

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6576832号
(P6576832)

(45) 発行日 令和1年9月18日 (2019.9.18)

(24) 登録日 令和1年8月30日 (2019.8.30)

(51) Int. Cl.	F I	
C 2 5 D 5/14 (2006.01)	C 2 5 D 5/14	
C 2 5 D 5/50 (2006.01)	C 2 5 D 5/50	
C 2 3 C 28/00 (2006.01)	C 2 3 C 28/00	B
C 2 3 C 28/02 (2006.01)	C 2 3 C 28/02	
B 3 2 B 15/01 (2006.01)	B 3 2 B 15/01	J

請求項の数 19 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2015-552117 (P2015-552117)	(73) 特許権者	515191224
(86) (22) 出願日	平成26年1月15日 (2014.1.15)		サヴロック リミテッド
(65) 公表番号	特表2016-509128 (P2016-509128A)		フィンランド国 7 0 4 2 0 クオピオ
(43) 公表日	平成28年3月24日 (2016.3.24)		ルコクヤ 4
(86) 国際出願番号	PCT/FI2014/050029	(74) 代理人	100107766
(87) 国際公開番号	W02014/111624		弁理士 伊東 忠重
(87) 国際公開日	平成26年7月24日 (2014.7.24)	(74) 代理人	100070150
審査請求日	平成29年1月6日 (2017.1.6)		弁理士 伊東 忠彦
(31) 優先権主張番号	PCT/FI2013/050038	(74) 代理人	100091214
(32) 優先日	平成25年1月15日 (2013.1.15)		弁理士 大貫 進介
(33) 優先権主張国・地域又は機関	フィンランド (FI)	(72) 発明者	ミエッティネン, ユハ
			フィンランド国, 7 0 8 7 0 ヒルトゥラ
			ンラフティ, ヴァヌランナンティエ 3 7

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属基質上にクロムコーティングを製造する方法、及び、被覆物品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属基質上に3価クロム系コーティングを製造する方法であって、以下のステップ：
 —金属基質上にニッケルリン (Ni - P) 合金の層を堆積させるステップと；
 - 前記 Ni - P の層上に3価クロム浴由来のクロム層を電解メッキするステップと；
 - コーティングを硬化させるため、及び結晶性 Ni と結晶性 Ni₃P とを含有する少なくとも1の層及び結晶性 Cr と結晶性 CrNi とを含有する少なくとも1の層を包含する多相層を生成するため、被覆金属基質に1以上の熱処理を施すステップと
 を有し、

前記コーティングが結晶性 isovite (Cr, Fe)₂₃C₆ を含む、方法。

10

【請求項 2】

前記 Ni - P 層を堆積させるステップの前に、前記金属基質上にニッケルアンダー層を電解メッキするステップをさらに有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記 Ni - P 層と前記 Cr 層との間にニッケルの中間層を電解メッキするステップをさらに有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記被覆金属基質について2以上の熱処理を有する、請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

20

前記 Ni - P 層は、無電解メッキ又は電解メッキにより前記金属基質上に堆積される、請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

前記 Ni - P 合金のリン含有量は 3 乃至 12 wt % の範囲である、請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

前記 Ni - P 層の厚さは 1 乃至 50 μm である、請求項 1 乃至 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

前記 Cr 層の厚さは 0.05 乃至 100 μm である、請求項 1 乃至 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

第 1 の熱処理における温度は 200 乃至 500 であり、第 2 の熱処理における温度は 500 乃至 800 である、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 10】

第 1 の熱処理における温度は 500 乃至 800 であり、第 2 の熱処理における温度は 200 乃至 500 である、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 11】

金属基質上に装飾性及び耐腐食性コーティングを製造する請求項 1 に記載の方法であって、以下のステップ：

- 前記金属基質上に光沢 Ni の層を堆積させるステップと；
 - 前記光沢 Ni の層の上に Ni - P の層を堆積させるステップと；
 - 前記 Ni - P の層の上に 3 価クロムの層を電解メッキするステップと；
 - 被覆金属基質に 200 乃至 500 で 15 乃至 30 分間熱処理を施すステップと；
- を有する、方法。

【請求項 12】

金属基質上に硬質クロムコーティングを製造する請求項 1 に記載の方法であって、以下のステップ：

- 金属基質上に Ni - P の層を堆積させるステップと；
 - 前記 Ni - P の層の上に 3 価クロムの層を電解メッキするステップと；
 - 前記被覆金属基質に 650 乃至 750 で 15 乃至 30 分間第 1 の熱処理を施すステップと；
 - 前記被覆金属基質に 400 乃至 500 で 15 乃至 30 分間第 2 の熱処理を施すステップと；
- を有する、方法。

【請求項 13】

金属基質上に多層コーティングを製造する請求項 1 に記載の方法であって、ニッケルリン合金の層を堆積させるステップと、3 価クロム浴由来のクロム層を電解メッキするステップとを少なくとも 1 回繰り返すステップを有し、その後、前記被覆金属基質は、前記 1 以上の熱処理を施される、方法。

【請求項 14】

ニッケルリン合金の新しい層を堆積させるステップの前に、前記 3 価クロムの層上にストライク層を堆積させるステップをさらに有する、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

前記コーティングが硬化すると同時に、前記金属基質の硬化をもたらす温度で、前記熱処理の少なくとも 1 つを行う、請求項 1 乃至 8 又は 13 乃至 14 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 16】

前記熱処理の少なくとも 1 つを、温度 750 乃至 1000 で行う、請求項 15 に記載の方法。

10

20

30

40

50

【請求項 17】

薄膜堆積を使用して、被覆金属基質上にトップ層を堆積させるステップをさらに有する、請求項 1 乃至 16 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 18】

金属基質と、前記金属基質の上に堆積されたコーティングとを有する、被覆物品であって、前記コーティングは多相層を有し、前記多相層は、結晶性 Ni と結晶性 Ni₃P とを含有する少なくとも 1 の層及び結晶性 Cr と結晶性 CrNi とを含有する少なくとも 1 の層を包含し、前記コーティングが結晶性 isovite (Cr, Fe)₂₃C₆ を含む、被覆物品。

【請求項 19】

2000HV より高い前記コーティングのピッカースマイクロ硬さ値を有する、請求項 18 に記載の被覆物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属基質上に 3 価クロム系コーティングを製造する方法に関わる。本発明は、前記方法により製造された被覆物品にも関わる。

【背景技術】

【0002】

クロムコーティングは、その高い硬さ値、魅力的な外観及び優れた耐摩耗性と耐腐食性ゆえに、金属物品のための表面コーティングとして広く使用される。伝統的には、6 価 Cr イオンを含有する電解浴から電解メッキすることにより、Cr の堆積(deposition)が達成される。そのプロセスは、本質的に非常に有毒である。電解メッキにおける 6 価 Cr に取って代わるため、代替のコーティング及びコーティングプロセスを開発するため、多くの努力がなされてきた。それら代替プロセスのうち、3 価 Cr 電解メッキが、その低コスト、環境に優しく非毒性の薬品の使用による加工の便利さ、及び光沢(bright) Cr 堆積を生成する能力ゆえに、魅力的であると思われる。しかしながら、3 価クロム水溶液により硬質且つ耐腐食性 Cr 堆積をもたらす産業規模プロセスは、まだない。当業界において、現在のコーティングにおける 6 価クロムの使用に取って代わるため、処理しやすく使用しやすい、3 価クロム系コーティングプロセスに対する熱狂的な要求がある。

【0003】

硬質クロムメッキに対する代替案として、ニッケルの無電解堆積も提案された。Ni 無電解堆積の欠点は、硬さ、摩擦係数、耐摩耗性と耐腐食性、及び粘着力の不足を包含する。無電解ニッケルと機能性クロムとは、交換可能なコーティングではない。これら 2 つはユニークな堆積特性を有し、従って各々は、それぞれ別個の用途を有する。

【0004】

当該技術において、クロムコーティングの硬さを、熱処理によりある程度まで改善できることは周知である。P. Benaben, An Overview of Hard Chromium Plating Using Trivalent Chromium Solutions, <http://www.pfonline.com/articles/an-overview-of-hard-chromium-plating-using-trivalent-chromium-solutions>, によると、メッキされたままの(as-plated)クロム堆積のマイクロ硬さは、約 700 乃至 1000HV₁₀₀ である。300 乃至 350 における熱処理により、3 価クロムのマイクロ硬さは、約 1700 乃至 1800HV₁₀₀ まで大きくすることができる。高温において、Cr 堆積の硬さは、減ずる傾向にある。Cr 層の粘着は問題を起こすことが知られる。既知の 3 価 Cr 浴のプロセス化学は、しばしば非常に複雑で、扱いにくい。

【0005】

US5271823A は、3 価 Cr イオンのみからなり、6 価 Cr イオンを欠くコーティングを物体上に電着させる(electrodepositing)ステップと、コーティングを少なくとも 660 の温度で、少なくとも 30 分間加熱するステップとを包含する、金属物体の上に

10

20

30

40

50

耐摩耗性 Cr コーティングを提供する方法を開示する。

【 0 0 0 6 】

US 5 4 1 3 6 4 6 A は、ワークピースを電解メッキする方法を開示する。当該方法は、メタノールもしくはギ酸により Cr (V I) 化合物を Cr (I I I) 化合物に還元することにより生成した 3 価 Cr を有するメッキ浴を準備するステップと、メッキ浴内にアノードを提供するステップと、カソードとして働かせるため浴内にワークピースを置くステップと、前記ワークピース上にクロムと鉄との金属層を電気メッキするステップと、ワークピース上にメッキされたクロム合金の硬さを保持もしくは増大させながら、ワークピースを約 3 1 6 乃至約 9 1 3 に、ワークピースを硬化させるのに十分な時間加熱するステップとを有する。

10

【 0 0 0 7 】

US 6 8 4 6 3 6 7 B 2 は、クロムメッキされた鋼基質 (substrate) の耐摩耗性及び耐腐食性を改善するための熱処理方法を開示する。当該方法は、鋼基質の上にクロム層をメッキするステップと、鋼基質の表面上に磁鉄鉱 (Fe_3O_4) を含有する酸化層を形成するため、酸化ガス環境において、大気圧より上で、クロムメッキした鋼基質を加熱するステップとを有する。鋼基質の表面は、クロム層内に形成されたクラックを貫通することにより、空気に部分的に曝露される。

【 0 0 0 8 】

US 7 9 1 0 2 3 1 B 2 は、基質と、前記基質の上のコーティングとを有する被覆物品を製造する方法を開示する。コーティングは、クロムとリンとを有し、Cr と P は、化合物 CrP 及び Cr_3P の少なくとも一方の中に存在する。リンを、クロム溶液の一部としてコーティング内へ持っていき、熱処理に到達できる最大硬さは 1 4 0 0 乃至 1 5 0 0 H V である。上に述べた全ての他のクロムコーティングと同様に、当該コーティングはニッケルを欠く。

20

【 0 0 0 9 】

既知の 3 価 Cr コーティングの硬さ、摩擦係数、耐摩耗性と耐腐食性は、産業の要求を満足するには十分ではない。先行技術のコーティングプロセスは、ピッカースマイクロ硬さ値約 2 0 0 0 H V 以上を有するコーティングを製造する能力はない。

【 0 0 1 0 】

明らかに、当該技術において、産業的使用における 6 価 Cr 浴に取って代わることを可能にするそのような最大機械的特性をもたらすことができる、費用効果的な 3 価 Cr 電解メッキ方法を見つけ出す必要が存在する。

30

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 1 】

発明の目的

本発明の目的は、先行技術において直面していた課題を減ずる及び除去することである。

【 0 0 1 2 】

本発明の別の目的は、被覆物品について高い硬さ値をもたらすことができるコーティングプロセスを提供することである。

40

【 0 0 1 3 】

本発明のまたもう一つの目的は、漸次増加する層の硬さを有するコーティングを提供することであり、その結果該コーティングは、既に比較的低い厚さにおいて表面圧力に耐えることができる。より薄いコーティングとより低い製造コストで十分なパフォーマンスが達成できるのであるから、これはコストの節約をもたらす。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 4 】

要約

本発明による方法は、請求項 1 に提示されたことを特徴とする。

50

【 0 0 1 5 】

本発明による被覆物品は、請求項 1 9 に提示されたことを特徴とする。

【 0 0 1 6 】

本発明による方法は、金属基質上にニッケルリン合金 (N i - P) の層を堆積させるステップと、 N i - P の層上に 3 価クロム浴由来のクロム層を電解メッキするステップとを有する。その後、コーティングの機械的特性と物理的特性を修正するため、及び結晶性 N i 及び結晶性 N i ₃ P を含有する少なくとも 1 の層と、結晶性 C r 及び結晶性 C r N i を含有する少なくとも 1 の層とを包含する多相層を生成するため、被覆金属基質に 1 以上の熱処理を施す。

【 0 0 1 7 】

10

本発明の一実施形態によると、当該方法は、 N i - P 層を堆積させるステップの前に、前記金属基質上にニッケルアンダー層を電解メッキする追加ステップを有する。

【 0 0 1 8 】

本発明の別の実施形態によると、当該方法は、 N i - P 層と C r 層との間にニッケルの層を堆積させるステップを有する。

【 0 0 1 9 】

本発明の一態様によると、当該方法は、被覆金属基質について 2 以上の熱処理を有する。熱処理は、同じ温度でもしくは異なる温度で実施され得る。

【 0 0 2 0 】

N i - P 層は、無電解メッキもしくは電解メッキにより堆積され得る。

20

【 0 0 2 1 】

N i - P 合金のリン含有量は、 1 乃至 2 0 % の範囲内であり得る。有利には、リン含有量は、 3 乃至 1 2 % , 好ましくは 5 乃至 9 % の範囲内である。

【 0 0 2 2 】

N i - P 層の厚さは、 1 乃至 5 0 μ m 、好ましくは 3 乃至 3 0 μ m の範囲内である。

【 0 0 2 3 】

C r 層の厚さは、 0 . 0 5 乃至 1 0 0 μ m 、好ましくは 0 . 3 乃至 5 μ m の範囲内である。装飾性コーティングを製造するとき、 C r 層の厚さは、典型的には 0 . 3 乃至 1 μ m である。技術的なコーティングを製造するとき、 C r 層の厚さは、典型的には 1 乃至 1 0 μ m である。

30

【 0 0 2 4 】

本発明の一実施形態において、第 1 の熱処理における温度は 2 0 0 乃至 5 0 0 、好ましくは 3 5 0 乃至 4 5 0 であり、第 2 の熱処理における温度は 5 0 0 乃至 8 0 0 、好ましくは 6 5 0 乃至 7 5 0 である。

【 0 0 2 5 】

本発明の別の実施形態において、第 1 の熱処理における温度は 5 0 0 乃至 8 0 0 、好ましくは 6 5 0 乃至 7 5 0 であり、第 2 の熱処理における温度は 2 0 0 乃至 5 0 0 、好ましくは 3 5 0 乃至 4 5 0 である。

【 0 0 2 6 】

本発明の一実施形態は、金属基質上に装飾性及び耐腐食性コーティングを製造すること

40

を有する。その場合、当該方法は、
金属基質上に光沢 (bright) N i の層を堆積させるステップと、
前記光沢 N i の層の上に N i - P の層を堆積させるステップと、

前記 N i - P の層の上に電解メッキにより C r 層を堆積させるステップと
を有する。その後、被覆金属基質に、 2 0 0 乃至 5 0 0 で 1 5 乃至 3 0 分間熱処理を施す。あるいは、前記複数の層は、部分的に逆の順番で堆積されてよく、それにより、 N i - P 層は、金属基質の上に直接堆積され、光沢 N i 層は、前記 N i - P 層の上に堆積され、 C r 層は、前記光沢 N i 層の上に堆積される。

【 0 0 2 7 】

本発明の別の実施形態は、金属基質上に硬質クローム (chrome) コーティングを製造する

50

ことを有する。その場合、当該方法は、

金属基質上にNi - P層を堆積させるステップと、

Ni - Pの層の上に電解メッキにより3価Cr層を堆積させるステップとを有する。その後、被覆金属基質に、650乃至750 で15乃至30分間第1の熱処理と、400乃至500 で15乃至30分間第2の熱処理とを施す。熱処理の数は、2より多い。

【0028】

本発明の一実施形態は、ニッケルリン合金の層を堆積させるステップと、3価クロム浴由来のクロム層を電解メッキするステップとを少なくとも1回繰り返し、その後、被覆金属基質は、前記1以上の熱処理を施されることによる、多層コーティングを製造することを有する。

10

【0029】

本発明の一実施形態は、ニッケルリン合金の新しい層を堆積させるステップの前に、3価クロムの層上にストライク層を堆積させるステップを有する。ストライク層は、2つの層の間の粘着を改善するのに使用され得る。ストライク層は、例えばスルファミン酸ニッケル、光沢ニッケル、チタン、又はいずれの他の好適な材料からなっておりよい。

【0030】

当該方法は、またNi - P層とCr層との間に中間層を堆積させるステップをも有し得る。前記中間層は、別の金属もしくは金属合金もしくはセラミックからなる。好適な金属は、例えば銅及びモリブデンである。好適なセラミックは、例えば様々な(different)金属の酸化物、窒化物及び炭化物である。

20

【0031】

本発明の一実施形態において、熱処理の少なくとも一方は、コーティングが硬化すると同時に金属基質の硬化をもたらす温度で実施される。その場合、熱処理は、温度750乃至1000、好ましくは800乃至950 で実施され得る。

【0032】

コーティングする前に、既に硬化を施した金属基質をもう一度硬化することも可能である。

【0033】

物体に、高温で硬化を施した後、低温で焼き鈍し(annealing)もしくは焼き戻し(tempering)を施すことも可能である。

30

【0034】

本発明の一実施形態において、薄膜堆積を使用して、被覆金属基質上にトップ層を堆積させる。当該トップ層は、被覆金属基質に望ましい特性をもたらすことができるいずれの好適な材料からなり得る。例えば、トップ層は、金属、金属合金もしくはセラミック、例えば窒化チタン、窒化クロム、もしくはダイヤモンドライクカーボン(DLC)からなり得る。使用すべき薄膜堆積技法は、物理蒸着(PVD)、化学蒸着(CVD)も、原子層堆積(ALD)及び物理化学堆積を有するグループから選択され得る。

【0035】

皮膜金属基質の熱処理は、例えば慣用の熱処理炉内で実施され得る。あるいは、熱処理は、誘導加熱、火炎加熱もしくはレーザー加熱に基づくプロセスにより、実施され得る。誘導加熱は、強烈な、局所的かつ制御可能な熱を急速に生成する非接触プロセスである。誘導により、被覆金属基質の選択された部分のみを加熱することが可能である。火炎加熱は、ワークピースが溶けることも、物質が除去されることもなく、ガスの火炎により、ワークピースに対して熱が伝達されるプロセスを意味する。レーザー加熱は、所与の成分のバルクの特性を無影響のまま残しながら、物質の表明において局所的変化を生成する。レーザーによる熱処理は、ソリッドステート変形(solid-state transformation)を伴い、その結果金属の表面は溶融しない。被覆物品の機械的特性及び化学的特性はいずれも、加熱及び冷却サイクルの際に生成される冶金反応によりしばしば大きく強化され得る。

40

50

【 0 0 3 6 】

本発明による方法により、優れた耐腐食性と極めて高い且つ調節可能な硬さ（ピッカースマイクロ硬さ 1 0 0 0 乃至 3 0 0 0 H V ）とを有するコーティングを生成することが可能である。当該コーティングは、6 価クロム含有プロセスよりも、安全且つ低毒性である。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 3 7 】

本発明についてのさらなる理解を与えるため及び本明細書の一部を構成するために含まれている添付図面は、本発明の実施形態を説明し、且つ記載と共に、本発明の原理を説明するのに役立つ。

【図 1】第 1 のステップを 4 0 0 で実施したとき、第 2 の加熱ステップにおける時間と温度との関数としてコーティング硬さを表す棒グラフである。

【図 2】第 1 のステップを 7 0 0 で実施したとき、第 2 の加熱ステップにおける時間と温度との関数としてコーティング硬さを表す棒グラフである。

【図 3】4 0 0 及び 7 0 0 における複合熱処理の後のコーティングの E D S スペクトルの一例である。

【図 4】図 3 のコーティングの X R D スペクトルの一部を表すグラフである。

【図 5】7 0 0 及び 4 0 0 における複合熱処理の後のコーティングの E D S スペクトルの一例である。

【図 6】図 5 のコーティングの X R D スペクトルの一部を表すグラフである。

【図 7】本発明によるコーティングの X R D スペクトル及び G I D スペクトルを表すグラフである。

【図 8】可能な熱処理シーケンスの 2 つの例を表すグラフである。

【図 9】被覆表面の断面顕微鏡写真である。

【図 1 0】慣用のコーティングの X R D スペクトルの一部を表すグラフである。

【図 1 1】新規なコーティングの摩擦係数と 3 つの参照コーティングの摩擦係数とを表すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 3 8 】

発明の詳細な説明

本願方法により被覆されるべき金属基質は、例えば鋼、銅、ブロンズ、真鍮、等からなるいずれの金属物品であり得る。使用された熱処理シーケンス及び温度に依存して、装飾性クロムメッキ及び硬質クロムメッキの両方において、新規なコーティング方法を使用し得る。

【 0 0 3 9 】

被覆されるべき金属基質は、適切な予備処理ステップ、例えば被覆されるべき表面からオイルと汚れを除去するための化学的及び／もしくは電解脱脂ステップ、及び実際のコーティングステップとメッキステップの前に表面をアクティベートするための酸洗いステップをまず施される。

【 0 0 4 0 】

必要により、予備処理された金属基質に、次いで任意のニッケル堆積ステップを施す。このステップにおいて、金属基質は、好適なニッケル浴（例えばスルファミン酸ニッケルの浴）内に浸される。その中を電流が通過し、金属基質の上に N i アンダー層の堆積が得られる。1 より多い N i アンダー層が必要とされる場合、必要なだけの回数この手順を繰り返し得る。装飾性クロムコーティングとの関連において、光沢及び耐腐食性 N i アンダー層を製造するため、光沢ニッケル浴を使用し得る。あるいは、N i アンダー層は、無電解堆積により製造し得る。N i アンダー層の厚さは、例えば 1 0 乃至 2 0 μm であり得る。硬質クロムコーティングとの関連において、追加の腐食保護は必要でないので、N i アンダー層は、通常は省略可能である。

【 0 0 4 1 】

次に、金属基質に無電解ニッケル - リン堆積を施す。そえにより、Ni - P層は、Niアンダー層の上に化学的に堆積されるか、又はNiアンダー層が必要でない場合、予備処理された金属基質の上に直接堆積される。Ni - P層は、例えば還元剤として次亜リン酸ナトリウムを配合された溶液から堆積され得る。これは、1乃至12%の範囲内でリンと合金化されるニッケル膜をもたらす。好ましくは、本発明により堆積されたNi - P合金は、リン5乃至9wt%を有する。Ni - P層の厚さは、1乃至100 μ m、好ましくは3乃至30 μ mであり得る。あるいは、Ni - P層は、電解メッキにより堆積され得る。

【0042】

Ni - P層の堆積後、金属基質に、電解メッキによる3価クロム堆積を施す。Cr電解メッキは、産業的に使用可能ないずれの好適な方法により実施され得る（例えば装飾性Crメッキにおいて）。使用され得るプロセスと電解質溶液の一例は、Atotech Deutschland GmbHにより商品名Trichrome Plus（登録商標）として売られているものである。この電解質溶液は、20乃至23g/L 3価クロムイオン及び60乃至65g/L ほう酸を有する。プロセスの加工パラメータは： pH 2.7乃至2.9，温度30乃至43℃，及びカソード電流密度8乃至11A/dm²。堆積されたCr層の厚さは、0.05乃至100 μ m、好ましくは1乃至10 μ mであり得る。

10

【0043】

あるいは、Cr電解メッキステップの前に、光沢ニッケルの層が、Ni - P層の上に堆積され得る。特に装飾性コーティングとの関連において、これは好ましい。

20

【0044】

Cr層の堆積後、被覆金属物品に、1以上の熱処理シーケンスを200乃至1000の温度で選択された期間施す。好ましくは、当該プロセスは、2以上の連続的熱処理を有する。熱処理と熱処理との間で、被覆金属基質は冷却される。

【0045】

図8は、本発明との関連における使用に好適な2つの熱処理シーケンスの際、時間の関数としての温度を表す。実線は、400℃における第1のステップ、続く冷却、及び700℃における第2のステップを有する熱処理シーケンスを表す。この場合において、約2500HVの硬さ値が達成され得る。破線は、700℃における第1のステップ、続く冷却、及び400℃における第2のステップを有する熱処理シーケンスを表す。この場合において、約3000HVの硬さ値が達成され得る。

30

【0046】

熱処理は、誘導加熱、レーザー加熱、火炎加熱又はいずれの他の好適な軒つ方法により、慣用のガス炉内で実施され得る。各熱処理後、金属基質を冷却する。冷却は、水もしくは他の冷却液体中又は解放空气中で急冷(quenching)することにより実施され得る。冷却は、コーティング色を調節するため、気体雰囲気においても実施され得る。

【0047】

改善された表面特性（例えば著しく高い硬さ値，増大した耐腐食性と耐摩耗性、及び減少した摩擦係数）が、本願の多相(multiphase)コーティングの熱処理により達成され得ることに気付いた。例えば、2500乃至3000HVという高い硬さ値が、試験において測定された。

40

【0048】

装飾性実施形態において（例えば、良好な耐腐食性を必要とする、真鍮からなる錠前(lock)要素）、コーティングの構造は、例えば以下の通りであり得る：厚さ10 μ mを有する光沢Niの層、厚さ3 μ mを有するNi - Pの層、及び厚さ1 μ mを有する3価Crの層。熱処理は、200乃至500℃で15乃至30分間の単一ステップを有し得る。

【0049】

技術的实施形態において（例えばハイドロリックシリンダのシャフト）、コーティングの組成は、例えば以下の通りである：厚さ10 μ mを有するスルファミン酸Niの層、厚さ7乃至20 μ mを有するNi - Pの層、厚さ4乃至10 μ mを有する3価Crの層に

50

よりカバー。熱処理は、２つのステップ（例えば６００ で３０分間の第１のステップと４００ で３０分間の第２のステップ；又は７００ で３０分間の第１のステップと４００もしくは５００ で３０分間の第２のステップ）を有し得る。

【実施例】

【００５０】

実施例１

本発明の有効性を実証するため、複数の金属基質をニッケルとクロムで被覆し、それに複合熱処理シーケンスを施した。試験で使用された被覆金属基質は、厚さ７μmを有するNi-P層と厚さ４μmを有するCr層とによりカバーされた鋼基質を有する。

【００５１】

第１の加熱処理は、２００乃至７００の温度で３０分間もしくは４５分間実施された。その後、金属基質を冷却した。同一サンプルについて第２の加熱ステップを、４００乃至７００の温度で５乃至３０分間で実施した。その後、金属基質を再び冷却した。

【００５２】

被覆され且つ熱処理された金属基質の硬さ値を、EN-ISO 6507に従い、コーティングの厚さに依存して、インデント重量５，１０もしくは２５gを使用するマイクロ範囲でビッカース硬さ試験により測定した。

【００５３】

被覆され且つ熱処理された金属基質の耐腐食性を、SF5-EN ISO 9227に従い、酢酸塩スプレーテスト(AASS)により測定した。

【００５４】

被覆され且つ熱処理された金属基質の摩擦係数を、ピンオンディスク摩擦測定装置により測定した。シャフトは、３００rpmのスピードで３０分間回転した。Al₂O₃からなるボールを、１００乃至５００gの負荷で回転表面に対してプレスした。

【００５５】

腐食性及び摩擦試験を、新規のコーティングと他の市販参照(commercial references)とを比較するため、同一の試験パラメータで行った。

【００５６】

表１は、３つの市販プロダクト(A, B, C)について測定された硬さ、摩耗深さ及び摩擦係数を、及び本発明によるコーティング(D)について測定された同じ特性を表す。POD摩耗試験を、３００rpmのスピードにおける２００gの酸化アルミニウムボールにより行った。新規なコーティングの摩耗試験においてAl₂O₃ボールは摩耗したが、コーティングの方は無傷のままであった。

【００５７】

【表１】

	コーティング	硬さ HV	摩耗深さ μm	摩擦係数	コーティング 厚さ μm
A	硬質クローム	950	0.6	0.38	40
B	溶射 7505	1300	0.45	0.7	300
C	ブラック窒化	500	2	0.5	
D	700℃/30分 +400℃ 30分	2400	0	0.14	20

【００５８】

新規なコーティングDの摩擦係数と参照コーティングA, B及びCの摩擦係数との違いは、図１１にも説明される。

【００５９】

試験の結果は、第1の加熱ステップの温度が200 から700 に上昇するにつれ、コーティングの硬さが増大することを示す。当該プロセスが、1の加熱ステップのみを有するならば、400 乃至600 の温度は、硬さ値1600乃至1900HVを与える。対照的に、先行技術のプロセスを使用する場合、最大達成可能硬さ値は約1800HVである。

【0060】

第2の加熱ステップは、第1の加熱ステップで得られた硬さをさらに増大することが発見された。2000HVを優に超える硬さ値が測定でき、当該硬さ値は2500乃至3000HVと高い。第2の加熱処理の持続時間は、最大硬さを達成するため、第1の熱処理において使用された温度に基づき最適化されるべきであることもまた発見された。

10

【0061】

複合熱処理の最適組み合わせは、実験的に求められ得た。

【0062】

図1は、複合熱処理の第2のステップの長さや温度の関数として、新規なコーティングの硬さ値を表す。第1のステップは、400 で45分間続いた。第2のステップは、400 , 500 , 600 及び700 の温度で実施した。各温度において処理は、5 , 10 , 15 , 20もしくは30分間続いた。硬さ値を、グラフにおいて0分と示される第1のステップの後にも測定した。

【0063】

400 における第1のステップと700 における第2のステップとの組み合わせにより、良い結果が達成できた。硬さ値約2500HVが、700 及び持続時間15乃至30分で実施された第2のステップの後で測定された。

20

【0064】

図2は、同様な方法で新規なコーティングの硬さ値を表す。この場合において、第1のステップは、700 で30分間続いた。第2のステップは、400 , 500 , 600 及び700 の温度で実施した。各温度において処理は、5 , 10 , 15 , 20もしくは30分間続いた。硬さ値を、グラフにおいて0分と示される第1のステップの後にも測定した。

【0065】

700 における第1のステップと400 における第2のステップとの組み合わせにより、良い結果が達成できた。硬さ値約3000HVが、400 及び持続時間15乃至30分で実施された第2のステップの後で測定された。

30

【0066】

図9は、被覆表面の断面のSEM顕微鏡写真を表す。本発明によるコーティングから取られた断面図は、コーティング内に3又は4の異なる層の存在を確認した。被覆金属基質の熱処理は、Ni-P含有層及びCr含有層に影響し、拡散の結果、コーティング層内で及びコーティング層どうして様々な相を作り出し、当該相は、例えば機械的活動に対するメッキのパフォーマンスを改善する。ハイパー3元多相(multiphase)合金は、熱処理の際に生成した新規な極めて硬質な構造を含有する。

【0067】

Crの薄層(好ましくは10µm)、及び好適な複合熱処理シーケンスにより、低い摩擦係数と非常に高い硬さを有するメッキされた金属表面が製造され得ることが確認できた。

40

【0068】

実施例2

鋼基質を、厚さ7µmを有するNi-Pの相と厚さ4µmを有するCrの相とで被覆した。熱処理を2ステップで実施した： 第1のステップは400 で45分間続き、第2のステップは700 で30分間続いた。

【0069】

複合熱処理後のコーティングについて測定された硬さ値は、10gの負荷で測定された

50

約 2 5 0 0 H V であった。

【 0 0 7 0 】

層状構造が、被覆表面の断面顕微鏡写真において認められた。コーティングの組成は、電子ビームにサンプル画像の上のラインを追わせること、及びその空間勾配に沿って以前に同定された元素の相対的な割合のプロットを生成することにより、エネルギー分散型 X 線分光計 (E D S) により分析した。図 3 は、サンプルの E D S スペクトルを表す。左側に、鋼基質がある。右側に、コーティングの外側表面がある。

【 0 0 7 1 】

サンプル内に以下の層 (鋼基質からコーティングの外側表面に向かって進む) が認められる：

- F e リッチな層 (鋼基質) ,
- 主として F e 及び N i を含有する層 ,
- 主として N i 及び P を含有する層 ,
- 主として N i 及び C r を含有する層 ,
- 主として C r 及び O を含有する層 ,
- 主として C r 及び C を含有する層。

【 0 0 7 2 】

サンプルの X 線回折スペクトル (X R D) をも測定した。図 4 は、サンプルの X R D スペクトルの一部を表す。

【 0 0 7 3 】

実施例 3

別の鋼基質を、実施例 2 に置けると同様なコーティング： 厚さ 7 μ m を有するニッケルリンの層及び厚さ 4 μ m を有するクロムの層で被覆した。熱処理は、2 ステップを 2 ステップで実施した： 第 1 のステップは 4 0 0 で 3 0 分間続き、第 2 のステップは 7 0 0 で 3 0 分間続いた。

【 0 0 7 4 】

被覆され且つ熱処理された金属基質について測定された硬さ値は、1 0 g の負荷で測定された約 2 5 0 0 乃至 3 0 0 0 H V であった。

【 0 0 7 5 】

層状構造が、コーティングの断面顕微鏡写真において認められた。図 5 は、サンプルの E D S スペクトルを表す。サンプル内に以下の層 (鋼基質からコーティングの外側表面に向かって進む) が認められる：

- F e リッチな層 (鋼基質) ,
- 主として F e 及び N i を含有する層 ,
- 主として N i 及び P を含有する層 ,
- 主として N i 及び C r を含有する層 ,
- 主として C r 及び O を含有する層 ,
- 主として C r 及び C を含有する層。

【 0 0 7 6 】

図 6 は、サンプルの X R D スペクトルの一部を表す。

【 0 0 7 7 】

図 4 (4 0 0 + 7 0 0) 及び図 6 (7 0 0 + 4 0 0) の X R D スペクトルは、いずれの場合において、コーティング内に存在する結晶性の相があることを意味する。比較のため、図 1 0 は、ニッケルと 3 価クロムで被覆され、熱処理された鋼基質を有する現在の技術水準の参照サンプルの X R D スペクトルを表す。このサンプルの硬さは、1 8 0 0 H V である。図 4 及び図 6 のスペクトルは、図 1 0 のスペクトルと異なることは明らかである。

【 0 0 7 8 】

実施例 4

被覆表面の相構造の表面近くの深さプロファイルを得るのに、すれすれの入射 (grazing

10

20

30

40

50

incidence)回折 (G I D) を使用した。結果を図 7 に示す (底部に慣用の X R D スペクトルを有する) 。入射角度 1.2° , 5.5° 及び 8.5° は、コーティングの異なる深さを表す。異なる入射角で測定された X R D スペクトルのピークは、測定されたスペクトルと、被覆基質内に含まれることが知られた元素のスペクトルとを比較することにより同定された。

【 0 0 7 9 】

被覆表面の X R D スペクトルは、2つの高いピークと複数の低いピークとを含有する。第1のピークは、 Ni_3P , Ni 及び Cr の結晶性相に対応する 44 乃至 45° の回折角度 2θ 近くに位置する。コーティング内に結晶性 $isovalite (Cr, Fe)_2_3C_6$, $CrNi$ 及び Cr_2B の痕跡も存在する。第2のピークは、 Ni 及び $CrNi$ の結晶性相に対応する 51 乃至 52° の回折角度 2θ 近くに位置する。加えて、表面近くの層内に、 Cr_2O_3 , Cr_3C_2 , Cr_2B 及び $CrFeO$ の結晶性相のエビデンスが存在する。コーティング内深くに、 Ni_3P , Ni , Cr , $FeNi$, Cr_2O_3 及び $CrNi$ の結晶性相のエビデンスが存在する。ED測定 (エネルギー分散型 X 線分光計 , 実施例 2 参照) において、 $CrNi$ の存在も検出できた。

【 0 0 8 0 】

実施例 5

硬化可能なもしくは表面硬化された金属物体を、 $1\mu m$ のストライクニッケル、 $3\mu m$ の $Ni-P$ 層及び $4\mu m$ の Cr 層で被覆した。コーティングの合計厚さは、約 $8\mu m$ であった。この後、物体を誘導加熱により熱処理した。

【 0 0 8 1 】

まず、出力 $26kW$ 及びスピード $1500mm/min$ を有する誘導ループにより、物体を予備加熱した。次いで、物体表面の温度を、出力 $26kW$ 及びスピード $1500mm/min$ を有する誘導により 850 まで上昇させた。その後、物体を水噴射により冷却した。

【 0 0 8 2 】

基材の表面を、約 $1mm$ の深さ及び増大したコーティングの硬さまで硬化させた。硬化後の基材のロックウェル硬さは $58HRC$ であり、コーティングのピッカースマイクロ硬さは約 $1800HV$ であった。

【 0 0 8 3 】

実施例 6

硬化可能な金属物体を、 $1\mu m$ のストライクニッケル層、 $3\mu m$ の $Ni-P$ 層及び $4\mu m$ の Cr 層で被覆した。コーティングの合計厚さは、約 $8\mu m$ であった。この後、物体を、1ステップの誘導加熱により熱処理した。

【 0 0 8 4 】

物体表面の温度を、出力 $60kW$ 及びスピード $1500mm/min$ を有する誘導により 850 まで上昇させた。その後、物体を水噴射により冷却した。

【 0 0 8 5 】

基材を硬化させ、コーティングの硬さは増大した。硬化後の基材のロックウェル硬さは $55HRC$ であり、コーティングのピッカースマイクロ硬さは約 $1600HV$ であった。

【 0 0 8 6 】

実施例 7

物体を、 $7\mu m$ の $Ni-P$ 層及び $5\mu m$ の Cr 層で被覆した。被覆物体を 700 で 30 分間加熱した。この後、ダイヤモンドライクカーボン (DLC) のトップ層を、薄膜堆積により、被覆物体の上に堆積させた。

【 0 0 8 7 】

コーティングは非常に硬質であった。被覆表面のピンオンディスク滑り摩耗は、 $0\mu m$ であった (試験条件 : 210 分、 $500g$ 負荷及び $300rpm$) 。被覆表面の摩擦係数は 0.24 であった。AASS腐食試験は、 $200h$ を超える値を与えた。

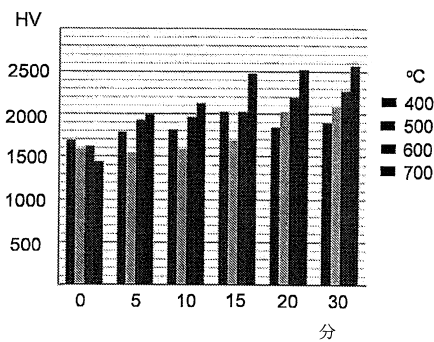
【 0 0 8 8 】

あるいはまた、トップ層を、Ni - P、Crコーティングの上に直接適用した。この場合において、熱処理は、薄膜堆積ステップの後に実施できた。

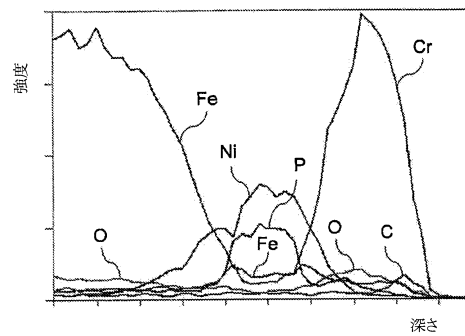
【0089】

技術の進歩と共に、本発明の基本理念を様々なやり方で実施されてよいことは、当業者にとって明らかである。従って本発明とその実施形態は、上記の実施例に限定されるのではなく、請求項の範囲内において異なり得る。

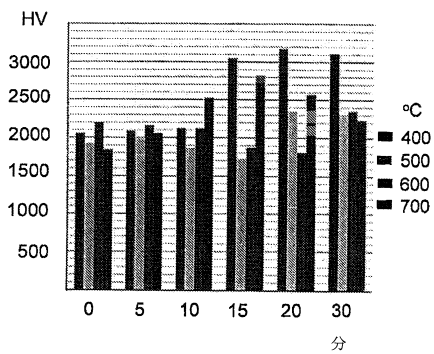
【図1】



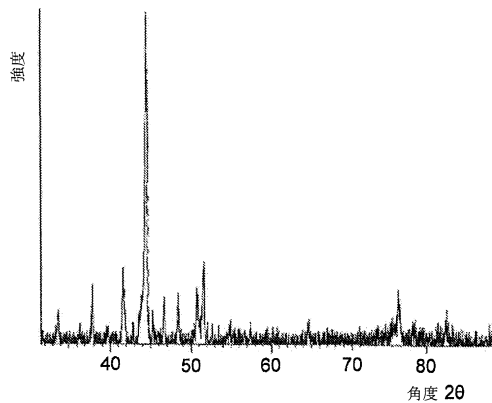
【図3】



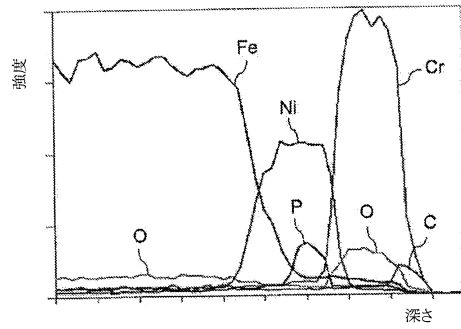
【図2】



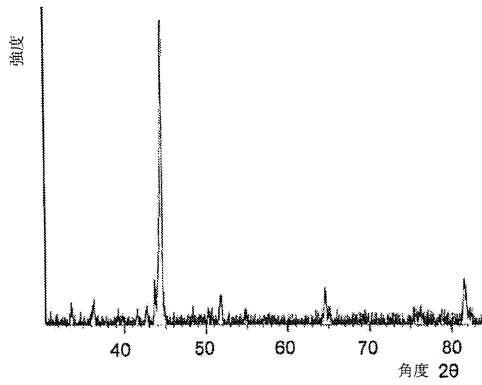
【図4】



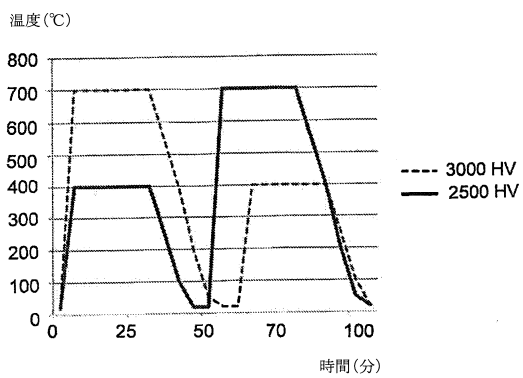
【図 5】



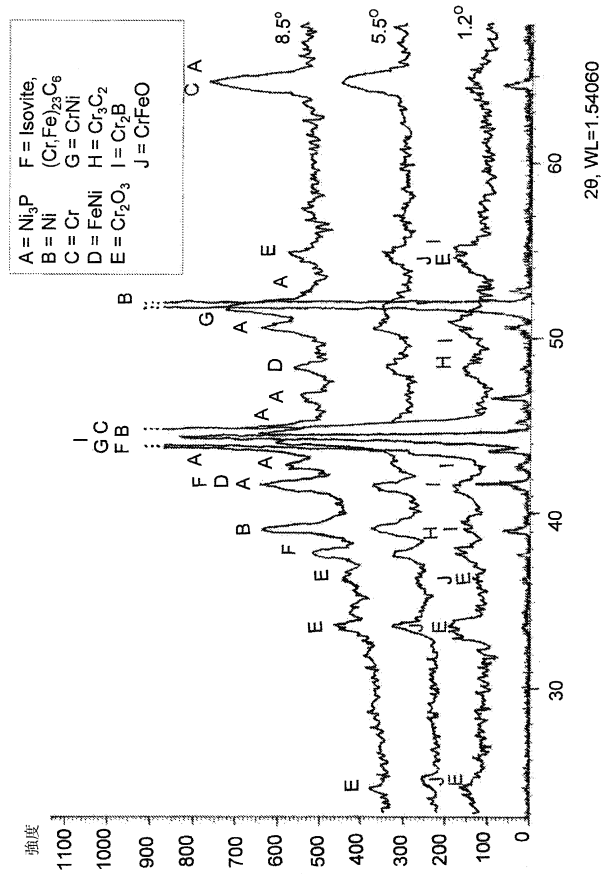
【図 6】



【図 8】



【図 7】



【図 9】

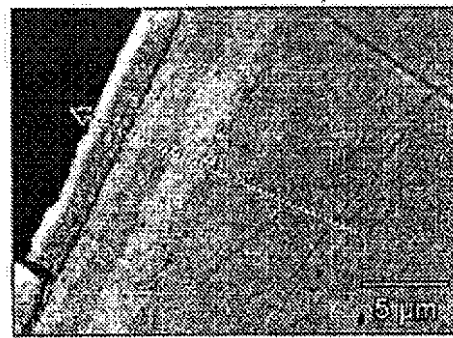
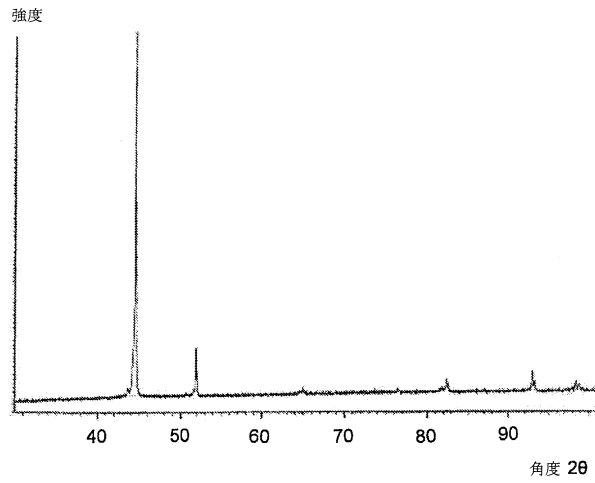
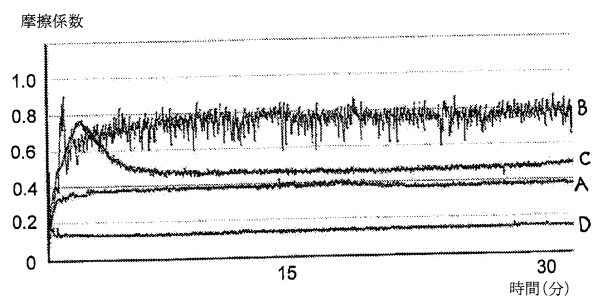


Fig. 9

【図 10】



【図 11】



フロントページの続き

(72)発明者 ライサ, ユッシ

フィンランド国, 7 0 8 4 0 クオピオ, ラコヴァルケアンカトゥ 1 1

審査官 祢屋 健太郎

- (56)参考文献 特開昭63-203792(JP, A)
特開昭60-013094(JP, A)
米国特許第05252360(US, A)
特開昭54-124831(JP, A)
特開平09-095793(JP, A)
特開2002-285375(JP, A)
特開平06-248472(JP, A)
実開平07-031854(JP, U)
米国特許第3164897(US, A)
米国特許第5252360(US, A)
特開昭60-196209(JP, A)
米国特許第4461680(US, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 2 5 D 5 / 1 4