远离六价装饰性铬浴液并转向新的三价铬浴液的行动。认为铬的三价形式是毒性较低的。

[0005] 硬铬被用来减少摩擦,通过耐磨损性 (abrasion tolerance) 和耐磨性改善其耐用性,最小化部件的磨损 (galling) 或占用 (seizing),使化学惰性延伸以包括更广泛的条件,并作为用于磨损部件的堆积材料 (bulking material) 以恢复其原来的尺寸。硬铬涂层往往比装饰性铬涂层更厚。硬铬的厚度可高达200-600 μm 。由于其厚度,硬铬的硬度一般超过700HV。如今,硬铬几乎完全排除了从六价铬浴液进行电镀,因为难以达到通过使用三价铬浴液所得到的理想的耐磨性和硬度。

[0006] 现有技术许多的镀铬工艺不能够生产具有2000HV或更多的维氏显微硬度值 (Vickers microhardness value) 的涂层。已知的基于铬的涂层的其他缺陷是其磨损性和耐腐蚀性不足。这样的铬涂层在性质上是很脆的。在铬涂层中的裂纹和微裂纹的数目随着涂层厚度而增加,从而损害了涂层的耐腐蚀性。

[0007] 镍通过化学镀或电镀的沉积也已经被提出作为硬铬 (hard chrome) 的替代方案。镀镍的缺点包括硬度、摩擦系数、耐磨性和耐腐蚀性以及粘附力不足。镀镍和硬铬是不可互换的涂层。这两个涂层具有独特的沉积物性能,因此每一个具有各自的应用。

[0008] 本领域熟知的是通过热处理能够在一定程度上提高铬涂层的硬度。根据 P.Benaben, 使用三价铬溶液的镀硬铬的概述, <http://www.pfonline.com/article/an-overview-of-hard-chromium-plating-using-trivalent-chromium-solutions>, 如此电镀的铬沉积物的显微硬度为大约700-1000HV₁₀₀。通过300-350 $^{\circ}\text{C}$ 的热处理,三价铬的显微硬度能够被增加至高达约1700-1800HV₁₀₀。在更高的温度,铬沉积物的硬度倾向于降低。已知三价铬层的粘附力方面存在问题。已知的三价铬浴液的工艺化学常常是非常复杂且难以管理的。

[0009] US5271823A公开了一种用于在金属物体上设置耐磨Cr涂层的方法,该方法包括以

下步骤:在该物体上电沉积仅由三价Cr离子制成且无六价Cr离子的涂层;以及将该涂层加热到至少66°C的温度至少30分钟。

[0010] US5413646A公开了一种用于电镀工件的方法,该方法包括以下步骤:提供包括三价Cr的镀溶液,该三价Cr通过利用甲醇或甲酸将Cr(VI)化合物还原为Cr(III)化合物而产生;在镀溶液中提供阳极;在该镀溶液中布置工件以用作阴极;在工件上电镀铬和铁金属层;以及将工件从大约316°C加热到大约913°C足够的时间段以硬化工件,同时保持或提高被镀在工件上的铬合金的硬度。

[0011] US6846367B2公开了一种用于改善镀铬钢衬底的耐磨性和耐腐蚀性的热处理方法,该方法包括以下步骤:在钢衬底上镀上铬层;以及在处于大气压以上的氧化气体环境中加热镀铬钢衬底以在钢衬底的表面上形成包含磁铁矿(Fe_3O_4)的氧化层,钢衬底的表面通过形成于铬层中的贯穿性裂纹而部分地暴露于空气。

[0012] US7910231B2公开了一种用于产生包括衬底和位于衬底上的涂层的涂覆制品的方法,该涂层包括铬和磷,Cr和P存在于化合物CrP和 Cr_3P 的至少之一中。磷作为铬溶液的一部分被引入涂层中,并且在热处理之后能够达到的最大硬度为1400-1500HV。该涂层缺乏镍,上文提及的全部其它铬涂层也缺乏镍。

[0013] 已知三价Cr涂层的硬度、摩擦系数、耐磨性和耐腐蚀性不足以满足工业需求。现有技术的涂布工艺不能产生具有约2000HV或更大维氏显微硬度值的涂层。

[0014] 显然,本领域中存在寻找一种成本有效的基于三价铬的电镀方法的需求,其能够产生这样的最大机械性能,以能够在工业用途中替代六价铬溶液。

[0015] 发明目的

[0016] 本发明的目的是消除或至少减少现有技术中面临的问题。

[0017] 更准确而言,本发明的目的是提供一种用于生产具有优异的机械和化学性质的铬涂层的环境友好的方法。

[0018] 本发明的又一个目的是提供一种涂层,其具有硬度逐渐增大的多个层,使得该涂层能够以相对较低的厚度承受先前的表面压力。由于能够利用比前述更薄的涂层和更低的生产成本达到足够的性能,这带来了成本节约。

[0019] 发明概述

[0020] 本发明的方法包括在待涂覆的物体上沉积镍磷合金(NiP)层;在所述NiP层上沉积中间层,所述中间层由另一种金属或金属合金或陶瓷组成;从三价铬溶液沉积铬层至所述中间层上。在此之后,使所述涂覆的物体经受一个或多个热处理以改变涂层的机械和物理性质并产生多相层,所述多相层包括至少一个含有结晶Ni和结晶 Ni_3P 的层,以及至少一个含有结晶Cr的层。

[0021] 在本文中,表述“另一种金属或金属合金”是指除镍和NiP之外的金属或金属合金。中间层可以仅包括一层或其可以包括两个或更多个单独沉积的层。

[0022] 根据本发明的一个实施方案,中间层含有铜或铜的合金。

[0023] 根据本发明的一个实施方案,中间层含有钼或钼的合金。

[0024] 根据本发明的一个实施方案,中间层含有无机非金属固体(陶瓷),所述无机非金属固体(陶瓷)选自包括金属氧化物、金属碳化物、金属硼化物、金属氮化物、金属硅化物以及它们的混合物的组。

[0025] 根据本发明的一个实施方案,在沉积NiP层之前在物体上沉积冲击层(a strike layer)。冲击层可用于改善两层之间的粘附。冲击层可以由例如氨基磺酸镍、光亮镍、钛或任何其它合适的材料组成。

[0026] NiP合金中的磷含量可以是1-15%,优选3-12%,更优选5-9%。NiP层可以通过化学镀或电镀来沉积。

[0027] 在一个或多个热处理中的温度可以为200-1000°C,优选400-750°C,更优选500-700°C。

[0028] 根据本发明的一个实施方案,涂覆的物体经受了两个或更多个热处理,并且在各个热处理之后进行冷却。

[0029] 根据本发明的一个实施方案,至少一个热处理是在500至700°C的温度下进行。

[0030] 根据本发明的一个实施方案,在第一热处理中的温度是200-500°C,优选350-450°C,并且在第二热处理中的温度是500-800°C,优选650-750°C。

[0031] 根据本发明的另一个实施方案,在第一热处理中的温度是500-800°C,优选650-750°C,并且在第二热处理中的温度是200-500°C,优选350-450°C。

[0032] 根据本发明的一个实施方案,待涂覆的物体是金属,并且金属物体的硬化是在涂覆物体进行热处理的同时进行的。

[0033] 根据本发明进一步的实施方案,待涂覆的物体是钢,并且热处理是在750至1000°C,优选800-950°C的温度下进行

[0034] 在金属物体的硬化是与待涂覆物体的热处理同时进行的情况下,能够使物体随后在第二热处理中经受退火或回火,其在淬火后进行。

[0035] 另外,也可以使已经硬化的金属物体在涂覆物体的热处理过程中经受进一步的硬化,即使该金属物体在涂覆之前已经进行初始硬化。

[0036] 本发明的一个实施方案包括重复沉积步骤两次或更多次,以产生包含至少两个NiP层,至少两个Cr层,以及至少一个中间层的多层涂层,随后使多层涂覆的物体经受一个或多个热处理。当生产多层涂层时,能够剩下一个或多个中间层。在这种情况下,能够使铬层沉积至NiP层或镍冲击层。

[0037] 本发明的一个实施方案包括通过薄膜沉积,例如物理气相沉积(PVD)、化学气相沉积(CVD)或原子层沉积(ALD)在涂覆和热处理的物体上沉积顶层(top layer)的步骤。顶层可以由任何合适的能够给予涂覆表面期望性质的材料制成。合适的材料包括例如金属、金属合金、陶瓷(如氮化钛(TiN)或氮化铬(CrN))以及类金刚石碳(DLC)。

[0038] 另选地,可以在热处理之前在涂覆物体上生产薄膜沉积的顶层。

[0039] 使用根据本发明的方法涂覆的物体的涂层包括含有结晶Ni和结晶Ni₃P的多相层、含有另一种金属或金属合金或陶瓷的中间层,和含有结晶Cr的多相层。

[0040] 中间层可以由例如铜或铜的合金、钼或钼的合金或无机非金属固体(陶瓷)组成,所述无机非金属固体(陶瓷)选自包括金属氧化物、金属碳化物、金属硼化物、金属氮化物、金属硅化物,以及它们的混合物的组。

[0041] 涂覆物体可被设置为具有顶层,该顶层通过薄膜沉积,例如物理气相沉积(PVD)、化学气相沉积(CVD)或原子层沉积(ALD)施加在涂覆物体上。

[0042] 涂覆的物体可具有高于2000HV的维氏显微硬度值。

[0043] 涂覆物体的热处理可以例如在常规气炉中进行。另选地,热处理可通过基于感应、火焰加热或激光加热的工艺进行。感应加热是快速产生强烈的局部且可控制的热的非接触工艺。利用感应,可以仅加热涂覆物体的所选部分。火焰加热是指通过气火焰使热量传递到物体而不熔化物体或去除材料的工艺。激光加热在材料的表面上产生局部改变,而物体的大部分性质不受影响。利用激光的热处理涉及固态转变,使得涂覆物体的表面不被熔化。通常,涂覆的制品的机械和化学性质均能够通过加热和冷却循环期间产生的冶金反应而得到极大增强。

[0044] 可以通过在NiP层和Cr层之间沉积合适的中间层来按照期望调节和改善涂层性质。可以沉积中间层以改善NiP层和Cr层之间的粘附。涂覆物体的耐腐蚀性可以例如通过沉积电势不同于与涂覆物体相邻的层的电势的中间层来改善。可以使用非金属固体,如 Al_2O_3 或TiN的中间层来加强涂层针对机械或化学应力的结构。

[0045] 通过根据本发明的方法,可以产生具有优良耐腐蚀性和极高硬度(维氏显微硬度1000-3000HV)的铬涂层。该涂覆工艺本身是安全的并且比涉及六价铬的涂覆工艺毒性少。

附图说明

[0046] 附图,包括在本发明中以提供对本发明的进一步理解并构成本说明书的一部分,例示本发明的实施方案,并与说明书一起用于帮助解释本发明的原理。

[0047] 图1为NiP-Cr涂层在400°C和700°C的双重热处理后的示例性EDS光谱。

[0048] 图2示出图1涂层的部分XRD谱图。

[0049] 图3为NiP-Cr涂层在700°C和400°C的双重热处理后的示例性EDS光谱。

[0050] 图4示出图3涂层的部分XRD谱图。

[0051] 图5示出NiP-Cr涂层的XRD和GID谱图。

[0052] 发明详述

[0053] 将要通过本发明的方法涂覆的金属衬底可以是由例如钢、铜、青铜、黄铜等制成的金属物体或其可以由陶瓷或塑料制成的物体。可使用该新的涂层来替代装饰性铬或硬铬涂层。

[0054] 将要涂覆的物体可以经受合适的预处理步骤,例如化学去油和/或电解去油以从表面去除油和污垢以及在实际涂覆步骤之前进行酸洗以活化该表面。

[0055] 接着,物体可经受化学镍磷沉积,从而使NiP层化学沉积在预处理的物体上。NiP层能够例如从配制为具有次磷酸钠作为还原剂的溶液沉积。沉积至物体上的镍膜包括1-15wt%的磷,优选3-12wt%,更优选5-9wt%。NiP层的厚度可以为1-100 μ m,优选3-30 μ m。

[0056] 另选地,镍磷层可以通过电镀沉积至物体上。

[0057] 如果需要,可以在沉积NiP层之前使镍底层沉积在预处理的物体上。为此目的,使物体浸入到合适的镍溶液(如氨基磺酸镍溶液),向该溶液中通电流,导致镍底层在金属衬底上的沉积。在需要更厚的衬底层的情况下,可以重复该工序必要的次数。在装饰性铬涂层的情况中,光亮镍溶液可以用来产生明亮和耐腐蚀的Ni底层。另选地,可以通过化学沉积来生产Ni底层。Ni底层的厚度可以是例如10-20 μ m。在硬铬涂层的情况中,因为不需要额外的腐蚀保护,通常可以省略镍底层。

[0058] 在沉积NiP层之后,可通过电镀或化学镀在NiP层上沉积中间层。该中间层由另一

种金属或金属合金或陶瓷制成。适于在中间层中使用的金属和金属合金至少包括但不限于铜、铜的合金、钼和钼的合金。适于在中间层中使用的陶瓷包括无机非金属固体，如金属氧化物、金属碳化物、金属硼化物、金属氮化物、金属硅化物以及它们的混合物。

[0059] 之后，铬层从三价铬溶液沉积至中间层上。可以通过使用任何合适的涂覆工艺（其是例如在装饰性镀Cr的工业中可用的）来进行用三价铬的电镀。可以使用的电解质溶液的一个实例是Atotech Deutschland GmbH公司以商品名TrichromePlus®销售的产品。该电解质溶液包含20-23g/l的三价铬离子和60-65g/l的硼酸。该工艺的工作参数是：pH值2.7-2.9，温度30-43℃，阴极电流密度8-11A/dm²。所沉积的铬层的厚度可以是0.05-100μm，优选1-10μm。

[0060] 在铬层沉积之后，可以使涂覆物体经受一个或多个热处理事件。热处理可以在200-1000℃，优选400-750℃，更优选500-700℃的温度下进行。优选地，该工艺包括两个或更多个连续的热处理并且所涂覆的物体在热处理之间进行冷却。热处理可以在例如传统的气炉(gas furnace)中进行，在这种情况下，一个热处理的持续时间可以是20-60分钟。另选地，热处理可通过感应、火焰加热或者激光加热来进行。感应加热是快速产生强烈的局部且可控制的热度的非接触工艺。利用感应，可以仅加热涂覆的金属衬底的所选部分。火焰加热是指通过气火焰使热量传递到物体而不熔化物体或去除材料的工艺。激光加热在材料的表面产生局部改变，而物体的大部分性质不受影响。利用激光的热处理涉及固态转变，使得金属的表面不被熔化。通常，涂覆的制品的机械和化学性质均能够通过加热和冷却循环期间产生的冶金反应而得到极大增强。

[0061] 也可以使已经涂覆的金属物体的硬化与涂层的热处理同时进行。硬化是用于提高金属硬度的冶金工艺。举例来说，钢可以通过在临界温度范围以上以防止铁酸盐和珠光体生成且导致形成马氏体的速率下进行冷却来硬化。硬化可能涉及在水、油或空气中冷却，取决于制品的组成和大小以及钢的淬透性。钢必须含有足够的碳以实现可用的硬化响应。

[0062] 在钢硬化温度（例如750-1000℃）进行热处理之后，可通过在更低温度下进行热处理来使涂覆的金属物体经受退火或回火。

[0063] 金属物体的硬化可以在多层涂覆的物体的热处理过程中进行，即使金属物体已经在涂覆之前经受硬化。通过这种涂覆的金属物体的进一步硬化实现了良好结果。

[0064] 最后，可以通过薄膜沉积，例如物理气相沉积、化学气相沉积或原子层沉积在所涂覆的物体上施加致密的顶层。顶层可以由合适的金属、金属合金、陶瓷，如氮化钛或氮化铬，或类金刚石碳(DLC)组成。顶层可以在物体经受热处理之前或之后沉积在所涂覆的物体上。

[0065] 已经注意到，可以通过对本发明的涂层进行热处理获得改善的表面性质（例如特别高的硬度值）、提高的耐腐蚀性和耐磨性以及降低的摩擦系数。例如，已经在测试中测得了高达2500-3000HV的硬度值。

[0066] 实施例1

[0067] 几个钢物体用7μm的NiP层和4μm的Cr层涂覆，之后使涂覆的物体经受双重热处理事件。第一加热步骤在200℃至700℃的温度下进行30或45分钟，之后使涂覆物体冷却。同样品的第二加热步骤在400℃至700℃的温度下进行5至30分钟的持续时间，之后使涂覆物体再次冷却。

[0068] 取决于涂层的厚度，通过维氏硬度测试使用重量为5、10或25g的压头测量该经涂

覆和热处理的物体在微观范围内的硬度值。该测试根据EN-ISO6507进行。

[0069] 根据SFS-EN ISO9227,通过醋酸盐雾测试(AASS)测量经涂覆和热处理的物体的耐腐蚀性。

[0070] 经涂覆和热处理的物体的摩擦系数利用销盘式摩擦测量设备来测量。轴以300rpm的速度旋转30分钟。使由Al₂O₃制成的球以100-500g的负荷压向轴的旋转表面。为了比较,还利用相同的测试参数对其它商业对照品进行了腐蚀和摩擦测试。

[0071] 表1示出了从三个商业产品(A、B、C)测量的硬度、磨损深度和摩擦系数以及从双重热处理的NiP-Cr涂层(D)测量的相同性质。以300rpm的速度利用200g的Al₂O₃球进行POD磨损测试。在新涂层的磨损测试中,Al₂O₃球被磨损,而涂层保持完好。

[0072] 表1

	涂层	硬度 HV	磨损深度 μm	摩擦系数	涂层厚度 μm
[0073]	A 硬铬	950	0.6	0.38	40
	B 热喷雾 7505	1300	0.45	0.7	300
	C 黑色硝化反应	500	2	0.5	
	D 700°C/30 min + 400°C/30 min	2400	0	0.14	20

[0074] 这些测试的结果表明,涂层的硬度随着第一加热步骤的温度从200°C升高到700°C而增加。如果该工艺仅包括一个加热步骤,400°C至600°C的温度给出1600HV至1900HV的硬度值。第二加热步骤使涂覆物体的硬度增大。在第二热处理之后能够测得高于2000HV的硬度值,最高值高达2500-3000HV。

[0075] 当寻摸热处理的最佳条件时,可以通过组合400°C下的第一步骤和700°C下的第二步骤来获得好的结果。在第二步骤在700°C下进行15-30分钟的时间段后测得约2500HV的硬度值。还可以通过组合700°C下的第一步骤和400°C下的第二步骤来获得好的结果。在第二步骤在400°C下进行15-30分钟的时间段后测得约3000HV的硬度值。

[0076] 从涂层获取的横截面图验证了涂层中存在三个或四个不同的层。对涂覆物体进行的热处理影响层,并由于扩散导致在原始涂层内及涂层间产生各种不同的相,这些相改善了涂层例如针对机械运动(mechanical exertion)的性能。超级三元多相合金包含在热处理期间产生的新的极其硬的结构。

[0077] 在根据本发明的方法中,在NiP层和Cr层之间沉积中间层,该中间层可以是另一种金属、金属合金或陶瓷。已观察到,在NiP层和Cr层之间沉积中间层不损害涂层的性质,与之相比,某些性质可以通过中间层得到改善。

[0078] 实施例2

[0079] 钢物体用7 μm 的NiP层和4 μm 的Cr层涂覆。以两个步骤进行热处理:第一步骤在400°C下进行45分钟且第二步骤在700°C下进行30分钟。

[0080] 在双重热处理之后从涂覆的物体测得的维氏显微硬度值为约2500HV,其是利用10g的负荷测量的。

[0081] 可在涂覆的表面的横截面显微照片中确定层状结构。涂层的组成通过使电子束在

样品图像上成一线,并且沿着空间梯度生成先前确定的元素的相对比例的线图(plot)的能量色散X射线光谱(EDS)来分析。图1示出样品的EDS光谱。图的左侧是钢衬底,图的右侧是涂层表面。

[0082] 自钢衬底至涂层的外表面起,能够在样品中确定以下各层:

[0083] -富含Fe的层(钢衬底),

[0084] -主要包含Fe和Ni的层,

[0085] -主要包含Ni和P的层,

[0086] -主要包含Ni和Cr的层,

[0087] -主要包含Cr和O的层,

[0088] -主要包含Cr和C的层。

[0089] 此外,测量了样品的X射线衍射光谱(XRD)。图2示出样品的部分XRD光谱。

[0090] 在NiP层和Cr层之间沉积中间层不会损害涂层的性质,与之相比,某些性质可以通过中间层得到改善。

[0091] 实施例3

[0092] 另一个钢物体用与实施例2中类似的涂层涂覆:涂层包括7 μ m的NiP层以及4 μ m的Cr层。以两个步骤进行热处理:第一步骤在400 $^{\circ}$ C下进行30分钟且第二步骤在700 $^{\circ}$ C下进行30分钟。

[0093] 从经涂覆和热处理的物体测量的维氏显微硬度值为2500-3000HV,其是利用10g的负荷测量的。

[0094] 可在涂层的横截面显微照片中确定层状结构。图3示出样品的EDS。自钢衬底至涂层的外表面起,能够在样品中确定以下各层:

[0095] -富含Fe的层(钢衬底),

[0096] -主要包含Fe和Ni的层,

[0097] -主要包含Ni和P的层,

[0098] -主要包含Ni和Cr的层,

[0099] -主要包含Cr和O的层,

[0100] -主要包含Cr和C的层。

[0101] 图4示出样品的部分XRD光谱。

[0102] 图2(在400 $^{\circ}$ C和700 $^{\circ}$ C下热处理)和图4(在700 $^{\circ}$ C和400 $^{\circ}$ C下热处理)的XRD光谱显示在这两种情况下,涂层中均存在结晶相。

[0103] 在NiP层和Cr层之间沉积中间层不会损害涂层的性质,与之相比,某些性质可以通过中间层得到改善。

[0104] 实施例4

[0105] 掠入射衍射(GID)被用于获得涂覆表面的相结构的近表面深度分布图。图5中示出结果,常规XRD光谱位于底部。入射角1.2 $^{\circ}$ 、5.5 $^{\circ}$ 以及8.5 $^{\circ}$ 表示该涂层的不同深度。通过将测量的光谱与已知包含在涂覆物体中的元素的光谱进行比较识别出利用不同的入射角测量的XRD光谱的峰。

[0106] 涂覆表面的XRD光谱包含两个较高峰和几个较低峰。第一峰靠近44-45 $^{\circ}$ 的衍射角 2θ ,对应于Ni₃P、Ni以及Cr的结晶相。涂层中还具有痕量的结晶碳铁铬矿(isovite)(Cr,Fe)

$^{23}\text{C}_6$ 、CrNi以及 Cr_2B 。第二峰值靠近 $51-52^\circ$ 的衍射角 2θ ，对应于Ni和CrNi的结晶相。另外，在靠近表面的多个层中有存在 Cr_2O_3 、 Cr_3C_2 、 Cr_2B 以及 CrFeO 的结晶相的迹象。在涂层较深处，有存在 Ni_3P 、Ni、Cr、FeNi、 Cr_2O_3 以及CrNi的结晶相的迹象。

[0107] 在NiP层和Cr层之间沉积有中间层的情况下，在所述层之间不会形成结晶CrNi。然而，含有CrNi的层的积极影响可以通过在中间层中使用的材料所产生的其他积极影响所替代。

[0108] 实施例5

[0109] 可硬化或表面硬化的金属物体用 $1\mu\text{m}$ 的冲击镍层、 $3\mu\text{m}$ 的NiP层以及 $4\mu\text{m}$ 的Cr层涂覆。涂层的总厚度为约 $8\mu\text{m}$ 。在这之后，该物体通过在一个步骤中的感应加热进行热处理。

[0110] 首先，该物体通过具有26kW的功率和1500毫米/分钟的速度的感应线圈进行预加热。然后，物体的温度通过具有26kW的功率和1500毫米/分钟的速度的感应被升高到 850°C ，在那之后，该物体利用水注被冷却。

[0111] 基底材料的表面被硬化到约1mm的深度并且涂层的硬度增加。硬化之后基底材料的罗氏硬度(Rockwell hardness)为58HRC，并且涂层的维氏显微硬度为约1800HV。

[0112] 实施例6

[0113] 可硬化的金属物体用 $1\mu\text{m}$ 的冲击镍层、 $3\mu\text{m}$ 的Ni-P层以及 $4\mu\text{m}$ 的Cr层涂覆。涂层的总厚度为约 $8\mu\text{m}$ 。在这之后，该物体通过感应加热进行热处理。

[0114] 物体的温度通过具有60kW的功率和1500毫米/分钟的速度的感应被升高到 850°C ，在那之后，该物体利用水注被冷却。

[0115] 基底材料被硬化并且涂层的硬度增加。硬化之后基底材料的罗氏硬度为55HRC，并且涂层的维氏显微硬度为约1600HV。

[0116] 实施例7

[0117] 面硬化的金属物体用 $1\mu\text{m}$ 的第一冲击镍层、 $3\mu\text{m}$ 的第一NiP层， $4\mu\text{m}$ 的第一Cr层， $1\mu\text{m}$ 的第二冲击镍层、 $3\mu\text{m}$ 的第二NiP层和 $4\mu\text{m}$ 的第二Cr层涂覆。涂层的总厚度为约 $16\mu\text{m}$ 。在这之后，该物体通过感应加热进行热处理。

[0118] 首先，使该物体通过具有26kW的功率和1500毫米/分钟的速度的感应线圈进行预加热。然后，物体的温度通过具有26kW的功率和1500毫米/分钟的速度的感应升高到 850°C ，在那之后，该物体利用水注被冷却。

[0119] 基底材料被硬化并且涂层的硬度增加。硬化之后基底材料的罗氏硬度为58HRC，并且涂层的维氏显微硬度为约1900HV。

[0120] 实施例8

[0121] 物体用 $7\mu\text{m}$ 的NiP层以及 $5\mu\text{m}$ 的Cr层涂覆。涂覆的物体在 700°C 下加热30分钟。在这之后，DLC(类金刚石碳)顶层通过薄膜沉积沉积在涂覆的物体上。

[0122] 该涂层是非常硬的(维氏显微硬度大于2000HV)。涂覆的表面的销盘式滑动磨损为 $0\mu\text{m}$ (测试时间段:210分钟;负荷:500g以及速度:300rpm)。涂覆表面的摩擦系数为0.24。AASS腐蚀测试给出大于200h的值。

[0123] 另选地，该顶层也可被直接施加在NiP-Cr涂层上，在该情况下，可在薄膜沉积步骤之后进行热处理。

[0124] 本领域技术人员显而易见的是，随着技术的进步，本发明的基本思想可以以各种

方式实施。因此,本发明及其实施方案不限于上文描述的实施例;而是可以在一定范围内变化。

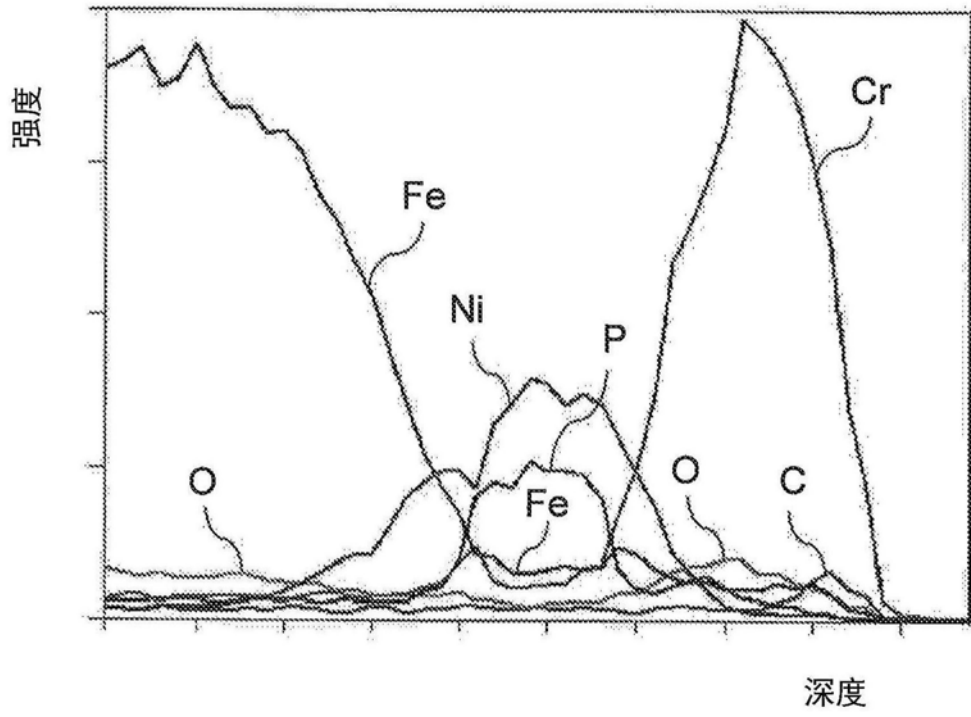


图1

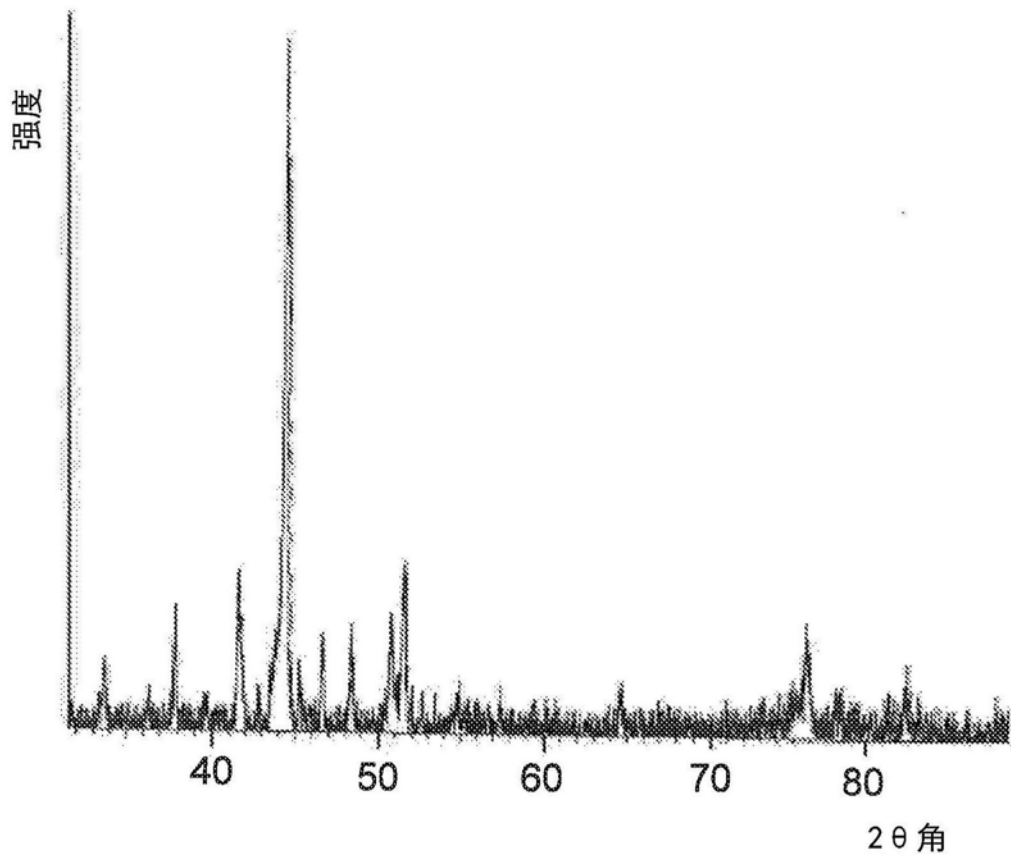


图2

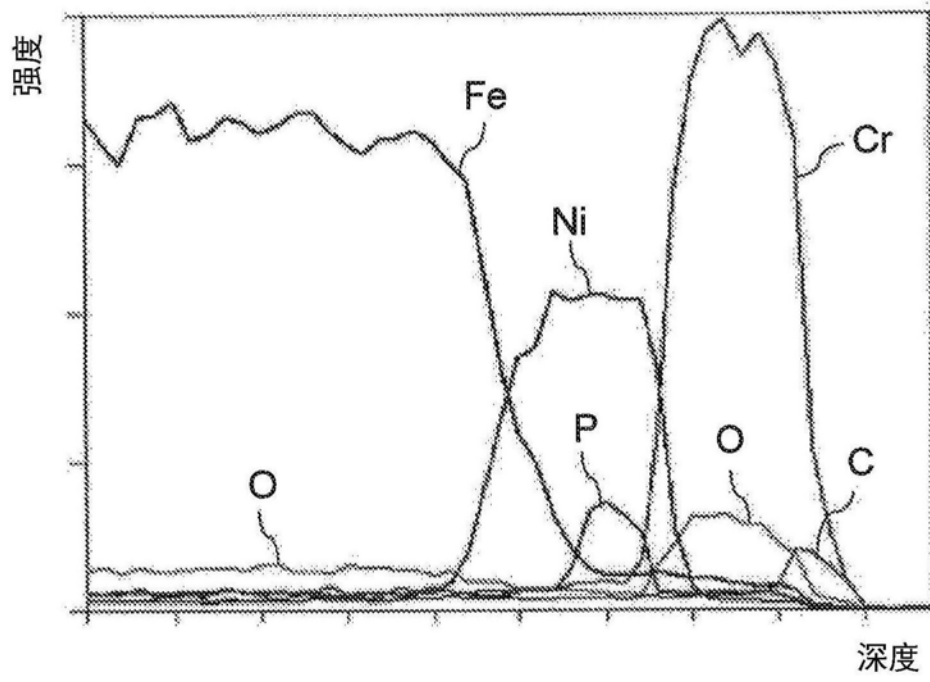


图3

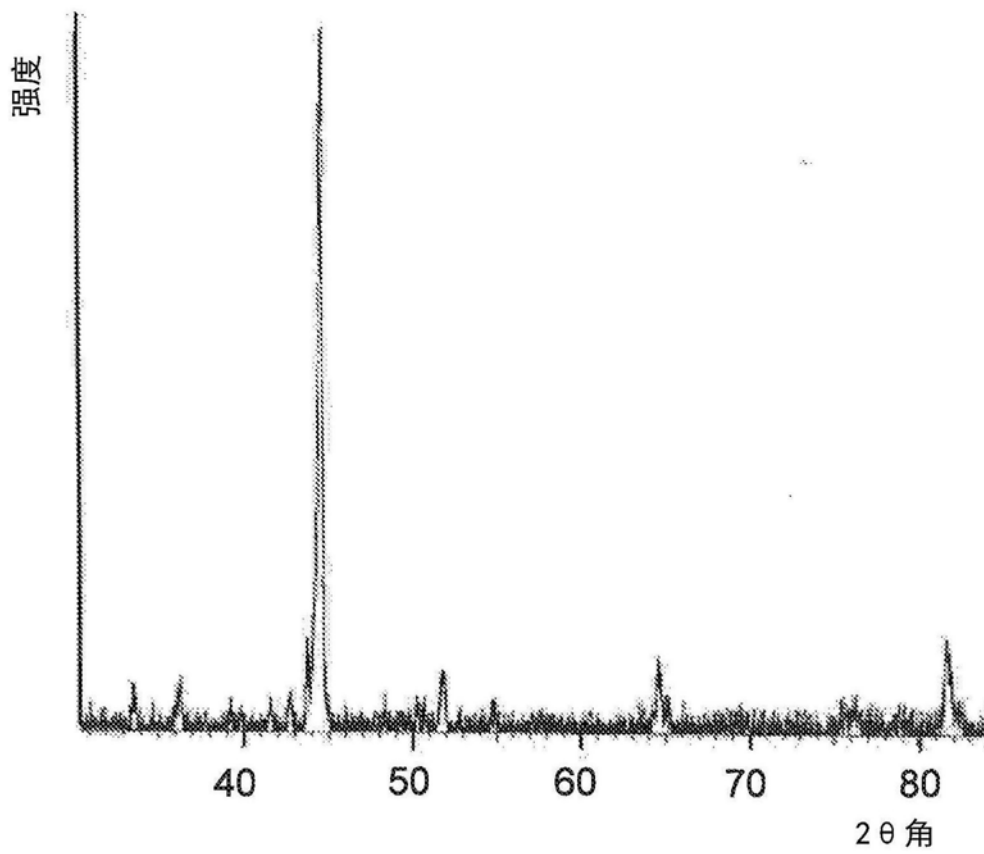


图4

