



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2011141884/02, 24.03.2010

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
24.03.2010

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
24.03.2009 EP 09004162.5

(43) Дата публикации заявки: 27.04.2013 Бюл. № 23

(45) Опубликовано: 27.12.2014 Бюл. № 36

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: US 5 989 735 A, 23.11.1999; . RU 2074269 C1, 27.02.1997. JP 06-155479 A, 03.06.1994

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 24.10.2011

(86) Заявка РСТ:
EP 2010/001817 (24.03.2010)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2010/108659 (30.09.2010)

Адрес для переписки:

123242, Москва, Кудринская площадь, 1, а/я 35,
"Михайлюк, Сороколат и партнеры-патентные поверенные"

(72) Автор(ы):

**ВИЛЬБИЮР, Клаус (DE),
ГРАЙ, Майк (DE),
ПАТЦЕЛЬТ, Маттиас (DE)**

(73) Патентообладатель(и):

**МТВ МЕТАЛЛВЕРЕДЛУНГ ГмбХ унд Ко.
КГ (DE)**

(54) СЛОИСТАЯ СИСТЕМА С УЛУЧШЕННОЙ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТЬЮ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области защиты металлов от коррозии, в частности конструктивных элементов, которые подвергаются воздействию морской воды и/или гидравлических конструктивных элементов. Коррозионно-стойкое покрытие обладает коррозионной стойкостью, которая отвечает стандарту ASTM G48, метод А, и состоит из первого внутреннего слоя и осажденного на первый слой наружного второго слоя, при этом второй наружный слой представляет собой слой сплава металл-никель, где металл выбран из группы, состоящей из олова, меди, железа,

вольфрама и кобальта или из сплава указанных металлов, а первый внутренний слой представляет собой слой сплава бронзы или слой металла группы, состоящей из молибдена, ниобия, кобальта, ванадия, марганца, титана и магния или из сплава указанных металлов. Способ включает осаждение первого внутреннего слоя на поверхность подложки и осаждение второго наружного слоя на первый слой, причем в качестве второго наружного слоя осаждают слой сплава металл-никель, где металл выбран из группы, состоящей из олова, меди, железа, вольфрама и кобальта или из сплава указанных

металлов, и в качестве первого внутреннего слоя осаждают слой сплава бронзы или слой металла группы, состоящей из молибдена, ниобия, кобальта, ванадия, марганца, титана и магния

или из сплава указанных металлов. Технический результат: повышение механической стойкости и коррозионной стойкости покрытия. 3 н. и 2 з.п. ф-лы.

R U 2 5 3 6 8 5 2 C 2

R U 2 5 3 6 8 5 2 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C23C 28/02 (2006.01)
C23C 30/00 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2011141884/02, 24.03.2010**(24) Effective date for property rights:
24.03.2010

Priority:

(30) Convention priority:
24.03.2009 EP 09004162.5(43) Application published: **27.04.2013** Bull. № 23(45) Date of publication: **27.12.2014** Bull. № 36(85) Commencement of national phase: **24.10.2011**(86) PCT application:
EP 2010/001817 (24.03.2010)(87) PCT publication:
WO 2010/108659 (30.09.2010)

Mail address:

123242, Moskva, Kudrinskaja ploshchad', 1, a/ja 35,
"Mikhajljuk, Sorokolat i partnery-patentnye
poverennye"

(72) Inventor(s):

**WILBUER Klaus (DE),
GRAY Meik (DE),
PATZELT Matthias (DE)**

(73) Proprietor(s):

**MTV METALLVEREDLUNG GmbH & Co.
KG (DE)**

(54) **LAYERED SYSTEM WITH IMPROVED CORROSION RESISTANCE**

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy industry.

SUBSTANCE: invention relates to the field of protecting metals against corrosion, in particular structural elements that are exposed to sea water and/or hydraulic structural components. A corrosion-resistant coating has corrosion resistance that meets the standard ASTM G48, the method A, and consists of the first inner layer and the second outer layer deposited on the first layer, and the second outer layer is a layer of a metal-nickel alloy, where the metal is selected from the group consisting of tin, copper, iron, tungsten and cobalt or an alloy of these metals, and the first inner layer is a bronze alloy or a layer of a metal from the group consisting of molybdenum, niobium, cobalt, vanadium, manganese, titanium, and magnesium or an

alloy of these metals. The method comprises the deposition of the first inner layer on the surface of the substrate, and the deposition of the second outer layer on the first layer, and as the second outer layer a layer of a metal-nickel alloy is deposited, where the metal is selected from the group consisting of tin, copper, iron, tungsten and cobalt or an alloy of these metals, and as the first inner layer a layer of bronze alloy is deposited or a metal layer of the group consisting of molybdenum, niobium, cobalt, vanadium, manganese, titanium, magnesium or an alloy of these metals.

EFFECT: improved mechanical strength and corrosion resistance of the coating.

5 cl

Настоящее изобретение относится к слоистой системе для нанесения покрытия на поверхность подложки, которая обладает улучшенной коррозионной стойкостью.

Осаждение металлических слоев или слоев металлических сплавов на поверхности подложек известно в течение длительного времени. Подлежащие покрытию подложки могут при этом представлять собой как электропроводные металлические конструктивные элементы, так и неэлектропроводные подложки, как, например, пластмассовые конструктивные элементы. Осажденные металлические слои могут, с одной стороны, привести к функциональному изменению поверхности подложки, а с другой стороны, - к декоративному изменению. В то время как нанесение декоративного покрытия на поверхность подложки направлено, как правило, только на оптическое воздействие осажденных металлических слоев, в области функционального осаждения металлических слоев изменение механических и/или химических характеристик поверхности подложек. Так, например, можно изменить сопротивление истиранию, износостойкость, твердость поверхности или коррозионную стойкость поверхности подложки за счет осаждения соответствующих слоев. При этом, в принципе, известно как гальваническое осаждение слоев, так и автокаталитическое осаждение слоев.

Важную роль в области функционального нанесения покрытий играют хромовые покрытия, которые используют в качестве покрытия на металлические поверхности, чтобы таким образом улучшить металлические поверхности, в частности, в отношении их износостойкости и коррозионной стойкости. Так, например, известно гальваническое осаждение твердого хромового покрытия из соответствующих электролитов для хромирования на металлические поверхности, причем полученное при этом твердое хромовое покрытие имеет, как правило, более высокую твердость по сравнению с материалом, из которого изготовлена подлежащая покрытию подложка. Наряду с этим такие слои отличаются хорошей коррозионной стойкостью.

Твердые хромовые покрытия используются, например, в области изготовления конструктивных узлов для гидравлических частей, например, для гидравлических цилиндров, гидравлических поршней, печатных валов в области производства полиграфических машин, а также в области моторостроения, например, для нанесения покрытий на стержни клапанов.

К следующей области применения таких покрытий можно отнести стойкое к воздействию коррозии оборудование конструктивных элементов и компонентов установок в области изготовления морских конструктивных узлов, а также в области техники морского бурения. В данном случае постоянный контакт конструктивных элементов и компонентов установок с морской водой приводит к значительным коррозионным воздействиям, которые необходимо предотвращать. В данном случае применение твердых хромовых покрытий оказалось только условно пригодным для того, чтобы обеспечить достаточную защиту соответствующих конструктивных элементов и компонентов установок как в отношении требований к их механическим нагрузкам, так и в отношении их коррозионной стойкости.

Следующий недостаток известных из уровня техники твердых хромовых покрытий заключается в том, что они осаждаются, как правило, из содержащих хром (VI) электролитов. Однако существует подозрение, что хром (VI) обладает канцерогенным воздействием, и по этой причине необходимо избегать использования содержащих хром (VI) электролитов. В связи с этим, как известно из уровня техники, принимались различные попытки, чтобы при отказе от использования содержащих хром (VI) электролитов осаждались покрытия с сопоставимыми механическими и химическими характеристиками. Так, например, в европейском патенте EP 0672763 B1 описывается

способ нанесения покрытия на металлические поверхности, согласно которому на металлическую поверхность на первом этапе осаждают легированный слой никеля-фосфора, на который после этого наносится кремниевый слой в вакуумной камере при использовании ионного пучка.

5 Однако такой способ требует больших затрат, и в связи с необходимостью использования вакуумной камеры его можно использовать только для нанесения покрытий на относительно небольшие конструктивные элементы.

Поэтому задача настоящего изобретения заключается в создании слоистой системы, которая при исключении использования содержащих хром (VI) электролитов является
10 пригодной в качестве замены известных из уровня техники твердых хромовых покрытий, и, кроме того, такую систему можно осаждать на конструктивные элементы любого размера. Далее задача настоящего изобретения заключается в создании способа осаждения такой слоистой системы.

Поставленная задача касательно слоистой системы решается с помощью слоистой
15 системы для нанесения покрытий на поверхности подложек, которая состоит из первого внутреннего слоя и осажденного на первый слой наружного второго слоя, причем один слой представляет собой легированный слой из сплава металла-никеля с металлом группы, состоящей из олова, меди, железа, вольфрама и кобальта или из сплава, по
20 меньшей мере, одного из этих металлов, а второй слой представляет собой слой металла группы, состоящей из никеля, меди, олова, молибдена, ниобия, кобальта, хрома, ванадия, марганца, титана и магния или из сплава, по меньшей мере, одного из этих металлов.

Было установлено, что при использовании слоистой системы, состоящей из легированного слоя металла-никеля с металлом группы, состоящей из олова, меди,
25 железа, вольфрама и кобальта, или из сплава, по меньшей мере, одного из этих металлов, и слоя металла группы, состоящей из никеля, меди, олова, молибдена, ниобия, кобальта, хрома, ванадия, марганца, титана и магния или из сплава, по меньшей мере, одного из
30 этих металлов, можно получать покрытие, которое, с одной стороны, выполняет требования, которые предъявляются к твердому хромовому покрытию относительно его механической стойкости, и, с другой стороны, обладает высокой коррозионной
стойкостью. В качестве легированного слоя металла-никеля можно использовать, в
частности, легированный слой олова-никеля.

Для проверки коррозионной стойкости слоистой системы и, в частности, для
определения коррозионной стойкости под воздействием соленой воды подложки с
покрытием согласно настоящему изобретению испытывали в соответствии со
35 стандартом ASTM G48 в кислотных условиях в водном растворе, содержащем железо (III) хлорид. Слоистые системы согласно настоящему изобретению проявили при этих условиях высокую коррозионную стойкость в течение более 72 часов и, таким образом, выдержали требования указанного стандарта, и, следовательно, слоистые системы
согласно настоящему изобретению обладают стойкостью к воздействию морской воды,
40 то есть устойчивостью в морской воде.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения легированный слой
металла-никеля, в частности легированный слой олова-никеля, имеет толщину слоя,
по меньшей мере, 1 мкм, предпочтительно, по меньшей мере, 5 мкм, и, еще более
предпочтительно, по меньшей мере, 10 мкм. На основании проведенных исследований
45 было установлено, что для того чтобы обеспечить коррозионную стойкость в соответствии со стандартом ASTM G48 достаточно толщины слоя 3 мкм. Таким образом, особое преимущество слоистой системы согласно настоящему изобретению заключается в том, что великолепную коррозионную стойкость можно обеспечить при сравнительно

малой толщине слоя. Хотя в соответствии со стандартом ASTM G48 коррозионную стойкость к воздействию морской воды можно обеспечить только при толщине слоя 3 мкм, толщина слоя слоистых систем согласно настоящему изобретению может быть большей, чтобы, при необходимости, обеспечивать стойкость и к другим, например к механическим, воздействиям. Так, например, толщина слоя может составлять также 20 мкм, 30 мкм, 40 мкм или более в зависимости от случая применения.

Предпочтительная слоистая систем согласно настоящему изобретению представляет собой слоистую систему, в которой слой металла группы, состоящей из никеля, меди, олова, молибдена, ниобия, кобальта, хрома, ванадия, марганца, титана и магния или из сплава, по меньшей мере, одного из этих металлов, осаждается в качестве первого слоя на поверхность подложки, на которую после этого осаждают легированный слой металла-никеля с металлом группы, состоящей из олова, меди, железа, вольфрама и кобальта или из сплава, по меньшей мере, одного из этих металлов. Предпочтительно в качестве легированного слоя металла-никеля можно использовать легированный слой олова-никеля.

Без привязки к этой теории изобретатели в настоящее время исходили из того, что происходит электрохимическая стабилизация металлов, которые образуются в отдельных покрытиях слоистой системы согласно настоящему изобретению, в результате чего в значительной мере улучшается свободный потенциал коррозии на поверхности. Это предположение подтверждает то, что исследования коррозии показали, что соответствующие отдельные слои четко проявляют меньшую коррозионную стойкость по сравнению со всей слоистой системой. В предпочтительном варианте исполнения осажденный в качестве второго наружного слоя слой олова-никеля обладает желательной толщиной, то есть он герметично закрыт. Однако это может привести к образованию макротрещин, а это, в свою очередь, может привести к прямой диффузии коррозионных сред в слой и, тем самым, к контакту коррозионных сред с первым внутренним слоем. Однако это не оказывает никакого влияния на коррозионную стойкость слоистой системы, что подтверждает предположение о взаимной электрохимической стабилизации слоев.

В следующем предпочтительном варианте осуществления слоистой системы согласно настоящему изобретению первый внутренний слой представляет собой легированный слой бронзы или легированный слой никеля-фосфора.

В отношении способа задача изобретения решается с помощью способа нанесения покрытия на поверхность подложки, в частности на поверхность металлической подложки, что включает, по меньшей мере, следующие этапы способа:

- осаждение первого внутреннего слоя на поверхность подложки;
- осаждение второго наружного слоя,

причем в качестве одного слоя осаждают легированный слой металла-никеля с металлом группы, состоящей из олова, меди, железа, вольфрама и кобальта или из сплава, по меньшей мере, одного из этих металлов, и в качестве другого слоя осаждают слой металла группы, состоящей из никеля, меди, олова, молибдена, ниобия, кобальта, хрома, ванадия, марганца, титана и магния или из сплава, по меньшей мере, одного из этих металлов.

В предпочтительном варианте осуществления способа согласно настоящему изобретению осаждают в качестве первого слоя металла группы, состоящей из никеля, меди, олова, молибдена, ниобия, кобальта, хрома, ванадия, марганца, титана и магния или из сплава, по меньшей мере, одного из этих металлов, и в качестве второго слоя осаждают легированный слой металла-никеля с металлом группы, состоящей из олова,

меди, железа, вольфрама и кобальта или из сплава, по меньшей мере, одного из этих металлов. Предпочтительно в качестве легированного слоя сплава металла-никеля используют легированный слой олова-никеля.

5 В особо предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения осаждают легированный слой металла-никеля с толщиной слоя, по меньшей мере, 1 мкм, предпочтительно, 3 мкм, причем можно устанавливать также и большую толщину слоев, например, 10 мкм, 20 мкм или 30 мкм.

В качестве первого слоя можно осаждать, например, слой бронзы или легированный слой никеля-фосфора.

10 Осаждение отдельных слоев слоистой системы можно производить в зависимости от вида слоя общепринятым в уровне техники безтоковым или гальваническим способом. Так, например, при осаждении бронзового слоя в качестве первого внутреннего слоя предпочтение отдают электролитическому осаждению при прикладывании между
15 поверхностью подложки и электродом противоположной полярности соответствующего напряжения осаждения и при использовании общепринятого бронзового электролита (водный или содержащий медь и олово электролит), в то время как осаждение, например, легированного слоя никеля-фосфора производится предпочтительно
20 автокаталитическим способом при использовании соответствующего восстановителя, например электролита, содержащего гипофосфит натрия, однако, осаждение может производиться также электролитическим способом.

Осаждение легированного слоя металла-никеля согласно настоящему изобретению может производиться также гальваническим способом при прикладывании между
25 поверхностью подложки и электродом противоположной полярности соответствующего напряжения осаждения или автокаталитическим путем при использовании пригодного восстановителя.

Осажденные согласно настоящему изобретению слоистые системы пригодны, в частности, для нанесения покрытий на конструктивные элементы в области гидравлических узлов, например, на цилиндры под давлением и нагнетательные поршни, для нанесения покрытий на печатные валы в области узлов полиграфических машин,
30 а также для нанесения покрытий на конструктивные элементы и компоненты установок на элементы морских конструкций, в частности, в области судостроения, а также в области морского бурения для добычи природного газа и нефти, а также и в области моторостроения.

35 Формула изобретения

1. Коррозионно-стойкое покрытие, обладающее коррозионной стойкостью, которая отвечает стандарту ASTM G48, метод А, состоящее из первого внутреннего слоя и осажденного на первый слой наружного второго слоя, отличающееся тем, что второй
40 наружный слой представляет собой слой сплава металл-никель, где металл выбран из группы, состоящей из олова, меди, железа, вольфрама и кобальта или из сплава указанных металлов, а первый внутренний слой представляет собой слой сплава бронзы или слой металла группы, состоящей из молибдена, ниобия, кобальта, ванадия, марганца, титана и магния или из сплава указанных металлов.

2. Покрытие по п.1, отличающееся тем, что слой сплава металл-никель имеет толщину,
45 по меньшей мере, 1 мкм.

3. Способ нанесения коррозионно-стойкого покрытия, обладающего коррозионной стойкостью, которая отвечает стандарту ASTM G48, метод А, на поверхность металлической подложки, отличающийся тем, что он включает, по меньшей мере,

следующие этапы:

- осаждение первого внутреннего слоя на поверхность подложки,
- осаждение второго наружного слоя на первый слой,

5 причем в качестве второго наружного слоя осаждают слой сплава металл-никель, где металл выбран из группы, состоящей из олова, меди, железа, вольфрама и кобальта или из сплава указанных металлов, и в качестве первого внутреннего слоя осаждают слой сплава бронзы или слой металла группы, состоящей из молибдена, ниобия, кобальта, ванадия, марганца, титана и магния или из сплава указанных металлов.

10 4. Способ по п.3, отличающийся тем, что осаждают слой сплава металл-никель толщиной, по меньшей мере, 1 мкм.

5. Применение коррозионно-стойкого покрытия по одному из пп.1, 2 в качестве покрытия конструктивных элементов, которые подвергаются воздействию морской воды и/или гидравлических конструктивных элементов.

15

20

25

30

35

40

45