

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2018-536094

(P2018-536094A)

(43) 公表日 平成30年12月6日 (2018. 12. 6)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 5 D 5/50 (2006.01)	C 2 5 D 5/50	4 K O 2 3
C 2 5 D 7/00 (2006.01)	C 2 5 D 7/00 A	4 K O 2 4
C 2 5 D 15/02 (2006.01)	C 2 5 D 7/00 S	
C 2 5 D 3/06 (2006.01)	C 2 5 D 15/02 E	
B 6 4 C 1/00 (2006.01)	C 2 5 D 15/02 F	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 15 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2018-526150 (P2018-526150)
 (86) (22) 出願日 平成28年11月16日 (2016. 11. 16)
 (85) 翻訳文提出日 平成30年7月13日 (2018. 7. 13)
 (86) 国際出願番号 PCT/FR2016/052967
 (87) 国際公開番号 W02017/085400
 (87) 国際公開日 平成29年5月26日 (2017. 5. 26)
 (31) 優先権主張番号 1561118
 (32) 優先日 平成27年11月19日 (2015. 11. 19)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(71) 出願人 516235451
 サフラン・ヘリコプター・エンジンズ
 フランス国、6 4 5 1 0・ボルド
 (71) 出願人 306047664
 サフラン
 フランス国、7 5 0 1 5・パリ、ブルーバ
 ール・ドゥ・ジエネラル・マルシアル・
 バラン、2
 (74) 代理人 110001173
 特許業務法人川口国際特許事務所
 (72) 発明者 ギュルト・サンタナシュ、ジュリアン
 フランス国、4 0 2 3 0・サン・パンサン
 ・ドゥ・ティロス、リュ・ドゥ・マロン・
 1 8 0

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 浸食に対する保護のためのコーティングを含む航空機エンジン部品およびこのような部品を製作する方法

(57) 【要約】

本発明は、金属基材（2）と、基材上に存在する浸食に対する保護のための保護コーティング（3）とを少なくとも含み、コーティングが、少なくとも45%以上の原子含量のクロムおよび5%から20%までの範囲の原子含量の炭素を少なくとも含む少なくとも1種の相（4）を含み、前記相が、 Cr_7C_3 および Cr_{23}C_6 炭化クロムを含む、航空機エンジン部品（1）を提供する。本発明は、電気めっきを使用して、コーティング組成物を部品上に堆積させ、部品に、250℃から70℃までの範囲の温度における熱処理を施す、このような部品を製作する方法も提供する。

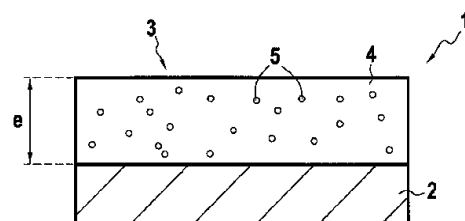


FIG.1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属基材（２）と、基材上に存在する浸食に対する保護のための保護コーティング（３）とを少なくとも含み、コーティングが、４５％以上の原子含量のクロムおよび５％から２０％までの範囲の原子含量の炭素を少なくとも含む少なくとも１種の相（４）を含み、前記相が、 Cr_7C_3 および Cr_{23}C_6 炭化クロムを含む、航空機エンジン部品（１）を製作する方法であって、方法は、

少なくとも４５％以上の原子含量のクロムおよび５％から２０％までの範囲の原子含量の炭素を含むコーティング組成物（３'）を基材（２）上に堆積させるステップであって、コーティング組成物（３'）が、三価クロムおよび有機化合物を少なくとも含む電解質浴（７）から電気めっきによって基材に堆積されるステップと、

コーティング（３）を得るために、前記組成物によってコーティングされた部品に、２５０℃から７００℃までの範囲の温度で熱処理を施すステップと、
を少なくとも含む、方法。

【請求項 2】

熱処理温度が、３００℃から６００℃までの範囲である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

電解質浴（７）が、懸濁状態の金属粒子および／またはセラミック粒子をさらに含み、得られたコーティングが、金属粒子および／またはセラミック粒子（５）をさらに含む、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

コーティングの厚さ（ e ）が、５μm から１００μm までの範囲である、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

基材（２）が、鋼、アルミニウム基合金、チタン基合金またはニッケル基合金から製造されている、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

部品（１）が、ディフューザーの少なくとも一部と、軸流式または遠心式圧縮機の少なくとも一部と、ノズルの少なくとも一部とから選択される航空機エンジン部品を構成する、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

熱処理の持続期間が、１５min から２８０min までの範囲である、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

コーティング相が、１２％から１８％までの範囲の原子含量の炭素を含む、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

コーティング相が、４５％から５５％までの範囲の原子含量のクロムを含む、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、浸食に対する保護のためのコーティングの全般的な分野に関する。より特定すると、本発明は、浸食に対する保護のためのコーティング剤でコーティングされた航空機エンジン部品に関する。

【背景技術】

【0002】

動作中、飛行機エンジンまたはヘリコプターエンジンは、大量の空気を吸い込む。吸い込まれた空気は続いて、燃焼室に酸化剤を供給するために圧縮される。空気は、エンジン内の固定部品または稼働部品と衝突することになる、硬度に大小がある粒子を運ぶことが

10

20

30

40

50

できる。したがって、このような粒子が高速で衝突した部品は、浸食によって改変された形状を有することがあるが、これは、エンジンの故障につながる可能性がある。

【0003】

特にヘリコプターエンジンにおいては、エンジン内の粒子の存在を低減するためにサンドフィルターを使用することが公知である。しかしながら、このようなフィルターは、少量の粒子の通過を許し、これは、長期的な観点においては、エンジンの部品を損傷させるのに十分である。

【0004】

浸食を受けるエンジンの部品上に堆積させた、浸食防止コーティングを使用することも公知である。例えば、物理気相成長（PVD）または化学気相成長（CVD）によって、金属窒化物（TiN、TiAlN、AlCrN等の型のもの）を部品上に堆積させることは、公知である。しかしながら、このようなコーティングは一般に、部品の製造に必要な温度に十分に耐えられず、このようなコーティングを形成するのに役立つ方法は、形状が複雑な部品をコーティングすることができない。

【0005】

六価クロムを主体としたコーティングを、電着によって金属部品上に堆積させることも公知である。このような方法は、形状が複雑な部品をコーティングすることができる。しかしながら、このようなコーティングは一般に、上述の用途のために浸食を耐えるのに十分な硬度を提示しない。

【0006】

文献、英国特許第2180558号明細書は、プラズマ溶射によってクロムおよび炭化クロム Cr_3C_2 を金属合金部品上に堆積させるステップと、200時間（h）より長い持続期間にわたってコーティングを熱処理するステップとを含む、クロムを主体としたコーティングを製作する方法を開示している。この方法は、複雑な形状の部品を処理するのに適さず、特に熱処理の持続期間が長いため、長い時間がかかるという欠点を提示する。

【0007】

したがって、上述の欠点を提示しない、浸食に対する保護のためのコーティング剤でコーティングされた航空機エンジン部品およびこのような部品を製作する方法をもたらし必要性が存在する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】英国特許第2180558号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

したがって、本発明の主要な一目的は、航空機エンジンの動作条件下で満足な浸食に対する抵抗性を提示し、部品の形状が複雑な場合でさえ簡単に製作されることが可能である、浸食に対する保護のためのコーティング剤でコーティングされた航空機エンジン部品を提案することによって、このような欠点を軽減することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

この目的は、金属基材と、基材上に存在する浸食に対する保護のための保護コーティングとを少なくとも含み、コーティングが、45%以上の原子含量のクロムおよび5%から20%までの範囲の原子含量の炭素を少なくとも含む少なくとも1種の相を含み、前記相が、 Cr_7C_3 および Cr_{23}C_6 炭化クロムを含む、航空機エンジン部品を製作する方法によって達成される。

【0011】

コーティング中における Cr_7C_3 および Cr_{23}C_6 炭化クロムの存在は、有利なことに、コーティング付き部品の浸食に対する抵抗性を著しく改善するように作用する。以

10

20

30

40

50

下において詳細に説明されているように、このような炭化クロムは、基材上に形成されたクロムおよび炭素を主体としたコーティング組成物に熱処理を施した結果として、形成される。したがって、本発明において、熱処理の施用は、 Cr_7C_3 および Cr_{23}C_6 炭化物を沈殿させることによって形成されたコーティングを強化するように作用する。このような効果は、従来のように、従来技術によるクロムを主体としたコーティングを使用して、部品への堆積後に熱処理を施すことが、コーティングの硬度を著しく低下させる効果をもたらす限りにおいて、予想されない。

【0012】

したがって、本発明において、クロムと、特定の含量の炭素を提供する炭素との堆積物を基材上に生成するための選択は、有利なことに、熱処理後において、航空機エンジンの環境中における浸食に対する良好な抵抗性と、下に位置する基材への良好な付着とを提示する、 Cr_7C_3 および Cr_{23}C_6 炭化クロムを有するコーティングを形成するのに役立つ。 Cr_7C_3 および Cr_{23}C_6 炭化物の存在は、特にX線回折(XRD)によって検出されることが可能である。コーティング中における炭素の原子含量は、コーティングの硬度を著しく改善するのに十分な Cr_7C_3 および Cr_{23}C_6 炭化物を形成するために、5%超である必要がある。しかしながら、この炭素含量は、コーティングの機械的強度への影響を回避するために、20%未満でなければならない。

【0013】

本発明の部品のコーティングは、有利なことに、高い硬度、例えばビッカーススケール(HV)において1500超の硬度を提示し得る。コーティングは、コーティングを製作する方法に依存する比率の酸素をさらに含んでもよいことが、認められるはずである。

【0014】

コーティング相は好ましくは、48%から58%までの範囲の原子含量のクロムおよび8%から18%までの範囲の原子含量の炭素を有する。

【0015】

コーティング相は、45%から80%までの範囲の原子含量のクロムおよび5%から20%までの範囲の原子含量の炭素を含んでもよい。任意選択により、コーティング相は、15%から40%までの範囲の原子含量の酸素を含んでもよく、可能性としては、4%以下の原子含量または実際に0.5%から4%までの範囲の原子含量の他の元素も含んでもよい。

【0016】

一実施形態において、コーティング相は、12%から18%までの範囲の原子含量の炭素を含んでもよい。

【0017】

一実施形態において、コーティング相は、45%から55%までの範囲、例えば、48%から52%までの範囲の原子含量のクロムを含んでもよい。

【0018】

一実施形態において、クロムは、コーティング相中において唯一の金属元素である。

【0019】

好ましくは、コーティングは、金属粒子および／またはセラミック粒子をさらに含む。さらに、コーティング中における金属粒子および／またはセラミック粒子の体積含量は、20%未満であってよく、または5%から15%までの範囲であり得る。例として、このような金属粒子は、タングステンまたはニッケルの粒子であってよく、タングstenは、より重くより強靱であるため、好ましい。例として、このようなセラミック粒子は、アルミナまたはジルコニアの粒子であってよい。粒子は好ましくは、クロムおよび炭素を含有するコーティング相中に分散され、前記相は後で、粒子のためのマトリックスとして作用する。粒子は、特により大きなサイズの摂食粒子に直面した場合の、耐浸食性をさらに増大させるように作用する。

【0020】

金属粒子および／またはセラミック粒子は、1マイクロメートル(μm)以上のサイズ

10

20

30

40

50

を有し得る。金属粒子および／またはセラミック粒子は、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下のサイズ、例えば $1\text{ }\mu\text{m}$ から $30\text{ }\mu\text{m}$ までの範囲のサイズのものであってよい。「サイズ」という用語は、粒子の D_{50} 平均サイズを意味するように使用されている。

【0021】

好ましくは、コーティングの厚さは、 $5\text{ }\mu\text{m}$ から $100\text{ }\mu\text{m}$ までの範囲である。

【0022】

基材は、銅、アルミニウム基合金、チタン基合金、ニッケル基合金またはガスタービンにおける使用に適した任意の他の金属材料から製造されることが可能である。

【0023】

部品は、ディフューザーの少なくとも一部、軸流式もしくは遠心式圧縮機の少なくとも一部、ノズルの少なくとも一部または空気流に晒される可能性があるタービン内に使用された任意の他の部品から選択される航空機エンジン部品を構成し得る。

10

【0024】

別の態様において、本発明は、少なくとも、以下のステップ、すなわち

45%以上の原子含量のクロムおよび5%から20%までの範囲の原子含量の炭素を含むコーティング組成物を基材上に堆積させるステップと、

コーティングを得るために、前記組成物によってコーティングされた部品に、 250°C から 700° までの範囲の温度で熱処理を施すステップと、

を少なくとも含む上述の部品を製作する方法も提供する。

【0025】

20

上に説明したように、熱処理は、炭化クロムの沈殿および合体の結果として硬度が改善されたコーティングを得るのに役立つ。熱処理前では、 Cr_7C_3 および Cr_{23}C_6 炭化クロムは、コーティングの組成におけるX線回折(XRD)によって検出できない。コーティングは、このような炭化物を有さなくてもよい。一変形態態において、コーティング組成物は、 Cr_7C_3 および Cr_{23}C_6 炭化物をあらかじめ含有してもよいが、これらの炭化物は、10ナノメートル(nm)以下の平均サイズ(D_{50})を提示し、したがって、XRDによって検出することができない。

【0026】

熱処理の温度は、好ましくは 300°C から 600°C までの範囲またはより好ましくは 300°C から 500°C までの範囲、例えば 400°C から 500°C までの範囲であり得る。熱処理の持続期間は、特にコーティングに所望される硬度に応じて、適合させることができる。熱処理の持続期間は、10分(min)より長くてもよく、例えば15minより長くてもよく、または実際に30minより長くてもよい。例として、熱処理の持続期間は、15minから280minまでの範囲であり得る。熱処理の持続期間は、選択された温度およびコーティングに所望される硬度に応じて適合させることができる。

30

【0027】

さらに、コーティング組成物は、少なくとも三価クロムおよび有機化合物を含む電解質浴から電気めっきによって基材上に堆積させる。このような状況下では、コーティングのための部品は、クロムイオンの還元が部品において起きるように、電気めっき装置のカソードを構成し得る。このような電気めっきによる堆積ステップは、コーティングの形成に関する制御を確実に向上しながらも、コーティング組成物を複雑な形状の部品上に容易に堆積させることができるため、有利である。特に、例えばコーティングの厚さ、コーティングの形成速度およびコーティングの微細構造に関する細かい制御を達成するために、電圧、電流または電極面積等の電気めっきパラメータを変更することは、容易である。さらに、電解質浴中においては一般に有機リガンドによって錯体である三価クロムの存在は、コーティングのクロムと炭素とを同時に堆積させることを可能にする。この方法によって酸素もまた、部品に付いたコーティングに取り込まれることが可能であることは、認められるはずである。

40

【0028】

電気めっきによるコーティング組成物の堆積は、堆積後に実施される熱処理の持続期間

50

を短縮するのに役立つ。特に、電気めっきは、堆積させたコーティング組成物中における一様な炭素の分布を可能にするが、この分布は、プラズマ溶射等の他の堆積法の場合是一般に可能ではない。このとき、有利なことに、この一様な炭素の分布は、コーティングの硬度を増大させるという目的で Cr_7C_3 および Cr_{23}C_6 炭化クロムを形成するまたは発達させるために必要な後続の熱処理の持続期間の短縮を可能にする。

【0029】

同様に好ましくは、電解質浴は、懸濁状態の金属粒子および／またはセラミック粒子をさらに含む。コーティング組成物の電気めっき中に、懸濁状態の粒子は、一様で連続的な態様でコーティング組成物中に取り込まれる。したがって、コーティングへの粒子の導入のために、さらなるステップが必要とされない。

10

【0030】

電流は、電気めっき中に連続的に加えられてもよいし、またはパルスとして加えられてもよい。連続的な電流とパルス式の電流との選択は一般に、コーティングに所望される微細構造および厚さに依存する。

【0031】

本方法は、コーティング組成物を基材に堆積させるステップの前に、基材の表面を脱脂するステップおよび基材の表面を準備するステップをさらに含んでもよい。表面を準備するステップは例えば、化学的エッチング（例えば、酸エッチング）、サンドブラスト等によって実施されてもよい。

20

【0032】

本発明に関する他の特徴および利点は、添付の図面を参照してなされている以下の説明から明らかになる。

【図面の簡単な説明】

【0033】

【図1】浸食保護コーティング剤でコーティングされた航空機エンジン部品の断面図である。

【図2】本発明のコーティング付き部品を製作する方法における主要ステップを示している、流れ図である。

【図3】本発明のコーティング組成物を電気めっきするために使用される装置の断面図である

30

【図4A】本発明の部品のコーティングの硬度に及ぼされる、熱処理の温度の影響を示している、図である。

【図4B】従来技術における、クロムを主体としたコーティングを堆積させた後の熱処理の温度の影響を示している、図である。

【発明を実施するための形態】

【0034】

本開示を通して、「... から... までの範囲である」という用語は、境界を含むものとして理解すべきである。

【0035】

図1は、例えばターボシャフトエンジンディフューザーによって構成された、本発明の航空機エンジンの部品1の表面を示している、断面図である。

40

【0036】

このような部品1は、例えば鋼、アルミニウム、チタン、アルミニウム基合金、チタン基合金またはニッケル基合金から製造された、金属基材2を含む。基材2は、浸食に対する保護のための保護コーティング3によってコーティングされている。この例における浸食保護コーティング3は、基材2と直接接触しており、基材2を被覆している。コーティング3は好ましくは、 $5\text{ }\mu\text{m}$ から $100\text{ }\mu\text{m}$ までの範囲の厚さeを提示する。

【0037】

本発明によれば、コーティング3は、クロムおよび炭素を主体としたコーティングにおいて、重量により大部分を構成する、相4を含む。より正確には、相4は、45%以上の

50

原子含量のクロムおよび 5 % から 20 % までの範囲の原子含量の炭素を含む。コーティング 3 の相 4 中のクロムおよび炭素は、特に、 Cr_7C_3 および Cr_{23}C_6 型の炭化クロムの形態で存在する。

【0038】

コーティング 3 は、クロムおよび炭素相 4 の中に分散されている、金属粒子および／またはセラミック粒子を含む、分散相 5 をさらに含んでもよい。例として、このような金属粒子は、タングステンまたはニッケルの粒子であってよい。例として、このようなセラミック粒子は、アルミナまたはジルコニアの粒子であってよい。コーティング中における金属粒子および／またはセラミック粒子の体積含量は、好ましくは 20 % 未満であり、またはより好ましくは 5 % から 15 % までの範囲である。金属粒子および／またはセラミック粒子は、1 μm から 30 μm までの範囲のサイズを有し得る。

10

【0039】

したがって、コーティングは、金属粒子および／またはセラミック粒子 5 が内部に分散された、クロムおよび炭素を含む相 4 から構成され得る。示されていない一変形形態において、コーティング 3 は、クロムおよび炭素を含む相 4 によってのみ形成されていてもよい。

【0040】

本発明の航空機エンジン部品 1 を製作する方法は以下において、図 2 の流れ図と、電気めっき装置 6 を示している図 3 の図解とを参照しながら説明されている。以下に説明される方法は、コーティング組成物 3' を電気めっきするステップを含む。当然ながら、本発明は、電気めっきによってコーティング組成物を堆積させることに限定されず、他の技法も、本発明のコーティング付き部品を得るために利用可能である。例として、物理気相成長、化学気相成長または実際にセメンテーションの技法を挙げることができる。

20

【0041】

本方法（ステップ E1）の第 1 のステップは、例えば脱脂溶剤の使用によって、コーティング組成物を堆積すべき基材の表面を脱脂するものであってよい。この後、基材の表面は、電気めっきが基材 2 にわたって確実に一様であるようにするためおよび有効性を増大させるために準備されることが可能である（ステップ E2）。表面を準備するためには公知のように、表面にサンドブラスト、化学的エッチング（例えば、酸溶液を用いるもの）等を施すことが可能である。

30

【0042】

この後、少なくともクロム（III）イオン（三価クロム）と、クロムイオンのための錯体形成用有機化合物とを含有する、電解質浴 7 を準備することができる。例として、塩化クロム（III）および錯化剤としてのカルボン酸を含む公知の水溶液に依拠することができる。電解質浴 7 は、任意選択により、電気めっきステップ中に加熱されてもよい。さらに、電解質浴は、上述の種類の懸濁状態の金属粒子および／またはセラミック粒子を含んでもよく、この結果、電気めっき中にコーティング組成物に取り込まれた状態になる。

【0043】

準備された表面を有する部品 1 は次いで、発電機 8 の負極端子（カソードとして作用する）に接続されることが可能であり、あらかじめ調製された電解質浴 7 中に浸漬されることが可能である。図 3 の装置において、アノードとして作用する 2 個の電極 9 は、発電機 8 の正極端子に接続されており、浴中において部品 1 が 2 個の電極 9 の間に存在するように浴 7 に浸漬される。カソードの面積（コーティングされる部品の基材 2 の面積に対応する）で割られたアノードの面積（2 個の電極 9 の作用面積に対応する）の比は、好ましくは、約 4 である。アノードを形成する電極 9 は好ましくは、部品の表面から 1 センチメートル（cm）から 20 cm までの範囲の距離 d だけ離間されている。

40

【0044】

次いで、発電機 8 は、部品へのコーティング組成物 3' の電気めっきを開始するためにスイッチが入れられる（ステップ E3）。このステップ中、クロム（III）は、クロム

50

、炭素（浴中に存在する有機化合物に由来）ならびに浴に懸濁した金属粒子および／またはセラミック粒子を含むコーティング組成物 3' を形成するように、部品 1 の基材 2 において還元される。電流密度、浴温度および電気めっきの持続期間等のパラメータは、特に達成が所望されるコーティングの厚さに応じて、適合させることができる。さらに、連続的な、あるいはパルス形態の、直流電流（DC）を使用しながら電気めっきを実施することもできる。

【0045】

部品がコーティング組成物 3' によってコーティングされるとすぐに、部品をすすぎ、乾燥させ、次いで、オープン内に配置される。次いで、コーティング組成物 3' 付きの部品 1 に、好ましくは 250℃ から 700℃ までの範囲またはより好ましくは 300℃ から 600℃ までの範囲またはさらにより好ましくは 400℃ から 500℃ までの範囲の温度で熱処理（ステップ E4）を施す。熱処理は、不活性雰囲気下で実施されてもよい。熱処理の持続期間は、10min より長くてもよく、例えば 15min より長くてもよく、またはさらには、30min より長くてもよい。熱処理の持続期間は、例えば、15min から 280min までの範囲であり得る。熱処理の持続期間は、選択された温度およびコーティングに所望される硬度に応じて、適合させることができる。

【0046】

熱処理ステップが終了して得られた本発明の部品 1 のコーティング 3 は、1500HV 超の硬度を提示することができ、航空機エンジンにおける用途のために、浸食に対する十分な抵抗性を提示することができる。

【0047】

例として、部品 1 は、ターボプロップディフューザーの少なくとも一部、軸流式もしくは遠心式圧縮機、例えば遠心式インペラの少なくとも一部、ノズルの少なくとも一部または空気流に晒されることになるタービンエンジンの任意の他の部品を構成し得る。

【0048】

（例 1）

以下の例において、鋼製ターボプロップディフューザー部品が、本発明の方法によって、コーティング剤でコーティングされた。コーティングのための表面は、あらかじめ脱脂され、準備された。

【0049】

コーティング組成物を、電解質浴中での電気めっきによって堆積させた。使用された電解質浴は、

0.39mol/L の塩化クロム（III）六水和物（ $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）、

3.72mol/L のアンモニウムホルミエート（ NH_4COOH ）および

0.81mol/L の塩化カリウム（ KCl ）

を含む水溶液だった。

【0050】

電気めっきを実施するために、浴を約 35℃ に加熱した。部品は、浴中に浸漬され、発電機の負極端子に接続された。アノードを形成する電極は、上述のように、浴中に浸漬され、発電機に接続された。カソード面積によって割られたアノード面積の比は、4 に等しかった。

【0051】

40アンペア毎平方デシメートル（ A/dm^2 ）の連続電流密度が、コーティング組成物を基材上に形成するように、180min 加えられた。電気めっきが実施されたらすぐに、部品をすすぎ、乾燥させた。

【0052】

最後に、コーティング組成物に含まれるようにコーティングされた部品は、オープン内に配置され、500℃ で 1 時間（h）熱処理を施された。

【0053】

コーティングは、約 $35\text{ }\mu\text{m}$ の厚さを提示していた。

【0054】

このようにして形成されたコーティングの硬度は、約 2050HV だった。

【0055】

X線光電子分光法（XPS）によって評価されたものである、このようにして形成されたコーティングの化学的組成（原子含量）は、下述の表1に与えられている。

【0056】

【表1】

表1 コーティング中における元素の原子含量

元素	C	Cr	N	O
百分率%	15.4	52.6	1.4	30.6

10

【0057】

XRDによるコーティングの分析もまた、 Cr_7C_3 および Cr_{23}C_6 型の炭化クロムの存在を示した。

【0058】

（例2）

11個の鋼基材が、熱処理のパラメータ（温度および持続期間）を変更しながら、例1と同じ条件下でコーティングした。結果は、図4Aのグラフに示されている。

20

【0059】

図4Bは、堆積後に実施された熱処理の温度に応じた、クロム（VI）の溶液を使用した電気めっきによって基材上に堆積させたクロムを主体としたコーティングの硬度の変化量を示すグラフを再現している。使用された電解質浴は、約 250g/L の CrO_3 の組成を有するクロム酸を主体とした標準溶液だったが、溶液は、 2.5g/L の硫酸 H_2SO_4 をさらに含んでいた。堆積を実施するために、 40A/dm^2 の電流密度が使用された。このデータは、F. Durutによる業績：

【表2】

"Recherche des mécanismes microstructuraux qui régissent les propriétés macroscopiques de dépôts de chrome: influence des paramètres d'elaboration"

30

「クロム堆積物の微視的特性を支配する微細構造機構の研究：調剤パラメータの影響」、

【表3】

Engineering Sciences (physics), Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1999.

から採用されている。

【0060】

従来技術によるクロムを主体としたコーティングの場合（図4B）、堆積後に実施された熱処理は、コーティングの硬度を増大させないことが分かる。より正確には、硬度は、 400°C までの熱処理温度にわたって、ほとんど変化せず、または全く変化せず、 400°C を超えると、低下することが分かる。

40

【0061】

逆に、クロムおよび炭素を含む本発明の部品のコーティングの場合（図4A）、コーティングの硬度は、堆積後に実施された熱処理の温度に伴って増大することが分かる。この図は、熱処理の持続期間が、 10h より長い熱処理の持続期間にわたって、コーティングの硬度にほとんど影響を与えないことも示している。

【図 1】

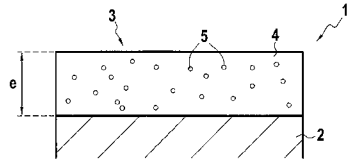


FIG.1

【図 2】

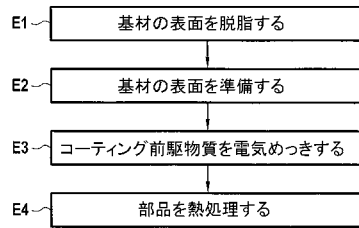


FIG.2

【図 3】

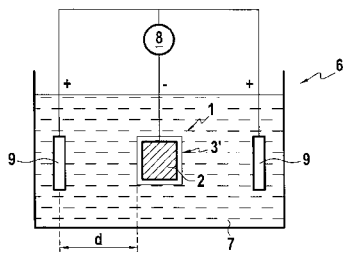


FIG.3

【図 4 A】

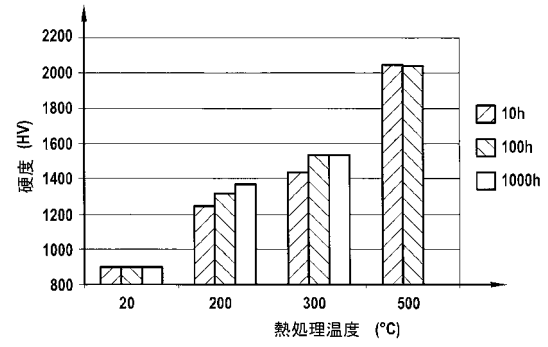
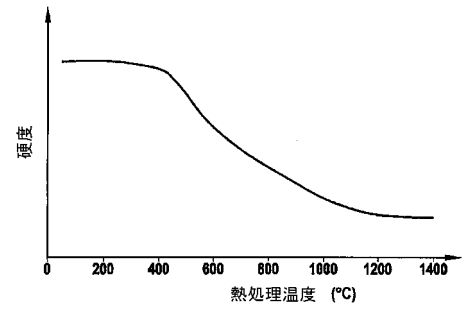


FIG.4A

【図 4 B】

FIG.4B
PRIOR ART

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2016/052967

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C25D5/50 C25D3/06 B32B33/00 B32B15/04 B32B15/16 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B32B C25D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2015/007983 A2 (SNECMA [FR]) 22 January 2015 (2015-01-22) claims	1-9
A	----- US 2015/101934 A1 (DARDONA SAMEH [US] ET AL) 16 April 2015 (2015-04-16) claims	1-9
A	----- GB 2 180 558 A (ELECTRIC POWER RES INST) 1 April 1987 (1987-04-01) claims	1-9
A	----- FR 2 601 044 A1 (ROLLS ROYCE PLC [GB]) 8 January 1988 (1988-01-08) claims; examples -----	1-9
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
8 February 2017		15/02/2017
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer
		Devriese, Karel

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2016/052967

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2015007983 A2	22-01-2015	FR 3008718 A1 US 2016153106 A1 WO 2015007983 A2	23-01-2015 02-06-2016 22-01-2015
US 2015101934 A1	16-04-2015	BR 102014020006 A2 CA 2861302 A1 FR 3011853 A1 US 2015101934 A1	10-11-2015 12-04-2015 17-04-2015 16-04-2015
GB 2180558 A	01-04-1987	CA 1274093 A CH 670835 A5 DE 3631475 A1 FR 2587368 A1 GB 2180558 A JP H0258346 B2 JP S62116760 A US 4666733 A	18-09-1990 14-07-1989 26-03-1987 20-03-1987 01-04-1987 07-12-1990 28-05-1987 19-05-1987
FR 2601044 A1	08-01-1988	DE 3708869 A1 FR 2601044 A1 GB 2188942 A JP S62243757 A	22-10-1987 08-01-1988 14-10-1987 24-10-1987

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2016/052967

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE		
INV. C25D5/50	C25D3/06	B32B33/00 B32B15/04 B32B15/16
ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) B32B C25D		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 2015/007983 A2 (SNECMA [FR]) 22 janvier 2015 (2015-01-22) revendications	1-9
A	US 2015/101934 A1 (DARDONA SAMEH [US] ET AL) 16 avril 2015 (2015-04-16) revendications	1-9
A	GB 2 180 558 A (ELECTRIC POWER RES INST) 1 avril 1987 (1987-04-01) revendications	1-9
A	FR 2 601 044 A1 (ROLLS ROYCE PLC [GB]) 8 janvier 1988 (1988-01-08) revendications; exemples	1-9
☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
8 février 2017		15/02/2017
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Devriese, Karel

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2016/052967

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2015007983	A2	22-01-2015	FR 3008718 A1	23-01-2015
			US 2016153106 A1	02-06-2016
			WO 2015007983 A2	22-01-2015

US 2015101934	A1	16-04-2015	BR 102014020006 A2	10-11-2015
			CA 2861302 A1	12-04-2015
			FR 3011853 A1	17-04-2015
			US 2015101934 A1	16-04-2015

GB 2180558	A	01-04-1987	CA 1274093 A	18-09-1990
			CH 670835 A5	14-07-1989
			DE 3631475 A1	26-03-1987
			FR 2587368 A1	20-03-1987
			GB 2180558 A	01-04-1987
			JP H0258346 B2	07-12-1990
			JP S62116760 A	28-05-1987
			US 4666733 A	19-05-1987

FR 2601044	A1	08-01-1988	DE 3708869 A1	22-10-1987
			FR 2601044 A1	08-01-1988
			GB 2188942 A	14-10-1987
			JP S62243757 A	24-10-1987

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 6 4 D 33/00 (2006.01)	C 2 5 D 3/06	
B 6 4 D 33/04 (2006.01)	B 6 4 C 1/00	A
	B 6 4 D 33/00	Z
	B 6 4 D 33/04	

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA

(72)発明者 ビオラ, アラン
フランス国、 6 7 8 7 0 ・ グリースハイム ・ プレ ・ モルスハイム、 リュ ・ デ ・ ベルジェ ・ 5

(72)発明者 クラボ, ファブリス
フランス国、 6 4 5 1 0 ・ アサ、 カルティエ ・ ル ・ マ ・ 3 3

F ターム(参考) 4K023 AA11 AB24 BA03 BA08 CA09 CB03 CB14 DA07 DA08
4K024 AA02 AA14 AB01 AB12 BA01 BA02 BA06 BA08 BB01 BC10
CA01 CA02 CA04 CA06 CA07 DA04 DA07 DB01 GA03 GA04