

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **031842**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2019.02.28

(21) Номер заявки
201691312

(22) Дата подачи заявки
2014.01.15

(51) Int. Cl. **C25D 3/06** (2006.01)
C23C 28/02 (2006.01)
C25D 5/50 (2006.01)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ХРОМОВОГО ПОКРЫТИЯ И ПОДЛОЖКА С НАНЕСЕННЫМ ПОКРЫТИЕМ

(43) **2017.01.30**

(86) **PCT/FI2014/050031**

(87) **WO 2015/107256 2015.07.23**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
САВРОК ЛТД (FI)

(72) Изобретатель:
Миеттинен Юха, Ряйся Юсси (FI)

(74) Представитель:
Поликарпов А.В. (RU)

(56) **WO-A1-2007007790**

MU S. et al., Electrochimica Acta vol. 54
(2009), p. 6718-6724 (XP 026546249) The whole
document, especially experimental, chapters 2.1. and
2.2.

JP-A-2011179078
WO-A1-2011105392

(57) Для получения на объекте покрытия на основе трехвалентного хрома на такой объект осаждают слой сплава никель-фосфор; на слой NiP осаждают промежуточный слой из другого металла, или металлического сплава, или керамики, и на промежуточный слой осаждают слой хрома из ванны на основе трехвалентного хрома. Объект с нанесенным покрытием подвергают одной или более термообработкам для отверждения покрытия и получения многофазных слоев, включающих по меньшей мере один слой, содержащий кристаллический Ni и кристаллический Ni₃P, и по меньшей мере один слой, содержащий кристаллический Cr. Промежуточный слой может состоять из меди, молибдена, металлического сплава или неметаллического твердого вещества, например оксида, нитрида или карбида металла.

B1**031842****031842****B1**

Область техники

Изобретение относится к способу получения хромового покрытия на подложке посредством электролитического осаждения из ванны, содержащей трехвалентный хром. Данное изобретение также относится к подложке с нанесенным покрытием, полученной данным способом.

Уровень техники

Хромовое покрытие широко используют для покрытия поверхности металлических изделий из-за его высокой твердости, привлекательного вида и превосходной износостойкости. Традиционно осаждение хрома осуществляют методом электролитического осаждения из гальванической ванны хромирования, содержащей в качестве источника хрома ионы шестивалентного хрома. Этот процесс является в высокой степени токсичным по своей природе. Было приложено много усилий, чтобы разработать альтернативные покрытия и процессы нанесения покрытий для замены использования шестивалентного хрома при электролитическом осаждении покрытия. Среди этих альтернативных способов по-видимому является привлекательным электролитическое осаждение из ванны, содержащей трехвалентный хром, из-за удобства изготовления с использованием безопасных для окружающей среды и нетоксичных химикатов и возможности получать блестящее хромовое покрытие. Однако до сих пор не удавалось получить процесс промышленного масштаба, дающий твердый и коррозионно-стойкий хромовый осадок с использованием водного раствора трехвалентного хрома. В промышленности ощущается необходимость в легко контролируемом и простом для применения способе нанесения покрытия на основе хрома с целью замены применяемого в настоящее время при нанесении покрытий шестивалентного хрома.

Разработано декоративное хромовое покрытие, которое является эстетически привлекательным и износостойким. Толщина декоративного хромового покрытия обычно составляет от 0,05 до 0,5 мкм. Это является значительным сдвигом от декоративных хромовых ванн на основе шестивалентного хрома к новым хромовым ваннам на основе трехвалентного хрома. Считается, что трехвалентная форма хрома является менее токсичной.

Твердый хром применяют для снижения трения, повышения износостойкости за счет стойкости к истиранию и износостойкости, минимизации фрикционной коррозии и образования задиров на деталях, расширения химической инертности с включением более широкого набора условий и, что касается материала основы для изношенных деталей, восстановления их первоначальных размеров. Твердые хромовые покрытия обычно толще, чем декоративные хромовые покрытия. Толщина твердого хрома может составлять 200-600 мкм. Из-за его толщины твердость твердого хрома обычно составляет свыше 700 HV (твердость по Викерсу). В настоящее время твердый хром почти исключительно получают электролитическим осаждением из шестивалентных хромовых ванн из-за трудности достижения желаемой износостойкости и твердости при использовании трехвалентных хромовых ванн.

Многие известные процессы электролитического осаждения хрома не позволяют получать покрытия со значением микротвердости по Викерсу 2000 HV или более. Кроме того, недостатками известных покрытий на основе хрома являются их недостаточная износостойкость и коррозионная стойкость. Хромовые покрытия как таковые очень хрупкие. Количество трещин и микротрещин в хромовом покрытии возрастает с толщиной покрытия, ухудшая, таким образом, коррозионную стойкость покрытия.

В качестве альтернативы твердому хрому было также предложено осаждение никеля химическим или электролитическим способом. Недостатки никелевого покрытия включают недостаточные твердость, коэффициент трения, износостойкость, коррозионную стойкость и адгезию. Никелевое покрытие и твердый хром не являются взаимозаменяемыми покрытиями. Эти два вида покрытия обладают уникальными свойствами, и, следовательно, каждое из них имеет свои конкретные применения.

Хорошо известно, что твердость хромового покрытия можно до некоторой степени повысить путем термообработки. Согласно работе P. Benaben, An Overview of Hard Chromium Plating Using Trivalent Chromium Solutions (Обзор твердых хромовых покрытий, полученных с применением растворов трехвалентного хрома), <http://www.pfonline.com/articles/an-overview-of-hard-chromium-plating-using-trivalent-chromium-solutions> микротвердость хромового осадка сразу после осаждения составляет примерно 700-1000 HV₁₀₀. Посредством термообработки при 300-350°C микротвердость покрытия, полученного из раствора трехвалентного хрома, можно увеличить примерно до 1700-1800 HV₁₀₀. При более высоких температурах твердость осадка Cr имеет тенденцию уменьшаться. Известно, что адгезия слоя Cr, полученного из раствора трехвалентной соли, проблематична. Химия процесса известных ванн на основе трехвалентного Cr часто является очень усложненной и трудно поддается контролю.

US 5271823 A раскрывает способ обеспечения износостойкого хромового покрытия на металлическом объекте, включающий стадии электроосаждения покрытия, осуществляемого исключительно из ионов трехвалентного Cr, избегая ионов шестивалентного Cr на объекте, и нагревания покрытия до температуры по меньшей мере 66°C в течение по меньшей мере 30 мин.

US 5413646 A раскрывает способ электролитического осаждения покрытия на обрабатываемую деталь, включающий стадии обеспечения электролитической ванны, содержащей трехвалентный Cr, полученный путем восстановления соединения Cr(VI) до соединения Cr(III) метанолом или муравьиной кислотой; обеспечения анода в электролитической ванне; размещения в ванне обрабатываемой детали, которая иг-

рает роль катода; электролитического осаждения слоя хрома и металлического железа на обрабатываемую деталь, и нагревания обрабатываемой детали до температуры примерно от 316 до 913°C в течение периода времени, достаточного для упрочнения обрабатываемой детали, при одновременном сохранении или повышении твердости хромового сплава, нанесенного на обрабатываемую деталь.

US 6846367 B2 раскрывает способ термообработки для повышения износо- и коррозионной стойкости покрытой хромом стальной основы, включающий стадии нанесения слоя хрома на стальную основу и нагревания покрытой хромом стальной основы в окислительной газовой атмосфере при давлении выше атмосферного, с получением на поверхности стальной основы окисленных слоев, содержащих магнетит (Fe_3O_4); при этом поверхность стальной основы частично контактирует с воздухом через сквозные трещины, образованные в слое хрома.

US 7910231 B2 раскрывает способ получения детали с нанесенным покрытием, где деталь включает основу и нанесенное на эту основу покрытие, при этом покрытие содержит хром и фосфор, и Cr и P присутствуют в виде по меньшей мере одного из соединений CrP и Cr_3P . Фосфор привнесен в покрытие в виде составляющей хромового раствора, и максимальная твердость, которой можно достигнуть после термообработки, составляет 1400-1500 HV. В покрытии отсутствует никель, как и во всех других хромовых покрытиях, упомянутых выше.

Твердость, коэффициент трения, износо- и коррозионная стойкость известных покрытий на основе трехвалентного хрома недостаточны для того, чтобы удовлетворить требования промышленности. Процессы нанесения покрытия существующего уровня техники не способны обеспечить покрытия с величиной микротвердости по Викерсу примерно 2000 HV или выше.

Очевидно, что имеется потребность в технологии, способной обеспечить экономически эффективный способ электролитического осаждения на основе трехвалентного хрома, которая может обеспечить самые высокие механические свойства и позволит заменить ванны на основе шестивалентного хрома в промышленном использовании.

Цель изобретения

Целью данного изобретения является устранение или, по меньшей мере, уменьшение проблем, с которыми встречались на существующем уровне техники.

Более точно, целью данного изобретения является обеспечение не наносящего вреда окружающей среде способа получения хромовых покрытий, имеющих превосходные механические и химические свойства.

Дополнительной целью данного изобретения является обеспечение покрытия с постепенно нарастающей твердостью слоев так, чтобы покрытие было способно противостоять давлению на поверхность уже при относительно малых толщинах. Это приводит к снижению себестоимости, так как можно достичь удовлетворительных рабочих характеристик при более тонких покрытиях и более низких производственных затратах, чем ранее.

Краткое описание изобретения

Способ по данному изобретению отличается тем, что представлено в п.1 формулы изобретения.

Объект с нанесенным покрытием по данному изобретению отличается тем, что представлено в п.17 формулы изобретения.

Данный способ предусматривает осаждение на объект, на который должно быть нанесено покрытие, слоя сплава никель-фосфор (NiP), осаждение промежуточного слоя на слой NiP, при этом промежуточный слой состоит из другого металла, или металлического сплава, или керамики, и осаждение на промежуточный слой слоя хрома из ванны на основе трехвалентного хрома. После этого объект с нанесенным покрытием подвергают одной или более термообработок для изменения механических и физических свойств покрытия и получения мультифазных слоев, включающих по меньшей мере один слой, содержащий кристаллический Ni и кристаллический Ni_3P , и по меньшей мере один слой, содержащий кристаллический Cr.

В этой связи выражение "другой металл или металлический сплав" используют для обозначения металла или металлического сплава, отличного от никеля или NiP. Промежуточный слой может состоять только из одного слоя или он может состоять из двух или более осажденных по отдельности слоев.

Согласно одному из воплощений данного изобретения промежуточный слой содержит медь или сплав меди.

Согласно одному из воплощений данного изобретения промежуточный слой содержит молибден или сплав молибдена.

Согласно одному из воплощений данного изобретения промежуточный слой содержит неорганическое, неметаллическое твердое вещество (керамику), выбранное из группы, включающей оксиды металлов, карбиды металлов, бориды металлов, нитриды металлов, силициды металлов и их смеси.

Согласно одному из воплощений данного изобретения перед осаждением слоя NiP на объект наносят электролитический тонкий слой. Электролитический тонкий слой можно использовать для улучшения адгезии между этими двумя слоями. Электролитический тонкий слой может состоять, например, из сульфатного никеля, блестящего никеля, титана или любого другого подходящего материала.

Содержание фосфора в сплаве NiP может находиться в диапазоне 1-15%, предпочтительно 3-12%,

более предпочтительно 5-9%. Слой NiP можно наносить химическим или электролитическим способом.

Температура в ходе одной или более термообработок может составлять 200-1000°C, предпочтительно 400-750°C, более предпочтительно 500-700°C.

Согласно одному из воплощений данного изобретения объект с нанесенным покрытием подвергают двум или более термообработкам с охлаждением после каждой термообработки.

Согласно одному из воплощений данного изобретения по меньшей мере одну термообработку проводят при температуре от 500 до 700°C.

Согласно одному из воплощений данного изобретения температура первой термообработки составляет 200-500°C, предпочтительно 350-450°C, а температура второй термообработки составляет 500-800°C, предпочтительно 650-750°C.

Согласно другому воплощению данного изобретения температура первой термообработки составляет 500-800°C, предпочтительно 650-750°C, а температура второй термообработки составляет 200-500°C, предпочтительно 350-450°C.

Согласно одному из воплощений данного изобретения объект, на который следует нанести покрытие, изготовлен из металла, и упрочнение этого металла проводят одновременно с термообработкой объекта, на который нанесено покрытие.

Согласно дополнительному воплощению данного изобретения объект, на которые следует нанести покрытие, изготовлен из стали, и термообработку проводят при температуре от 750 до 1000°C, предпочтительно 800-950°C.

В случае, когда упрочнение металлического объекта проводят в связи с термообработкой объекта с нанесенным покрытием, впоследствии объект можно подвергнуть отжигу или отпуску при второй термообработке, которую проводят после закаливании.

Можно также подвергнуть уже упрочненный металлический объект дополнительному упрочнению в ходе термообработки объекта с нанесенным покрытием, даже если металлический объект уже был исходно упрочнен перед нанесением покрытия.

Одно из воплощений данного изобретения включает повторение стадий осаждения покрытия два или более раз, чтобы получить многослойное покрытие, содержащее по меньшей мере два слоя NiP, по меньшей мере два слоя Cr и по меньшей мере один промежуточный слой, после чего объект с нанесенным многослойным покрытием подвергают одной или более термообработок. При получении многослойного покрытия можно не включать один или более промежуточных слоев. В этом случае слой хрома может быть осажден на слой NiP или на электролитический тонкий никелевый слой.

Одно из воплощений данного изобретения включает стадию осаждения на термообработанный объект с нанесенным покрытием поверхностного слоя посредством осаждения тонкопленочного покрытия, например физическим осаждением из паровой фазы, химическим осаждением из паровой фазы или осаждением атомных слоев. Поверхностный слой может состоять из любого подходящего материала, который способен придать покрытой поверхности желаемые свойства. Подходящие материалы включают, например, металлы, металлические сплавы, керамику, например нитрид титана (TiN) или нитрид хрома (CrN), и алмазоподобный углерод.

Альтернативно, осажденный в виде тонкой пленки поверхностный слой на покрытом объекте можно получить перед термообработкой.

Покрытие объекта, которое нанесено с применением способа по данному изобретению, включает многофазный слой, содержащий кристаллический Ni и кристаллический Ni₃P; промежуточный слой из другого металла, или металлического сплава, или керамики, и многофазный слой, содержащий кристаллический Cr.

Промежуточный слой может состоять, например, из меди или медного сплава, молибдена или молибденового сплава или неорганического неметаллического твердого вещества (керамики), выбранного из группы, включающей оксиды металлов, карбиды металлов, бориды металлов, нитриды металлов, силициды металлов и их смеси.

Покрытый объект может быть снабжен поверхностным слоем, который был нанесен на объект с нанесенным покрытием методом осаждения тонкопленочного покрытия, например физическим осаждением из паровой фазы, химическим осаждением из паровой фазы или осаждением атомных слоев.

Поверхностный слой может состоять из металла, металлического сплава или керамики, например нитрида титана (TiN), или нитрида хрома (CrN), или алмазоподобного углерода.

Объект с нанесенным покрытием может иметь значение микротвердости по Викерсу выше 2000 HV.

Термообработку покрытого объекта можно проводить, например, в обычных газовых печах. Альтернативно, термообработку можно проводить посредством процессов, основанных на индукции, нагревании пламенем или нагревании лазером. Индукционный нагрев представляет собой бесконтактный процесс, который быстро обеспечивает интенсивное, локализованное и контролируемое нагревание. В случае индукции можно нагревать только выбранные части покрытого объекта. Нагревание пламенем относится к процессам, в которых тепло переносят к объекту посредством газового пламени, без расплавления объекта и удаления материала. Нагревание лазером производит локальные изменения на поверхно-

сти материала, в то же время оставляя объемные свойства объекта неизменными. Термообработка лазером включает твердофазное преобразование, так что поверхность покрытого объекта не плавится. В результате металлургических реакций, проходящих в ходе циклов нагрева и охлаждения, как механические, так и химические свойства покрытого объекта часто могут значительно улучшиться.

Свойства покрытия можно регулировать и улучшать по желанию путем осаждения подходящего промежуточного слоя между слоями NiP и Cr. Промежуточный слой можно нанести для улучшения адгезии между слоями NiP и Cr. Коррозионную стойкость объекта можно улучшить, например, путем осаждения промежуточного слоя, гальванический потенциал которого отличается от гальванических потенциалов прилегающих к нему слоев. Промежуточный слой из неметаллического твердого вещества, например из Al_2O_3 или TiN, можно использовать для упрочнения структуры покрытия в отношении механических или химических напряжений.

С помощью способа по данному изобретению можно получить хромовые покрытия, обладающие превосходной коррозионной стойкостью и чрезвычайно высокой твердостью (микротвердостью по Викерсу 1000-3000 HV).

Сам процесс нанесения покрытия является безопасным и менее токсичным, чем процессы нанесения покрытия, включающие шестивалентный хром.

Краткое описание чертежей

Сопровождающие чертежи, которые включены для обеспечения дополнительного понимания данного изобретения и составляют часть этого патентного описания, иллюстрируют воплощения данного изобретения и совместно с данным описанием помогают объяснить его принципы.

Фиг. 1 представляет пример энергодисперсионного рентгеновского спектра (EDS) покрытия NiP-Cr после двойной термообработки при 400 и 700°C.

Фиг. 2 изображает часть спектра рентгеновской дифракции (XRD) покрытия фиг. 1.

Фиг. 3 представляет пример энергодисперсионного рентгеновского спектра покрытия NiP-Cr после двойной термообработки при 700 и 400°C.

Фиг. 4 изображает часть спектра рентгеновской дифракции покрытия фиг. 3.

Фиг. 5 изображает спектры рентгеновской дифракции и дифракции с малым углом падения луча (grazing incidence diffraction, GID) для покрытия NiP-Cr.

Подробное описание изобретения

Объект, на который должно быть нанесено покрытие способом по данному изобретению, может представлять собой металлический объект, изготовленный, например, из стали, меди, бронзы, латуни и т.д., или это может быть объект, изготовленный из керамики или пластмассы. Новое покрытие можно использовать для замены покрытий декоративного или твердого хрома.

Объект, на который должно быть нанесено покрытие, можно подвергнуть действию соответствующих стадий предварительной обработки, таких как химическое и/или электролитическое обезжиривание для удаления масла и грязи с поверхности, и декапирование для активирования поверхности перед стадиями фактического нанесения покрытия.

Затем на объект можно нанести химическое покрытие никель-фосфор; при этом на предварительно обработанный объект химическим способом наносят слой NiP. Слой NiP можно нанести, например, из раствора, содержащего в качестве восстановителя гипофосфит натрия. Никелевая пленка, осажденная на объекте, содержит 1-15 мас.% фосфора, предпочтительно 3-12 мас.%, более предпочтительно 5-9 мас.%. Толщина слоя NiP может составлять 1-100 мкм, предпочтительно 3-30 мкм.

Альтернативно, слой сплава никель-фосфор можно нанести на объект посредством электролитического осаждения.

Если это необходимо, перед осаждением слоя NiP на предварительно обработанный объект можно нанести подслой никеля. Для этой цели объект погружают в соответствующую ванну никелирования, например ванну сульфаматного никелирования, через которую пропускают электрический ток, что приводит к осаждению подслоя Ni на металлическую основу. Если необходимо осадить более толстый слой, эту процедуру можно повторить столько раз, сколько это необходимо. При нанесении декоративного хромового покрытия можно применять ванну блестящего никелирования для получения блестящего и коррозионно-стойкого подслоя Ni. Альтернативно, подслой Ni можно получить посредством химического осаждения. Толщина подслоя Ni может составлять, например, 10-20 мкм. В сочетании с покрытием твердого хрома Ni подслои обычно не используют, так как не требуется дополнительной защиты от коррозии.

После осаждения слоя NiP на него можно нанести промежуточный слой электролитическим или химическим методом. Этот промежуточный слой состоит из другого металла, или металлического сплава, или керамики. Металлы или металлические сплавы, пригодные для применения в качестве промежуточного слоя, включают, по меньшей мере, но не исключительно, медь, медные сплавы, молибден и сплавы молибдена. Керамика, пригодная для применения в промежуточном слое, включает неорганические неметаллические твердые вещества, такие как оксиды металлов, карбиды металлов, бориды металлов, нитриды металлов, силициды металлов и их смеси.

После этого на промежуточный слой наносят слой хрома из ванны на основе трехвалентного хрома.

Электролитическое осаждение из ванны на основе трехвалентного хрома можно осуществить с применением любого пригодного процесса нанесения, применяемого в промышленности, например при нанесении декоративного хромового покрытия. Одним из примеров растворов электролита, которые можно использовать, является электролит, поступающий в продажу от Atotech Deutschland GmbH под торговым названием Trichrome Plus®. Этот раствор электролита содержит 20-23 г/л ионов трехвалентного хрома и 60-65 г/л борной кислоты. Рабочие параметры процесса являются следующими: pH 2,7-2,9, температура 30-43°C и катодная плотность тока 8-11 А/дм². Толщина осажденного слоя Cr может составлять 0,05-100 мкм, предпочтительно 1-10 мкм.

После осаждения слоя хрома покрытый объект можно подвергнуть действию одной или более последовательных термообработок. Термообработки можно проводить при температуре от 200 до 1000°C, предпочтительно 400-750°C, более предпочтительно 500-700°C. Предпочтительно процесс включает две или более последовательных термообработки, и между термообработками покрытый объект охлаждают. Термообработки можно проводить, например, в обычной газовой печи, в этом случае продолжительность одной термообработки может составлять 20-60 мин. Альтернативно, термообработки можно проводить посредством индукционного, пламенного или лазерного нагрева. Индукционный нагрев представляет собой бесконтактный процесс, который быстро производит интенсивное, локализованное и контролируемое тепло. В случае индукционного нагрева можно нагревать только выбранные части покрытой металлической основы. Пламенный нагрев относится к процессам, в которых тепло переносят к объекту посредством газового пламени без расплавления объекта или удаления материала. Лазерный нагрев производит локальные изменения на поверхности материала, в то же время сохраняя объемные свойства данной детали неизменными. Термообработка лазером включает твердофазное преобразование, так что поверхность металла не расплавляется. В результате металлургических реакций, протекающих в ходе циклов нагревания и охлаждения, как механические, так и химические свойства изделия с нанесенным покрытием зачастую могут значительно улучшаться.

Можно также одновременно с термообработкой покрытия проводить упрочнение металла объекта, на который нанесено покрытие. Упрочнение представляет собой металлургический процесс, применяемый для повышения твердости металла. В качестве примера сталь можно упрочнять путем охлаждения от температуры выше критического диапазона со скоростью, которая предотвращает образование феррита и перлита и приводит к образованию мартенсита. Упрочнение может включать охлаждение в воде, масле или на воздухе в соответствии с составом и размером изделия и способностью стали принимать закалку (упрочняться). Чтобы получить приемлемый отклик на упрочнение, сталь должна содержать достаточное количество углерода.

После термообработки, проведенной при температуре упрочнения стали (например, 750-1000°C), металлический объект с нанесенным покрытием можно подвергнуть отжигу или отпуску, проводя термообработку при более низкой температуре.

Упрочнение металлического объекта можно проводить в ходе термообработки объекта с нанесенным многослойным покрытием, даже если металлический объект был подвергнут упрочнению перед нанесением покрытия. С помощью этого вида дополнительного упрочнения металлического объекта с нанесенным покрытием были получены хорошие результаты.

Наконец, на объект с нанесенным покрытием можно нанести поверхностный слой посредством осаждения тонкопленочного покрытия, например методом физического осаждения из паровой фазы, химического осаждения из паровой фазы или осаждения атомных слоев. Поверхностный слой может состоять из подходящего металла, металлического сплава, керамики, например нитрида титана или нитрида хрома, или алмазоподобного углерода. Поверхностный слой можно наносить на объект с нанесенным покрытием или перед тем, как объект подвергают термообработке, или после этого.

Было отмечено, что с помощью термообработки данного покрытия можно получить улучшенные свойства поверхности, такие как значительно более высокие значения твердости, повышенная коррозионная стойкость и износостойкость и уменьшенный коэффициент трения. Например, в ходе проведения испытаний были измерены столь высокие значения твердости, как 2500-3000 HV.

Пример 1.

Несколько стальных объектов были покрыты слоем NiP толщиной 7 мкм и слоем Cr толщиной 4 мкм, после чего объекты с нанесенным покрытием были подвергнуты действию последовательности из двух термообработок. Первое нагревание проводили при температуре от 200 до 700°C в течение 30 или 45 мин, после чего объект с нанесенным покрытием охлаждали.

Второе нагревание того же образца проводили при температуре от 400 до 700°C с продолжительностью от 5 до 30 мин, после чего объект с нанесенным покрытием снова охлаждали.

Величины твердости покрытых и термообработанных объектов измеряли путем измерения твердости по Викерсу в микродиапазоне с использованием масс наконечника твердомера 5, 10 или 25 г в зависимости от толщины покрытия. Тест проводили в соответствии с EN-ISO 6507.

Коррозионную стойкость покрытых и термообработанных объектов измеряли с помощью испытания в солевом тумане уксусной кислоты (Acetic Acid Salt Spray Test (AASS)) по SFS-EN ISO 9227.

Коэффициенты трения покрытых и термообработанных объектов измеряли с помощью штифт-

дискового устройства для измерения трения. Вал вращался со скоростью 300 об/мин в течение 30 мин. Шарик, сделанный из Al_2O_3 , вдавливали во вращающуюся поверхность вала с нагрузкой 100-500 г.

Для сравнения коррозионные и фрикционные испытания были проведены также для других коммерчески аналогичных изделий с такими же параметрами испытаний.

Таблица изображает твердость, глубину износа и коэффициент трения, измеренные для трех коммерческих продуктов (А, В и С), и эти же свойства, измеренные на дважды термообработанном покрытии NiP-Cr (D). Тесты на износ на штифт-дисковом устройстве проводили с шариком из Al_2O_3 массой 200 г со скоростью 300 об/мин. При проведении теста на износ для нового покрытия шарик из Al_2O_3 изнашивался, в то время как покрытие оставалось неповрежденным.

	Покрытие	Твердость HV	Глубина износа, мкм	Коэффициент трения	Толщина покрытия, мкм
A	Твердый хром	950	0,6	0,38	40
B	Термическое напыление 7505	1300	0,45	0,7	300
C	Черное азотирование	500	2	0,5	
D	700°C/30 мин. + 400°C/30 мин.	2400	0	0,14	20

Результаты тестов указывали, что твердость покрытия увеличивалась по мере повышения температуры первого нагревания от 200 до 700°C. Если процесс включает только одно нагревание, то изменение температуры от 400 до 600°C дает значения твердости от 1600 до 1900 HV. Второе нагревание увеличивает твердость покрытого объекта. После второй термообработки можно было измерить величины твердости значительно выше 2000 HV, при этом самые высокие значения составляли 2500-3000 HV.

При поиске оптимальных условий термообработки хороших результатов можно было достигнуть посредством сочетания проведения первой термообработки при 400°C и второй термообработки при 700°C. После второй термообработки, проведенной при 700°C с продолжительностью 15-30 мин, были измерены величины твердости около 2500 HV. Также можно было достичь хороших результатов посредством сочетания проведения первой термообработки при 700°C и второй термообработки при 400°C. После второй термообработки, проведенной при 400°C с продолжительностью 15-30 мин, были измерены величины твердости примерно 3000 HV.

Виды покрытия в сечении подтверждали существование в покрытии трех или четырех различных слоев. Термообработка объекта с нанесенным покрытием воздействует на эти слои, создавая различные фазы в пределах исходных слоев и между ними в результате диффузии, и эти фазы улучшают рабочие характеристики покрытия, например, в отношении механических напряжений. Состоящий более чем из трех фаз многофазный сплав содержит новые чрезвычайно твердые структуры, полученные в ходе термообработки.

В способе по данному изобретению между слоями NiP и Cr наносят промежуточный слой, и этот промежуточный слой может быть из другого металла, металлического сплава или керамики. Отмечено, что осаждение промежуточного слоя между слоями NiP и Cr не ухудшает свойства покрытия, наоборот, посредством промежуточного слоя можно улучшить некоторые свойства.

Пример 2.

На стальной объект были нанесены слой NiP толщиной 7 мкм и слой Cr толщиной 4 мкм. Термообработку проводили в два приема: первая термообработка занимала 45 мин при 400°C, а вторая термообработка занимала 30 мин при 700°C.

Значения микротвердости по Викерсу, измеренные на покрытом объекте после двойной термообработки, составляли около 2500 HV при проведении измерений с нагрузкой 10 г.

Слоистую структуру можно было идентифицировать на микрофотографии сечения поверхности с нанесенным покрытием. Состав покрытия анализировали с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, направляя электронный пучок вдоль на изображении образца и получая зависимость относительных соотношений предварительно идентифицированных элементов по этому пространственному градиенту. Фиг. 1 изображает энергодисперсионный рентгеновский спектр образца. Стальная основа находится с левой стороны графика, а поверхность покрытия находится с правой стороны графика.

При перемещении от стальной основы к внешней поверхности покрытия в образце можно идентифицировать следующие слои:

- слой, обогащенный железом (стальная основа),
- слой, в основном содержащий Fe и Ni,
- слой, в основном содержащий Ni и P,
- слой, в основном содержащий Ni и Cr,
- слой, в основном содержащий Cr и O,
- слой, в основном содержащий Cr и C.

Также получали спектр рентгеновской дифракции образца. Фиг. 2 показывает часть спектра рентге-

новской дифракции образца.

Осаждение промежуточного слоя между слоями NiP и Cr не ухудшало свойств покрытия; наоборот, некоторые свойства можно было улучшить посредством промежуточного слоя.

Пример 3.

На другой стальной объект было нанесено покрытие, подобное покрытию примера 2; это покрытие включало слой NiP толщиной 7 мкм и слой Cr толщиной 4 мкм. Термообработку проводили в два этапа: первая термообработка в течение 30 мин при 400°C и вторая термообработка в течение 30 мин при 700°C.

Величины микротвердости по Викерсу, измеренные на покрытом и термообработанном объекте, находились в диапазоне 2500-3000 HV при проведении измерений с нагрузкой 10 г.

На микрофотографии покрытия в сечении можно было идентифицировать слоистую структуру. Фиг. 3 изображает энергодисперсионный рентгеновский спектр образца. При перемещении от стальной основы к внешней поверхности покрытия можно было идентифицировать следующие слои:

слой, обогащенный железом (стальная основа),

слой, в основном содержащий Fe и Ni,

слой, в основном содержащий Ni и P,

слой, в основном содержащий Ni и Cr,

слой, в основном содержащий Cr и O,

слой, в основном содержащий Cr и C.

Фиг. 4 изображает часть спектра рентгеновской дифракции образца.

Спектры рентгеновской дифракции фиг. 2 (термообработки при 400 и 700°C) и фиг. 4 (термообработки при 700 и 400°C) указывают, что в обоих случаях в покрытии присутствуют кристаллические фазы.

Осаждение промежуточного слоя между слоями NiP и Cr не ухудшало свойств покрытия; наоборот, посредством промежуточного слоя некоторые свойства можно улучшить.

Пример 4.

Для получения профиля фазовой структуры поверхности с нанесенным покрытием непосредственно вблизи поверхности применяли дифракцию с малым углом падения луча (grazing incidence diffraction, GID). Результаты приведены на фиг. 5; при этом внизу приведен обычный спектр рентгеновской дифракции. Углы падения 1,2°, 5,5° и 8,5° представляют различные глубины по толщине покрытия. Пики спектра рентгеновской дифракции, измеренные при различных углах падения, были идентифицированы путем сравнения измеренных спектров со спектрами элементов, которые, как известно, должны содержаться в объекте с нанесенным покрытием.

Спектры рентгеновской дифракции поверхности с нанесенным покрытием содержат два более высоких пика и несколько пиков меньшей интенсивности. Первый пик расположен вблизи дифракционного угла 2θ 44-45°, что соответствует кристаллическим фазам Ni₃P, Ni и Cr. В покрытии также имеются следы кристаллического изовита (Cr, Fe)₂₃C₆, CrNi и Cr₂B. Второй пик расположен вблизи дифракционного угла 2θ 51-52°, что соответствует кристаллическим фазам Ni и CrNi. Дополнительно имеется свидетельство присутствия в приповерхностных слоях кристаллических фаз Cr₂O₃, Cr₃C₂, Cr₂B и CrFeO. Глубже в покрытии показано присутствие кристаллических фаз Ni₃P, Ni, Cr, FeNi, Cr₂O₃ и CrNi.

В случае, когда между слоями NiP и Cr имеется осажденный промежуточный слой, между указанными слоями не образуется кристаллический CrNi. Однако положительное воздействие слоя, содержащего CrNi, может быть заменено другим положительным воздействием, которое производят материалы, применяемые в промежуточном слое.

Пример 5.

Способный воспринимать закалку металлический объект, или металлический объект с упрочненной поверхностью, был покрыт тонким первичным подслоем никеля толщиной 1 мкм, слоем NiP толщиной 3 мкм и слоем Cr толщиной 4 мкм. Общая толщина покрытия составляла около 8 мкм. После этого объект был термообработан путем индукционного нагрева в один этап.

Сначала объект был предварительно нагрет с помощью петли индуктивности с мощностью 26 кВт, со скоростью 1500 мм/мин. Затем температуру объекта повышали до 850°C с помощью индукции мощностью 26 кВт, со скоростью 1500 мм/мин, после чего объект охлаждали струей воды.

Поверхность материала основы была упрочнена на глубину около 1 мм, и твердость покрытия увеличилась. Твердость материала основы по Роквеллу после упрочнения составляла 58 HRC, а микротвердость покрытия по Викерсу составляла примерно 1800 HV.

Пример 6.

Способный воспринимать закалку металлический объект был покрыт тонким первичным подслоем никеля толщиной 1 мкм, слоем NiP толщиной 3 мкм и слоем Cr толщиной 4 мкм. Общая толщина покрытия составляла около 8 мкм. После этого объект был термообработан посредством индукционного нагрева.

Температуру объекта повышали до 850°C с помощью индукции с мощностью 60 кВт, со скоростью

1500 мм/мин, после чего объект охлаждали струей воды.

Материал основы был упрочнен, и твердость покрытия увеличилась. Твердость материала основы по Роквеллу после упрочнения составляла 55 HRC, а микротвердость покрытия по Викерсу составляла около 1600 HV.

Пример 7.

Металлический объект с упрочненной поверхностью был покрыт первым первичным никелевым подслоем толщиной 1 мкм, первым слоем NiP толщиной 3 мкм, первым слоем Cr толщиной 4 мкм; вторым первичным никелевым подслоем толщиной 1 мкм, вторым слоем NiP толщиной 3 мкм и вторым слоем Cr толщиной 4 мкм. Общая толщина покрытия составляла около 16 мкм. После этого объект был термообработан посредством индукционного нагрева.

Сначала объект был предварительно нагревали с помощью петли индуктивности с мощностью 26 кВт со скоростью 1500 мм/мин. Затем температуру объекта повышали до 850°C посредством индукции с мощностью 26 кВт со скоростью 1500 мм/мин, после чего объект охлаждали струей воды.

Материал основы был упрочнен, и твердость покрытия увеличилась. Твердость материала основы по Роквеллу после упрочнения составляла 58 HRC, а микротвердость покрытия по Викерсу составляла около 1900 HV.

Пример 8.

Объект был покрыт слоем NiP толщиной 7 мкм и слоем Cr толщиной 5 мкм. Покрытый объект нагревали при 700°C в течение 30 мин. После этого на объект с нанесенным покрытием посредством осаждения тонкопленочного покрытия был осажден поверхностный слой алмазоподобного углерода.

Покрытие было очень твердым (микротвердость по Викерсу свыше 2000 HV). Износ поверхности с нанесенным покрытием от трения скольжения с применением штифт-дискового устройства составлял 0 мкм (продолжительно испытания 210 мин, нагрузка 500 г и скорость 300 об/мин). Коэффициент трения поверхности с нанесенным покрытием составлял 0,24. Коррозионные испытания в солевом тумане уксусной кислоты (AASS) дали значение свыше 200 ч.

В качестве альтернативы поверхностный слой можно также нанести непосредственно на покрытие NiP-Cr; в этом случае термообработку можно проводить после стадии тонкопленочного нанесения.

Для специалиста очевидно, что с развитием технологии основную идею данного изобретения можно осуществить различными путями. Таким образом, данное изобретение и его воплощения не ограничены вышеописанными примерами; напротив, они могут изменяться в пределах сущности и объема формулы изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения хромового покрытия на подложке посредством электролитического осаждения из ванны, содержащей трехвалентный хром, где способ включает следующие стадии:

осаждение на подложку слоя сплава никель-фосфор (NiP);

осаждение на слой NiP промежуточного слоя, при этом промежуточный слой состоит из металла или металлического сплава, отличного от хрома, никеля или NiP, или керамики;

осаждение на промежуточный слой слоя хрома из ванны, содержащей трехвалентный хром, и

осуществление одной или более термообработок подложки с нанесенным покрытием для отверждения покрытия и получения многофазных слоев, включающих по меньшей мере один слой, содержащий кристаллический Ni и кристаллический Ni₃P, и по меньшей мере один слой, содержащий кристаллический Cr, причем температура на одной или более термообработке составляет 500-1000°C.

2. Способ по п.1, в котором промежуточный слой содержит медь или сплав меди, или в котором промежуточный слой содержит молибден или сплав молибдена, или в котором промежуточный слой содержит неорганическое неметаллическое твердое вещество, выбранное из группы, включающей оксиды металлов, карбиды металлов, бориды металлов, нитриды металлов, силициды металлов и их смеси.

3. Способ по любому из пп. 1, 2, дополнительно включающий стадию осаждения на подложку электролитического тонкого слоя никеля перед осаждением слоя NiP.

4. Способ по любому из пп. 1-3, в котором содержание фосфора в сплаве NiP составляет 1-15 мас.%, предпочтительно 3-12 мас.%, более предпочтительно 5-9 мас.%.

5. Способ по любому из пп. 1-4, в котором температура на одной или более термообработке составляет 500-700°C.

6. Способ по любому из пп. 1-5, в котором подложку с нанесенным покрытием подвергают двум или более термообработкам и охлаждают после каждой термообработки.

7. Способ по любому из пп. 1-6, в котором подложка, на которую должно быть нанесено покрытие, изготовлена из металла, и упрочнение металла подложки проводят одновременно с термообработкой подложки с нанесенным покрытием.

8. Способ по п. 7, в котором подложка, на которую должно быть нанесено покрытие, изготовлена из стали, и термообработку проводят при температуре от 750 до 1000°C, предпочтительно 800-950°C.

9. Способ по любому из пп. 1-8, включающий повторение стадий осаждения покрытия два или более

раз с целью получения многослойного покрытия, содержащего по меньшей мере два слоя NiP, по меньшей мере два слоя Cr и по меньшей мере один промежуточный слой, после чего покрытую многослойным покрытием подложку подвергают действию одной или более термообработок.

10. Способ по любому из пп.1-9, дополнительно включающий стадию осаждения на термообработанную подложку с нанесенным покрытием поверхностного слоя посредством осаждения тонкопленочного покрытия, например физическим осаждением из паровой фазы, химическим осаждением из паровой фазы или осаждением атомных слоев.

11. Способ по любому из пп.1-10, дополнительно включающий стадию осаждения на подложку с нанесенным покрытием поверхностного слоя посредством осаждения тонкопленочного покрытия, например физическим осаждением из паровой фазы, химическим осаждением из паровой фазы или осаждением атомных слоев, перед стадией проведения одной или более термообработок подложки с нанесенным покрытием.

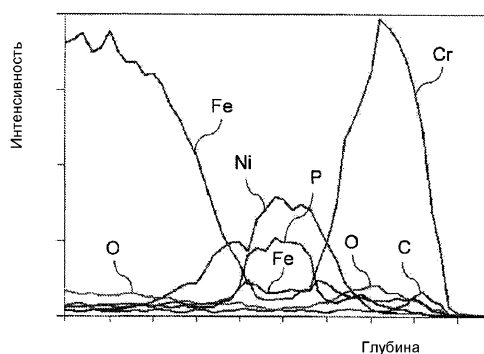
12. Подложка с нанесенным покрытием, полученная способом по любому из пп.1-11, где покрытие включает многофазный слой, содержащий кристаллический Ni и кристаллический Ni₃P, промежуточный слой, содержащий металл или металлический сплав, отличный от хрома, никеля или NiP, или керамику, и многофазный слой, содержащий кристаллический хром.

13. Подложка с нанесенным покрытием по п.12, где промежуточный слой состоит из меди или медного сплава, или где промежуточный слой состоит из молибдена или сплава молибдена, или где промежуточный слой содержит неорганическое неметаллическое твердое вещество, выбранное из группы, включающей оксиды металлов, карбиды металлов, бориды металлов, нитриды металлов, силициды металлов и их смеси.

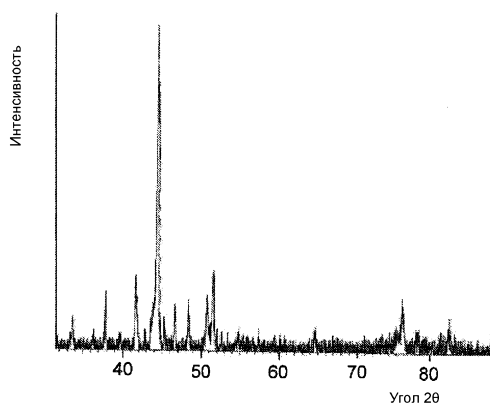
14. Подложка с нанесенным покрытием по любому из пп.12, 13, включающая поверхностный слой, нанесенный на подложку с нанесенным покрытием посредством осаждения тонкопленочного покрытия, например физическим осаждением из паровой фазы, химическим осаждением из паровой фазы или осаждением атомных слоев.

15. Подложка с нанесенным покрытием по п.14, где поверхностный слой состоит из металла, металлического сплава, керамики или алмазоподобного углерода.

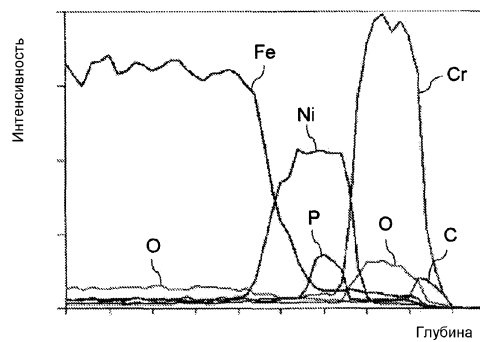
16. Подложка с нанесенным покрытием по любому из пп.12-15, имеющая величину микротвердости по Викерсу выше 2000 HV.



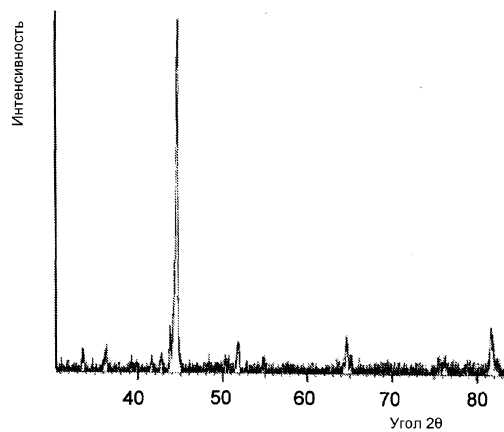
Фиг. 1



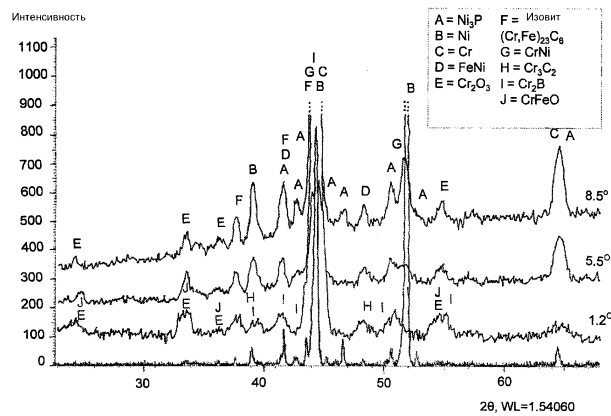
Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2