

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第4644214号
(P4644214)

(45) 発行日 平成23年3月2日(2011.3.2)

(24) 登録日 平成22年12月10日(2010.12.10)

(51) Int.Cl.

C 2 5 D 15/02 (2006.01)

F I

C 2 5 D 15/02 A

C 2 5 D 15/02 F

C 2 5 D 15/02 J

C 2 5 D 15/02 N

請求項の数 7 外国語出願 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2007-14446 (P2007-14446)	(73) 特許権者	500107762
(22) 出願日	平成19年1月25日 (2007.1.25)		ハミルトン・サンドストランド・コーポレ イション
(65) 公開番号	特開2007-197831 (P2007-197831A)		HAMILTON SUNDSTRAND CORPORATION
(43) 公開日	平成19年8月9日 (2007.8.9)		アメリカ合衆国、コネティカット州、ウィ ンザー・ロックス、ワン・ハミルトン・ロ ード
審査請求日	平成19年1月25日 (2007.1.25)		One Hamilton Road, Windsor Locks, CT O 6096-1010, U. S. A.
(31) 優先権主張番号	60/763,009	(74) 代理人	100096459
(32) 優先日	平成18年1月26日 (2006.1.26)		弁理士 橋本 剛
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100092613
(31) 優先権主張番号	11/653,525		弁理士 富岡 潔
(32) 優先日	平成19年1月16日 (2007.1.16)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
前置審査			

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 物品の磨耗性能を改良するコーティングおよび物品のコーティング方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

コーティングすべき物品を設けるステップと、
180～210g/lの塩化コバルト、0.05～2.0g/lの炭酸コバルト、45
～55g/lのオルトリン酸および5.0～15.0g/lの亜リン酸からなる化学組成
を有するめっき浴溶液を備えるステップと、

上記めっき浴溶液と接触するように上記物品を配置して、上記物品に上記コーティング
が積層するように電流を流すステップと、を備えるとともに、

上記めっき浴溶液を備えるステップが、上記めっき浴溶液内に、最終的なコーティング
中にカーバイド粒子が15～30体積%となるのに、十分な量のカーバイド粒子を配置す
るステップをさらに備える

ことを特徴とする物品のコーティング方法。

【請求項 2】

65～85℃の温度範囲に上記めっき浴を維持することを特徴とする請求項1に記載
の物品のコーティング方法。

【請求項 3】

0.7～1.7のpHに上記めっき浴を維持することを特徴とする請求項1に記載の物
品のコーティング方法。

【請求項 4】

上記電流を流すステップが、45～350アンペア/平方フィートの範囲の電流密度で

流すことを特徴とする請求項1に記載の物品のコーティング方法。

【請求項5】

上記電流を流すステップが、消耗可能なコバルト材料または不活性な材料から形成されるアノードを、上記めっき浴中に浸すことを特徴とする請求項1に記載の物品のコーティング方法。

【請求項6】

上記めっき浴から上記物品を取り出し、200～400℃の温度範囲、1.0～2.0時間の時間範囲で、上記めっきコーティングされた上記物品を熱処理することをさらに含む請求項1に記載の物品のコーティング方法。

【請求項7】

コーティング中に上記カーバイド粒子が均一に分散するように、上記めっき浴溶液内で上記カーバイド粒子を攪拌させることをさらに含む請求項1に記載の物品のコーティング方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、物品または部品に磨耗性能を与える改良型コーティングに関する。

【背景技術】

【0002】

クロムめっきは、種々のコンポーネントの磨耗を防ぐために、50年以上に亘り使用されてきた。1つの例では、アクチュエータのピストンシャフトやアクチュエータのボア部の摩滅（スコアリング）や一般的な磨耗を防ぐように、硬質のコーティングがなされる油圧アクチュエータがある。これらの面に対する損傷によって、過剰なシール漏れや早期の故障となる。

【0003】

高速酸素燃料（HVOF）炭化タングステン熱溶射法は、クロムめっきの代替法として大きな成果を挙げてきた。しかしながら、熱溶射法は、直線的な溶射方法（line-of-sight）に主に限定され、また、クロムめっき法の3倍の費用を要することがある。ボアの長さを直径で割った値が1より大きい箇所のハウジングのボア部について、最も高い費用となる。

【0004】

環境に有害な多数の周知な物質または処理方法についてのよりいっそう厳しい規制によって、製造者は、環境調和型の方法のみしか、製造者自身の製品および製造者が購入する製品の製造において用いてはならないことが求められる。有害な処理方法には、6価クロムが含まれる。

【0005】

6価クロムは、クロムめっき浴における主な機能性成分である。これらのめっき浴によって、めっき処理中に6価クロムを含む、ミストが生じ、このミストは、廃棄する前に、複雑でコストのかかる排出処理システムを介して捕獲して処理しなければならない。さらに、めっき浴から取り出した部品も水で洗浄しなければならない。この洗浄水も、捕獲したミストと同様に、洗浄水を適宜排出する前に、有害排出物として処理しなければならない。また、クロムめっき浴の使用によって、作業者が、6価クロムを含む化合物を取り扱う危険性に晒される。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

炭化珪素や炭化クロムなどの硬質粒子を含む電気めっきした複合型ニッケルめっきまたはコバルトめっきは、クロムめっきの代替法としては限界がある。これらのコーティングにおける硬質カーバイド粒子は、過剰に磨耗するのを防止するが、硬質粒子を保持する軟質のニッケルまたはコバルトめっきマトリックスは、容易に剥がれてしまい、シール漏れ

10

20

30

40

50

が加速される不完全な表面となる可能性がある。さらに、このような軟質マトリックスが磨耗すると、カーバイド粒子が脱落する。カーバイド粒子の脱落によって、シール漏れの原因となる表面の孔が生じ、さらに硬質カーバイド粒子が、あらたなる磨耗要因となる粒子として作用することになる。

【0007】

硬質粒子が添加されない、ニッケル - ホウ素またはニッケル - リンの無電解めっきなどの硬質めっきにも、効果に限界がある。このような仕上げ加工処理は、従来、極めて薄く付着する用途に限定される(0.003インチ未満の厚み)。このような付着は、積層後に十分に機械加工することができず、磨耗した表面を回復する用途に限定される。新規な金属製品についても、めっき後の加工を防ぐために、より厳格な製造公差が要求される。硬質粒子を付加しない場合、これらのコーティングは、クロムめっきやHVOF炭化タングステン法よりも激しく磨耗する傾向にある。さらに、ニッケル - リンの無電解めっきは、かじりきず(galling)などの粘着性のある磨耗が生じることが知られており、ニッケル - ホウ素の無電解めっきは、柱状構造の不安定な破砕によって破損することがあり、コーティングが剥がれてしまう。

10

【0008】

近年の環境的制限により、耐摩耗性コーティングを含むあらゆる用途に対して、従来のクロムめっきに代替する方法が必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【0009】

20

本発明によれば、物品の磨耗性能を改善するコーティングが提供される。このコーティングは、550~1000HVの範囲の硬度を有するコバルト材料マトリックスと、このコバルト材料マトリックス中の複数のカーバイド粒子と、を広く含む。

【0010】

さらに、本発明によれば、550~1000HVの範囲の硬度を有するコバルト材料マトリックスと、コバルト材料マトリックス中の複数のカーバイド粒子と、を広く含むコーティングを備える物品を提供する。

【0011】

さらに、物品にコーティングを形成する方法を提供する。この方法は、コーティングすべき物品を備えるステップと、約180~210g/lの塩化コバルト、約0.05~2.0g/lの炭酸コバルト、約45~55g/lのオルトリン酸、および約5.0~15.0g/lの亜リン酸からなる化学組成を有するめっき浴溶液を設けるステップと、このめっき浴溶液と接触するように物品を配置して、この物品にコーティングを積層するように電流を流すステップと、を含むとともに、上記めっき浴溶液を設けるステップが、最終的なコーティングにおいてカーバイド粒子が約15~30体積%となるのに十分なだけの量のカーバイド粒子を、上記めっき浴溶液に添加することをさらに含む。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明によれば、部品の耐摩耗性能を改善するコーティングを提供する。このコーティングは、電気めっき処理を用いて部品または物品に塗布される。

40

【0013】

このコーティングは、少なくとも550HVの硬度を有するコバルト材料マトリックスと、このコバルト材料マトリックス中の複数のカーバイド粒子と、を広く備える。このコバルト材料マトリックスは、550~1000HVの範囲の硬度を有する。コバルト材料マトリックスは、コバルト - リン(CoP)合金でも良く、ここで、リンは、最終的なコーティング中に、4.0~6.0重量%存在する。最終的なコーティングのマトリックス中に散在つまり分散しているカーバイド粒子は、炭化クロム粒子、炭化珪素粒子、または他の種類の粒子でもよい。カーバイド粒子の代わりに、ダイヤモンドまたはダイヤモンド粒子を用いることができる。カーバイド粒子または他の粒子は、コバルト材料マトリックス中に、約15~30体積%の範囲で存在し、均一に分散される。各粒子は、約2.0~

50

10 μm の範囲の平均粒子寸法を有する。最終的なコーティングの残りは、コバルトである。

【0014】

図2は、何も粒子を加えていないCoPコーティングを示している。図3は、本発明による炭化珪素粒子を加えて形成されたCoPコーティングを示している。図4は、炭化クロム粒子を含むCoPコーティングを示している。図2～図4は、二次電子モード(secondary electron mode)で撮影されたトポグラフを示す。

【0015】

本発明のコーティングは、めっき技術を用いて形成することができる。めっき浴溶液は、約180～210 g/lの塩化コバルト($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、中和/pH調整用の約0.05～2.0 g/lの炭酸コバルト(CoCO_3)、約45～55 g/lのオルトリン酸(H_3PO_4)および約5.0～15.0 g/lの亜リン酸(H_3PO_3)からなる化学組成を有する。さらに、この溶液は、最終的なコーティングにおいて約15～30体積%のカーバイド粒子となるのに十分なだけの量のカーバイド粒子を含む。これらの粒子は、めっき処理中に、攪拌され、共に積層(codeposited)される。粒子の攪拌は、コーティング中にカーバイド粒子を均一に分散させるので、好ましい。このような攪拌処理は、攪拌装置などの当業者に周知な適宜な手段を用いて行われる。上記めっき浴は、約65～85℃の温度範囲に維持される。さらに、このめっき浴は、約0.7～1.7のpHを有する。このコーティングは、めっき浴溶液に浸漬されるか、あるいは接触するように配置された物品、部品、または複数の部品に、45～300アンペア/平方フィートの範囲の電流密度を用いて、積層される。1つまたは複数のアノードが、部品の上にめっきを積層するように用いられる。各アノードは、消耗可能なコバルト材料、またはプラチナやグラファイトなどの不活性な材料から形成することができる。積層されたままのコーティングは、約550～650HVの範囲の硬度を有する。コーティングの硬度、特に、コバルト-リンマトリックスの硬度を増加させるために、コーティングが積層された部品は、約200～400℃の温度範囲で、約1.0～2.0時間の時間範囲で、熱処理される。このような熱処理は、炉などの周知な適宜の加熱装置および適宜な雰囲気を用いて行うことができる。この熱処理によって、コバルト-リンマトリックスおよび分散したカーバイド粒子を有するコーティングの製造が可能となり、コバルト-リンマトリックスは、約650～1000HVの硬度範囲を有する。

【0016】

本発明のコーティングの形成方法は、従来のクロムめっきに関する環境的な危険性を取り除くとともに、好ましい電気溶着の特性を包含する点、すなわち、直線的な溶射法に限定されず、さらに、研磨や製造公差を考慮するように積層可能な点において有利である。

【0017】

実験例

本発明のコーティングを、Tribaloy T-400プラズマ溶射コーティングと比較して、試験した。このTribaloy T-400プラズマ溶射コーティングは、特定用途においてクロムめっきに代替する方法として現在用いられている。試験では、アクチュエータのボア部を有する試験用ハウジングをコーティングし、油圧アクチュエータの寿命を推定するように、ボア部内のピストンを十分な回数往復させた。この場合、アクチュエータのピストンヘッドを、炭化タングステン-コバルトコーティングを用いたHVOF(高速酸素燃料)でコーティングした。アクチュエータのボア部の母材は、チタンとし、ピストンヘッドのシールは、PTFEベースのエラストマーで被覆されたキャップシールとし、アクチュエータ試験用の流体は、ジェット燃料と一致する性質の脂肪族炭化水素とした。ピストンヘッドは、500ポンドの荷重でアクチュエータのボア部に対して側面荷重をかけ、ピストンヘッドのシール全体の圧力差は、2800psiだった。ピストンの移動は、-0.010～+0.010インチのディザ(dithering)、および-0.25～+0.25インチのストロークとした。Tribaloyコーティングは、コーティングの損壊によって、試験終了時に破損した。このような破損によって、ピストン

ヘッドの位置で、コーティングは0.0030~0.0035インチ磨耗し、コーティングが薄い層にさけた箇所の残ったコーティングの厚みは、0.0005~0.0010インチだった。P T F E キャップシールの重量損失は、0.1102 g だった。(1)炭化クロム粒子を有するコーティング、および(2)炭化珪素粒子を有するコーティングを用いて、本発明のコーティングを試験した。図5は、炭化クロム含有コーティングを示す。図6は、炭化珪素含有コーティングを示す。これらの顕微鏡写真は、断面図の写真である。両方のコーティングは、400°F(約204°C)で、1時間熱処理した。同一の試験条件において、炭化クロム含有コーティングは、ピストンの接触部で、深さが0.000004インチの磨耗を示し、シールの重量損失は、0.0188 g の減少となった。炭化珪素粒子含有コーティングは、ピストンヘッドで、0.000008インチの磨耗を示し、シールの重量損失は、0.1363 g の増加となった。従って、炭化珪素粒子含有コーティングは、完璧な耐摩耗性を示した。炭化クロム含有コーティングは、特に、シール用途に適している。

【0018】

本発明のカーバイド粒子含有コーティングは、クロムめっきや他のめっきよりも、機械的特性において著しく有利である。ひずみ限界つまり単調な荷重が作用する下でコーティングにクラックが生じるまでのひずみを試験した。この特性によって、脆いコーティングの疲労性能に関して信頼性の高い指標(ランキング)を少なくとも得られ、さらにいくつかのケースでは、コーティングの疲労特性を予測するために利用できることがわかっている。めっきしたままの条件において、炭化クロムおよび炭化珪素含有コーティングの双方は、0.0065インチ/インチのひずみ限界を示した。450°F(約232°C)、2時間の熱処理後、炭化クロム含有コーティングのひずみ限界は、0.0050インチ/インチであり、炭化珪素含有コーティングのひずみ限界は、0.0025インチ/インチだった。これらの結果全ては、ひずみ限界が0.0011インチ/インチであるクロムめっき、ならびに、ひずみ限界が0.00065インチ/インチのニッケル-ホウ素無電解めっきと比較して、好ましいものである。さらに、めっきされたままの炭化クロムおよび炭化珪素含有コーティングの双方、ならびに、熱処理された炭化クロム含有コーティングのサンプルは、ひずみ限界が0.005~0.006インチ/インチの範囲である、最も疲労耐性に優れたH V O F またはスーパ D - g u n 炭化タングステンコーティングと同等のひずみ限界であることが示された。

【0019】

本発明のコーティングは、幅広い種々の用途において使用することができる。例えば、本発明のコーティングは、図1に示されるように、アクチュエータのボア部のコーティング20として使用することができる。さらに、本発明のコーティングは、プロペラのドーム部、プロペラのヨーク部、プロペラの反トルクアーム部、ランディングギア、燃料制御用ボア部、ガンバレル(gun barrel)、および硬質コーティングが塗布されるのに望ましい他の用途において利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】アクチュエータの断面図。

【図2】粒子を加えていないコバルト-リン酸コーティングの倍率500倍のSEM顕微鏡写真。

【図3】炭化珪素粒子を含むコバルト-リン酸コーティングの倍率500倍のSEM顕微鏡写真。

【図4】炭化クロム粒子を含むコバルト-リン酸コーティングの倍率500倍のSEM顕微鏡写真。

【図5】実験例で試験に供した炭化クロムを含むコーティングの断面図の顕微鏡写真。

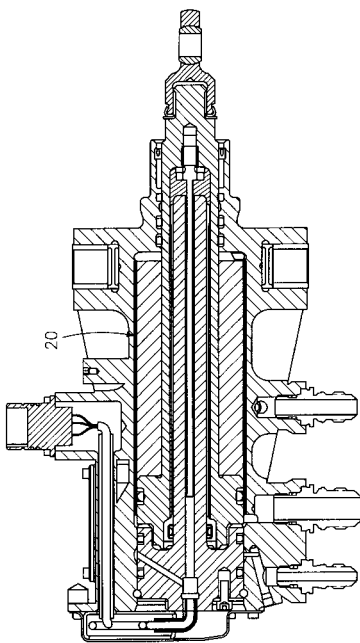
【図6】実験例で試験に供した炭化珪素を含むコーティングの断面図の顕微鏡写真。

【符号の説明】

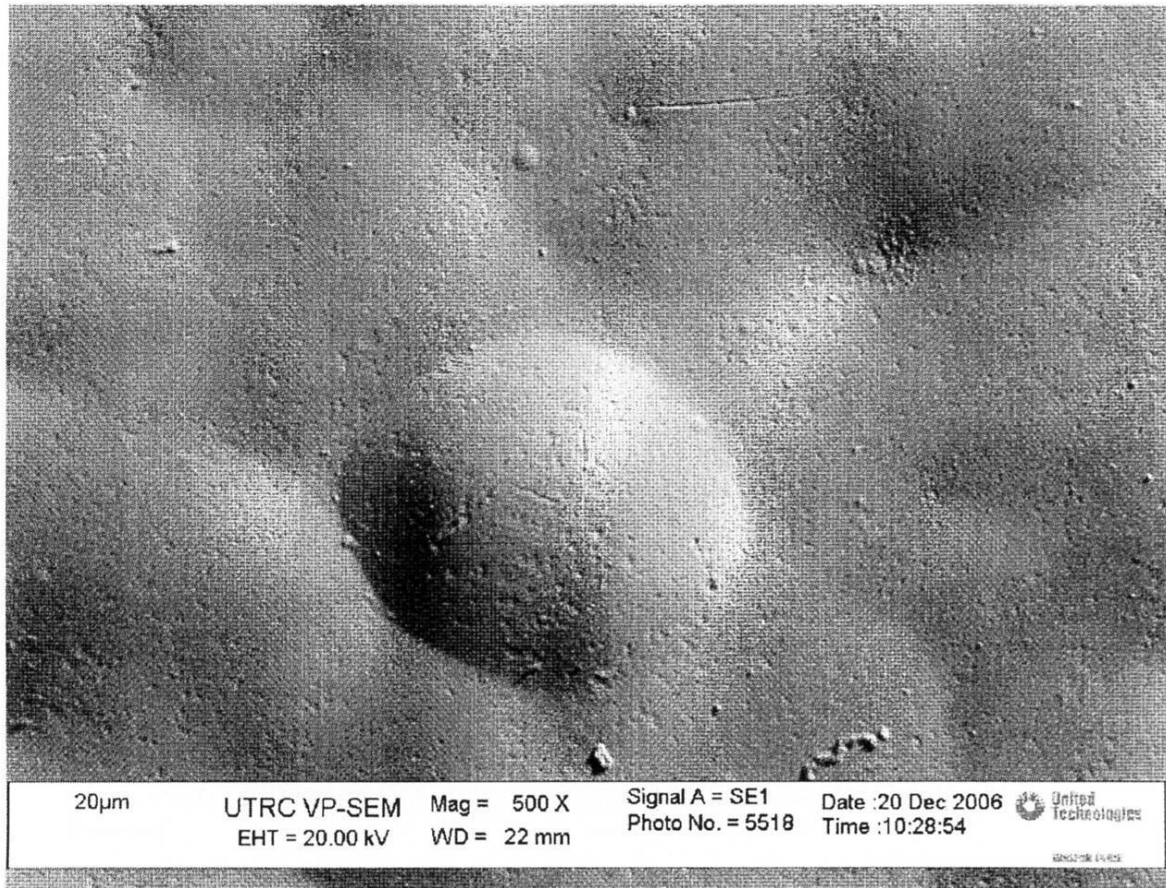
【0021】

20 ... アクチュエータボア

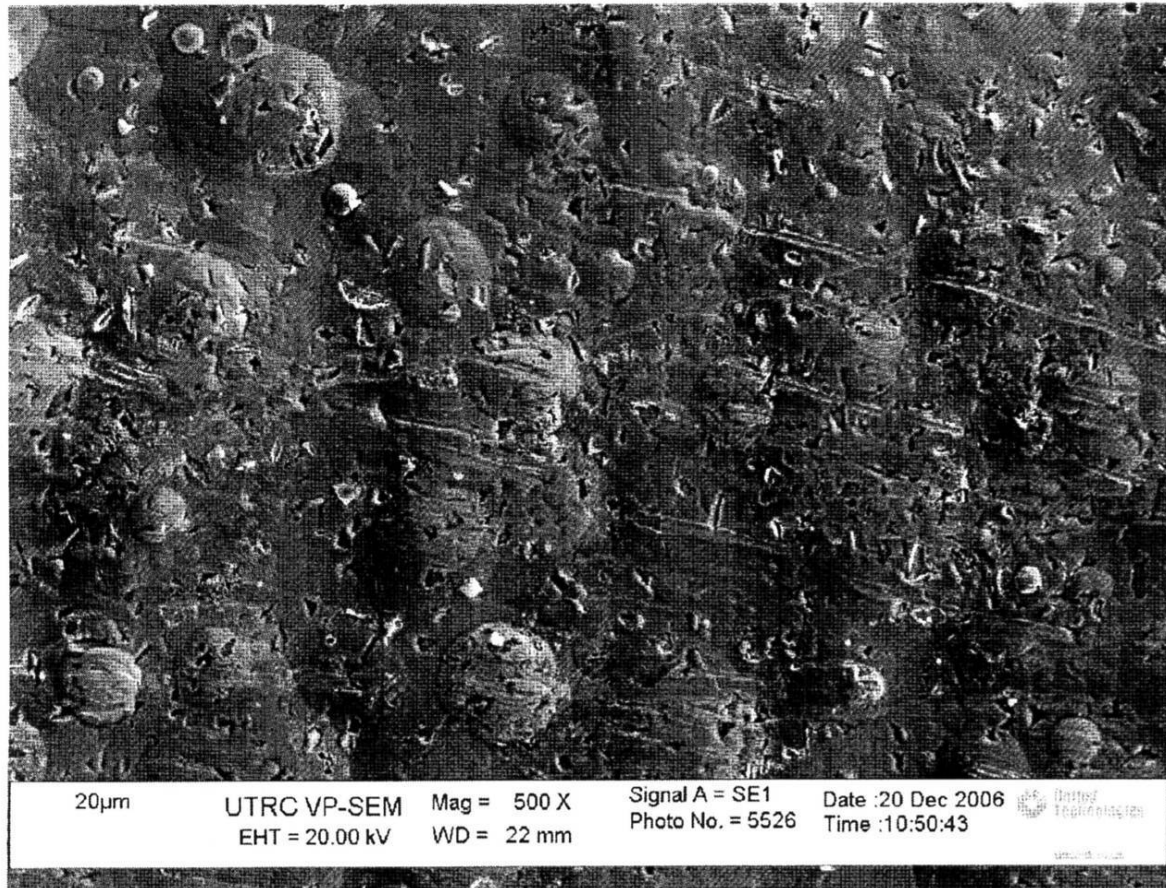
【図1】



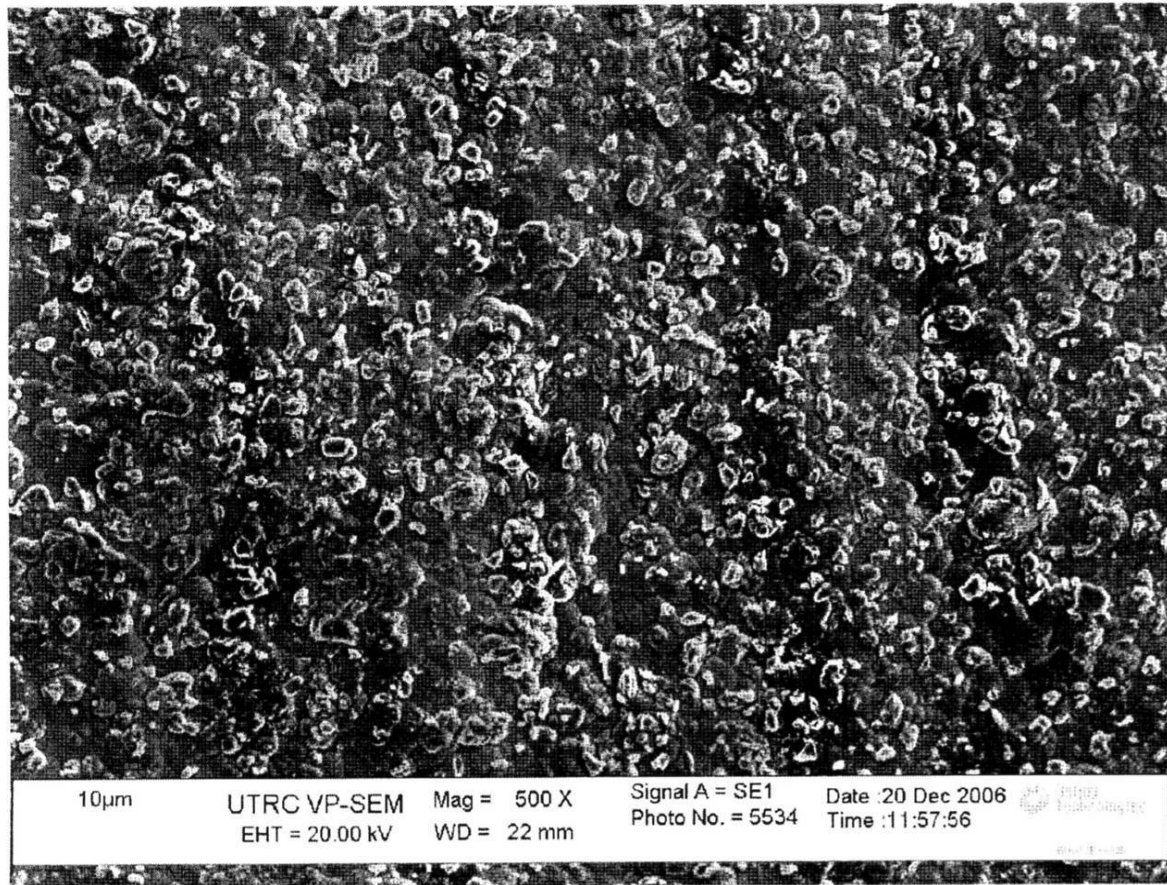
【図 2】



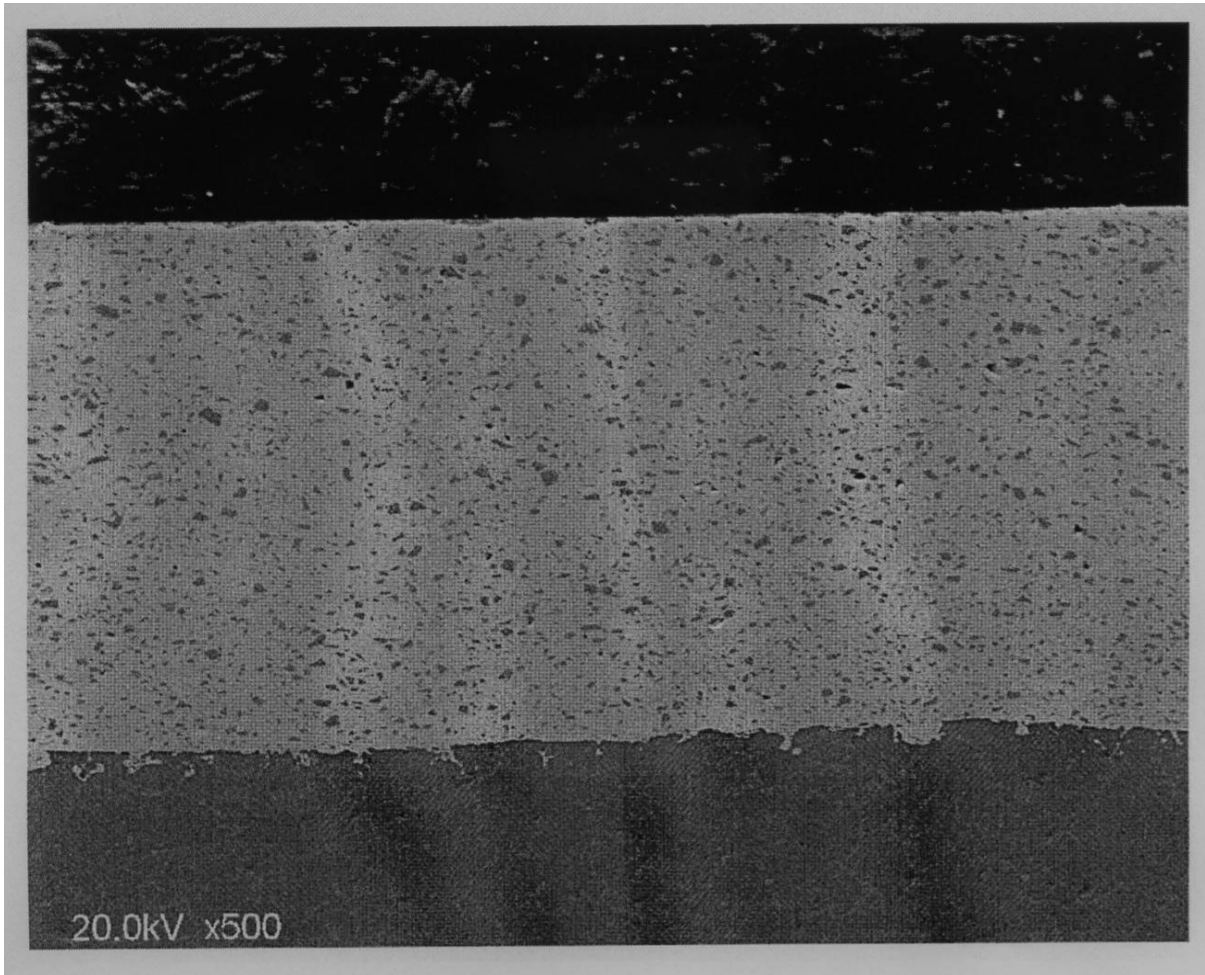
【図 3】



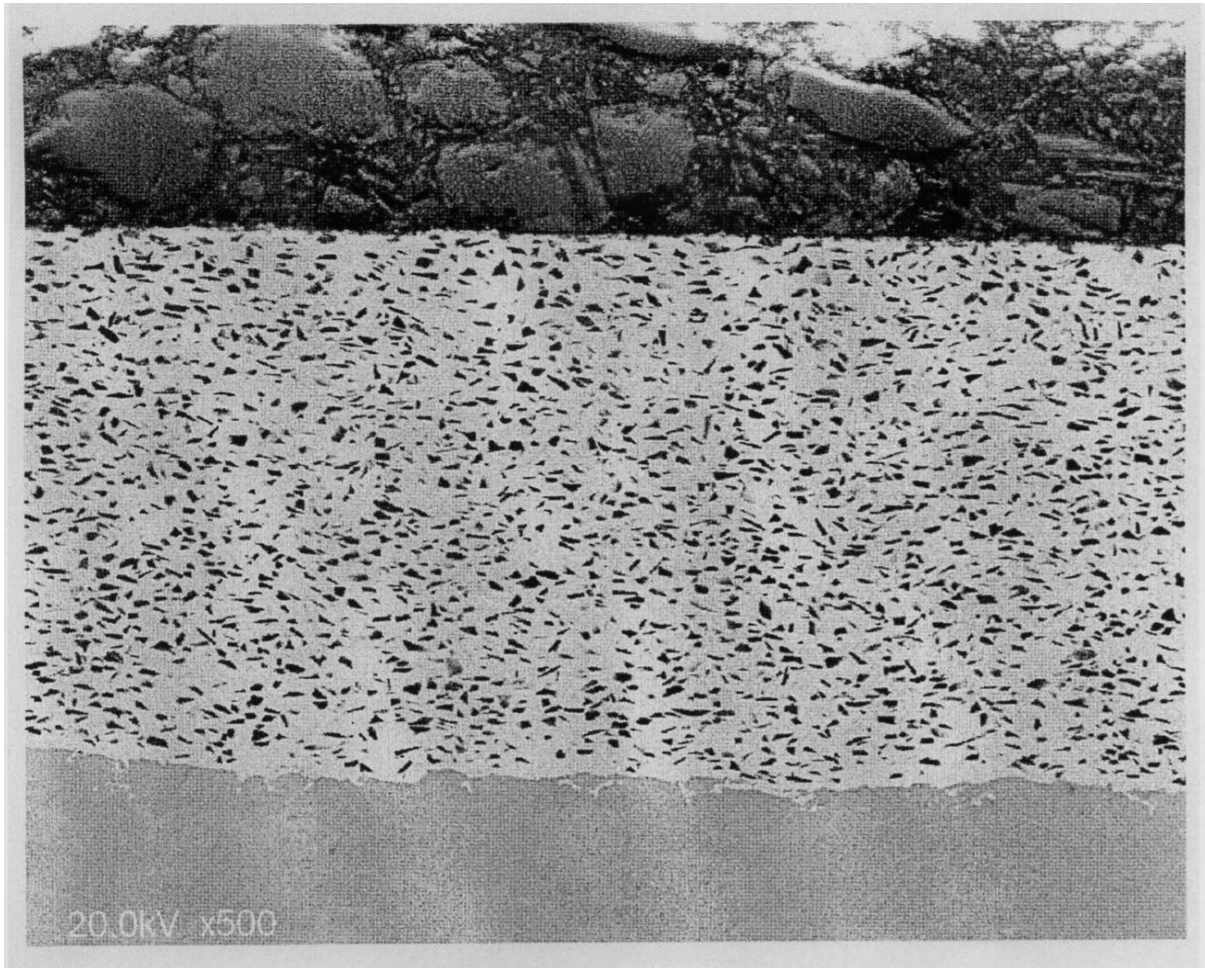
【図4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

- (72)発明者 アーロン ティー・ナルディ
アメリカ合衆国, コネチカット, イースト グランバイ, コンコード ドライブ 17
- (72)発明者 ブレアー エー・スミス
アメリカ合衆国, コネチカット, サウス ウインザー, スウィート ミドゥ ドライブ 45

審査官 市枝 信之

- (56)参考文献 特開平06-316791(JP, A)
特開平04-268273(JP, A)
特開昭63-206479(JP, A)
特開昭54-145335(JP, A)
特開昭61-177400(JP, A)
特開2000-219997(JP, A)
特開2003-328184(JP, A)
特表2005-530926(JP, A)
実開昭64-045764(JP, U)
特開平06-033300(JP, A)
特開平06-093469(JP, A)
特表平06-511519(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C25D 13/00 ~ 21/22
C25D 5/00 ~ 7/12
C23C 18/00 ~ 20/08