

(19)



Евразийское  
патентное  
ведомство

(11) 035042

(13) B1

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента

2020.04.21

(21) Номер заявки

201890499

(22) Дата подачи заявки

2016.09.08

(51) Int. Cl. C25D 3/06 (2006.01)

C25D 3/12 (2006.01)

C25D 3/20 (2006.01)

C25D 5/50 (2006.01)

C25D 5/10 (2006.01)

C23C 28/02 (2006.01)

C23C 28/00 (2006.01)

### (54) ПОКРЫТИЕ НА ОСНОВЕ ХРОМА, СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ХРОМА И ОБЪЕКТ С ПОКРЫТИЕМ

(31) PCT/FI2015/050587

(32) 2015.09.09

(33) FI

(43) 2018.08.31

(86) PCT/FI2016/050625

(87) WO 2017/042438 2017.03.16

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

(72) Изобретатель:

Райся Юсси (FI)

(74) Представитель:

Поликарпов А.В., Соколова М.В.,  
Путинцев А.И., Черкас Д.А., Игнатьев  
А.В. (RU)

(56) GB-A-1482747

M. El-Sharif et al. "Effect of heat treatment on microstructure of Cr-Ni-Fe coatings prepared by electrodeposition" in publication Materials Science Forum, Trans Tech Publications, Switzerland, 1994, Vols. 163-165, p. 633-638, page 634; page 637; tables I and II on page 634

Qijun Zhong et al. "The electrodeposition of Ni-Fe-Cr alloy coatings on mild steel surfaces and evaluation of corrosion resistance", Advanced Materials Research, Trans Tech Publications, Switzerland, 2013, Vols. 785, 786, p. 948-952 the whole document, especially abstract and page 949

Ziangzhu He et al. "Effect of Ni<sup>2+</sup> on Chromium electrodeposition in Cr(III) Plating Bath", Advanced Materials Research, Trans Tech Publications, Switzerland, 2011, Vols. 150, 151, p. 1555-1559 abstract

WO-A1-2015107255

(57) Изобретение относится к покрытию на основе хрома, содержащему хром (Cr), углерод (C) и железо (Fe), причем Cr электролитически осажден из ванны, содержащей трехвалентный Cr. Покрытие отличается тем, что дополнительно содержит никель (Ni), электролитически осажденный из содержащей Cr ванны, включающей по меньшей мере 20 мг·л<sup>-1</sup> катионов Ni, C, по меньшей мере, частично находится в форме по меньшей мере одного карбидного соединения хрома, покрытие было подвергнуто тепловой обработке при температуре 400-1200°C, или при температуре 400-650°C, или при температуре 650-820°C, или при температуре 820-1200°C, а твердость покрытия, измеренная согласно стандарту SFS-EN ISO 4516, составляет по меньшей мере 1500 HV по шкале микротвердости по Виккерсу. Изобретение также относится к способу получения покрытия и к объекту с покрытием.

B1

035042

035042 B1

### Область техники

Изобретение относится к покрытию на основе хрома и способу получения покрытия на основе хрома. Изобретение также относится к объекту, покрытому покрытием на основе хрома.

### Уровень техники

Хромовое покрытие широко используют в качестве поверхностного покрытия для различных изделий из-за его высокой твердости, привлекательного внешнего вида и превосходной стойкости к износу и коррозии. Традиционно осаждение Cr выполняют электролитическим осаждением из электролитической ванны, содержащей ионы шестивалентного Cr. Способ по своей природе является сильно токсичным. Множество усилий было предпринято для разработки альтернативных покрытий и способов нанесения покрытия для того, чтобы заменить шестивалентный Cr в электролитическом осаждении. Среди этих альтернативных способов электролитическое осаждение трехвалентного Cr кажется привлекательным из-за низкой стоимости, удобства производства благодаря использованию экологичных и нетоксичных химикатов и возможности получения блестящего слоя осажденного хрома. Однако все еще трудно достичь способа промышленного масштаба, дающего твердое и стойкое к коррозии покрытие осажденного Cr с применением водного раствора трехвалентного хрома.

Множество способов нанесения хромового покрытия, известных из предшествующего уровня техники, не способны к получению покрытий со значением микротвердости по Виккерсу, составляющим 1500 HV или более при измерении согласно стандарту SFS-EN ISO 4516. Другими недостатками известных покрытий на основе хрома являются их недостаточные стойкости к износу и коррозии. Хромовое покрытие само по себе является очень хрупким. Число трещин и микротрещин в хромовом покрытии возрастает вместе с толщиной покрытия, ухудшая таким образом стойкость покрытия к коррозии.

В качестве альтернативы твердому хрупкому также было предложено осаждение никеля либо путем нанесения покрытия методом химического восстановления, либо путем нанесения покрытия электролитическим методом. Недостатки никелевого покрытия включают недостаточные твердость, коэффициент трения и износостойкость. Никелевое и хромовое покрытия не являются взаимозаменяемыми покрытиями. Они обладают индивидуальными свойствами покрытия, и поэтому каждое из них имеет свои отдельные области применения.

Частичные решения данной проблемы были предложены в патентных документах WO 2015/107256 A1, WO 2015/107255 A1, WO 2014/111624 A1 и WO 2014/111616 A1, в которых описаны содержащие хром покрытия.

Дополнительно в документе Huang et al., 2009 (Hardness variation and corrosion behavior of as-plated and annealed Cr-Ni alloy deposits electroplated in a trivalent chromium-based bath, Surface & Coatings Technology 203: 3686) описан способ получения покрытия на основе сплава хрома и никеля. Покрытие обладает плохой стойкостью к коррозии, если его подвергают тепловой обработке при температуре выше 350°C. Поэтому рекомендуют двухстадийный способ последовательного электролитического осаждения.

В Huang et al., 2014 (Microstructure analysis of a Cr-Ni multilayer pulse-electroplated in a bath containing trivalent chromium and divalent nickel ions, Surface & Coatings Technology 255: 153), с другой стороны, успешно получили Cr-Ni мультислой, содержащий чередующиеся наноразмерные подслои, богатые аморфным Cr и богатые кристаллическим Ni, путем электролитического осаждения импульсным током в ванне для нанесения электролитического покрытия, содержащей ионы Cr<sup>3+</sup> и Ni<sup>2+</sup>. В Huang et al., 2009 и Huang et al., 2014 концентрация никеля в электролитической ванне составляла 0,2 и 0,4 М соответственно.

### Цель изобретения

Целью изобретения является предоставление нового типа покрытия на основе хрома и способа получения покрытия на основе хрома.

### Краткое описание изобретения

Покрытие на основе хрома по настоящему изобретению отличается тем, что представлено в п.1 формулы изобретения.

Способ получения покрытия на основе хрома по настоящему изобретению отличается тем, что представлено в п.11 формулы изобретения.

Объект с покрытием по настоящему изобретению отличается тем, что представлено в п.24 формулы изобретения.

### Краткое описание чертежей

Прилагаемые чертежи, которые включены для предоставления дополнительного понимания изобретения и составляют часть данного технического описания, иллюстрируют воплощения изобретения и совместно с описанием помогают объяснить принципы изобретения. На чертежах

фиг. 1 представляет собой схему технологического процесса одного воплощения способа по настоящему изобретению;

фиг. 2 представляет собой схематическое представление одного воплощения покрытия по настоящему изобретению.

### Подробное описание изобретения

В одном аспекте описано покрытие на основе хрома, содержащее хром (Cr), углерод (C) и железо

(Fe), причем Cr электролитически осажден из ванны, содержащей трехвалентный Cr. Покрытие отличается тем, что покрытие дополнительно содержит никель (Ni), электролитически осажденный из содержащей Cr ванны, включающей по меньшей мере 20 мг·л<sup>-1</sup> катионов Ni. С по меньшей мере частично находится в форме по меньшей мере одного карбидного соединения хрома, покрытие было подвергнуто тепловой обработке при температуре 400-1200°C, или при температуре 400-650°C, или при температуре 650-820°C, или при температуре 820-1200°C, а твердость покрытия, измеренная согласно стандарту SFS-EN ISO 4516, составляет по меньшей мере 1500 HV по шкале микротвердости по Виккерсу. Данный стандарт основан на испытании микровдавливанием в неорганические покрытия, включая металлические покрытия. Температура тепловой обработки может составлять, например, 650-1200°C. Альтернативно, температура тепловой обработки может составлять 700-800°C. Температура тепловой обработки может составлять 650-820°C. Также можно выполнять тепловую обработку при температуре 830-900°C. Таким образом, существуют различные альтернативы в пределах температурного интервала 400-1200°C. В некоторых случаях можно использовать температуру 400-650°C. Альтернативно, можно использовать температуру 650-800°C. Также можно использовать температуру 800-1200°C.

Под тепловой обработкой в данном документе понимают, если не указано другое, обработку, при которой температура покрытия достигает заданной температуры по меньшей мере через минуту. Покрытие по настоящему изобретению обычно содержит 90-95 мас.% Cr. Содержание Fe в покрытии обычно составляет 5-8 мас.%. Содержание Ni обычно составляет 0,5-3 мас.%. Анализ состава покрытия можно провести с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектрометрии (ЭДРС). Покрытие дополнительно содержит C, однако количество C нельзя измерить с помощью метода ЭДРС. Углерод присутствует в виде по меньшей мере одного карбида. В силу способа изготовления покрытие обычно содержит дополнительные элементы помимо Cr, Ni, Fe и C. Например, могут присутствовать медь (Cu) и цинк (Zn). Они могут существовать в виде чистых элементов или в различных соединениях или смесях с Cr, Ni, Fe и C или друг с другом.

В данном описании, если не указано другое, электролитическое осаждение, нанесение покрытия электролитическим методом и гальванистерию необходимо понимать как синонимы. Под осаждением слоя на объект в данном документе понимают осаждение слоя непосредственно на объект, на который требуется нанести покрытие, или на предшествующий слой, который был осажден на объект. В настоящем изобретении Cr осаждают посредством электролитического осаждения из ванны, содержащей трехвалентный Cr. В этой связи формулировку "электролитическое осаждение из ванны, содержащей трехвалентный хром" используют для того, чтобы определить стадию способа, на которой слой на основе хрома осаждают из электролитической ванны, в которой хром присутствует в основном только в трехвалентной форме.

Источником Ni для данного покрытия является содержащая Cr ванна. Данная ванна содержит по меньшей мере 20 мг·л<sup>-1</sup> катионов Ni. Катионы могут быть катионами Ni<sup>2+</sup> или катионами Ni<sup>4+</sup>. Возможно, что как катионы Ni<sup>2+</sup>, так и катионы Ni<sup>4+</sup> являются источником Ni в покрытии. В одном воплощении содержащая Cr ванна содержит от 20 до 150 мг·л<sup>-1</sup> катионов Ni. В одном воплощении содержащая Cr ванна содержит от 20 до 80 мг·л<sup>-1</sup> катионов Ni. Дополнительно, возможно, что ванна содержит по меньшей мере 50 мг·л<sup>-1</sup> катионов Ni. Например, ванна может содержать от 50 до 100 мг·л<sup>-1</sup> катионов Ni.

Толщина содержащего Cr слоя (слоев) может меняться в широких пределах в зависимости от области применения. Для применений в декоративных покрытиях требуется более тонкий слой по сравнению с применениеми в стойких к коррозии или износу покрытиях. Толщина покрытия зависит от количества и толщины слоев, которые оно содержит. Толщина покрытия может меняться от 0,05 до 200 мкм. Толщина покрытия может составлять, например, 0,5-100 мкм. Альтернативно, толщина покрытия может составлять 0,3-5 мкм.

Толщина и состав, как покрытия, так и возможно составляющих его слоев, вместе определяют свойства покрытия. Обычно покрытия по настоящему изобретению являются твердыми. Их можно использовать для замены обычных твердых хромовых покрытий.

В одном воплощении твердость покрытия составляет по меньшей мере 1500 HV<sub>0,05</sub>. Можно предусмотреть воплощения, в которых твердость покрытия составляет по меньшей мере 2000 HV.

В одном воплощении по меньшей мере одно карбидное соединение хрома включает Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> или Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> или их сочетание. Термин "карбид хрома" в данном документе необходимо понимать как включающий все химические составы карбидных соединений хрома, такие как Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> или Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>. Количество и соотношение различных карбидных соединений хрома может меняться. Карбиды хрома преимущественно повышают твердость покрытия.

В одном воплощении по меньшей мере некоторые количества Ni и Cr растворены друг в друге. Ni и Cr являются растворимыми друг в друге в различных концентрациях. Другими словами, эти металлы могут быть полностью растворены друг в друге. Альтернативно, эти металлы могут быть только частично растворены друг в друге. Взаимное растворение может происходить в течение тепловой обработки покрытия по настоящему изобретению. Когда эти два металла, по меньшей мере, частично растворены друг в друге, Ni не обязательно обнаруживается при измерении спектра рентгеновской дифракции.

Возможно, что покрытие содержит один или более оксидов хрома. Не ограничивая настоящее изобретение какой-либо конкретной теорией, оксид(ы) хрома может(могут) образоваться в течение тепловой обработки. Примерами оксидов хрома, которые могут присутствовать в покрытии, являются  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{CrO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  или их сочетания.

Также возможно, что покрытие содержит нитрид хрома ( $\text{CrN}$ ). Не ограничивая настоящее изобретение какой-либо конкретной теорией, нитрид хрома может образоваться в течение тепловой обработки.

Как оксид(ы) хрома, так и нитрид хрома могут влиять на свойства покрытия по настоящему изобретению.

Абразивный износ покрытия можно измерить, например, путем испытания Табера на абразивный износ. Результат выражают в виде показателя Табера, в котором меньшее значение указывает на более высокую стойкость к абразивному износу. Типичные значения для твердых хромовых покрытий составляют от 2 до 5, когда испытание выполняют согласно стандарту ISO 9352. Испытание выполняли с помощью TABER 5135 Abraser, тип колеса был CS 10, скорость вращения 72 об/мин, нагрузка 1000 г, а полное число циклов 6000. Износ определяли путем измерения начальной массы объекта, промежуточных масс после каждого 1000 циклов и конечной массы объекта после окончания испытания. Покрытие по настоящему изобретению обладает превосходной стойкостью к абразивному износу, выраженной показателем Табера, составляющим 2 и менее, при таких же условиях испытания. В одном воплощении показатель Табера для покрытия, измеренный с помощью испытания Табера на абразивный износ согласно ISO 9352, составляет менее 2 или менее 1.

В одном воплощении покрытие образует по меньшей мере два слоя с различными элементными составами. Другими словами, покрытие по настоящему изобретению можно использовать в сочетании с другими слоями покрытия. Другие слои покрытия могут содержать различные материалы, которые можно выбрать из металлов и их сплавов или из других веществ, используемых для покрытий. Под слоем в данном документе понимают сегмент покрытия, который, по существу, параллелен поверхности покрытия и различим на электронной микрофотографии (такой как просвечивающей электронной микрофотографии, ПЭМ, или сканирующей электронной микрофотографии, СЭМ), оптической микрофотографии или посредством энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС). Видимость слоев можно улучшить путем использования таких методов, как травление или ионное травление в течение исследования поперечного сечения анализируемого покрытия. Границы между слоями не обязательно четко определены. Наоборот, в течение тепловой обработки границы слоев до некоторой степени смешиваются. Не ограничивая настоящее изобретение какой-либо конкретной теорией, в течение тепловой обработки может в некоторой степени происходить миграция или диффузия компонентов слоев. Степень, до которой компоненты могут мигрировать или диффундировать, зависит, например, от продолжительности и интенсивности тепловой обработки и от компонентов слоев.

В одном воплощении между основой и покрытием на основе хрома присутствует смешанный слой, причем указанный смешанный слой содержит как материал основы, так и компоненты покрытия, и получен посредством тепловой обработки основы с нанесенным покрытием.

Под смешанным слоем в данном документе понимают слой, который имеет некоторые общие свойства с соседними слоями, однако остается отличимым от них. Смешанный слой может располагаться между основой и покрытием на основе хрома. В случаях, когда покрытие содержит более одного слоя, смешанный слой может дополнительно или альтернативно располагаться между двумя слоями покрытия. Если покрытие по настоящему изобретению содержит промежуточный слой, то смешанный слой может дополнительно или альтернативно располагаться между промежуточным слоем и слоем покрытия.

Если покрытие образует по меньшей мере два слоя с различными элементными составами, то смешанный слой может присутствовать между любыми двумя слоями с различными элементными составами.

Смешанный слой может представлять собой многофазный слой. Например, смешанный слой, который является многофазным слоем, может содержать Ni-Сr и покрытие на основе Cr по настоящему изобретению. Многофазный слой может содержать Fe-Сr и покрытие на основе Cr по настоящему изобретению. Многофазный слой может содержать X-Сr и покрытие на основе Cr по настоящему изобретению. Здесь X обозначает любой элемент или соединение, с которым может быть смешано покрытие на основе Cr по настоящему изобретению.

Под фазой в данном документе понимают область, в которой физические свойства вещества являются постоянными. Один слой может содержать одну фазу или он может содержать более одной фазы, каждая из которых может быть образована из одного или более элемента, вещества или соединения. Слой может содержать более одного элемента, вещества или соединения, в этом случае каждое из них может независимо содержать одну или более фаз. В каждом случае, в котором в слое существуют две или более фаз, представляющих один или более элементов, веществ или соединений, слой называют многофазным слоем.

Когда покрытие по настоящему изобретению содержит более одного слоя, между двумя слоями покрытия может присутствовать промежуточный слой. Например, промежуточный слой может содержать медь или медный сплав. Например, промежуточный слой может содержать молибден или молибденовый

сплав. Промежуточный слой может содержать неорганическое неметаллическое твердое вещество, выбранное из группы, включающей оксиды металлов, карбиды металлов, бориды металлов, нитриды металлов, силициды металлов и их смеси.

Дополнительно можно усилить сцепление между двумя соседними слоями. Например, между двумя слоями может быть расположен тонкий первичный слой (strike layer). Тонкий первичный слой является одной возможной альтернативой промежуточному слою. Тонкий первичный слой может содержать сульфамат никеля, блестящий никель, такой как никель Уоттса (Watts nickel) или никель Вудса (Woods nickel), титан или любой другой подходящий материал. Структуру поверхности слоя, который первым наносят на основу, можно модифицировать посредством, например, травления. Поверхность первого слоя можно обработать сильной кислотой, предпочтительно соляной кислотой концентрацией 30 мас.%, перед осаждением тонкого первичного слоя.

В одном воплощении покрытие наносят непосредственно на основу. Под основой в данном документе понимают любую поверхность, на которую наносят покрытие по настоящему изобретению. В общем, покрытие по настоящему изобретению можно использовать на различных основах. Поэтому во многих применениях отсутствует необходимость в обеспечении нижележащего слоя или тонкого первичного слоя на основе перед нанесением покрытия. Основа может быть изготовлена из металла или металлического сплава. Например, основа может представлять собой сталь, медь или никель. Основа может быть изготовлена из керамического материала. Основа не обязательно должна представлять собой однородный материал. Другими словами, основа может являться гетерогенным материалом. Основа может быть слоистой. Например, основа может представлять собой стальной объект, покрытый слоем сплава никеля и фосфора (Ni-P). Толщина слоя Ni-P может составлять, например, 1-5 мкм. Основу, покрытую слоем Ni-P, можно предварительно обработать в печи (при температуре 300-500°C) для усиления диффузии Ni-P и его смешивания с материалом основы. Такую основу можно затем подвергнуть тепловой обработке при более высокой температуре, например 500, 600 или 850°C. В одном воплощении покрытие на основе хрома наносят на слой Ni-P.

Основа может содержать тонкий первичный слой Ni под покрытием по настоящему изобретению.

В одном воплощении покрытие дополнительно содержит верхний слой. Для получения верхнего слоя можно использовать осаждение тонких пленок, такое как физическое осаждение из паровой фазы (ФОПФ), химическое осаждение из паровой фазы (ХОПФ) или осаждение атомных слоев (OAC). Под верхним слоем в данном документе понимают слой, расположенный на внешней поверхности объекта с покрытием. Обеспечение верхнего слоя на объекте с покрытием можно использовать для корректировки цвета объекта с покрытием или для изменения фрикционных и/или износостойких свойств объекта с покрытием. Верхний слой может содержать металл, металлический сплав, керамику или алмазоподобный углерод.

В одном аспекте описан способ получения покрытия на основе хрома по настоящему изобретению на объекте путем электролитического осаждения из ванны, содержащей трехвалентный Cr. Способ отличается тем, что он включает стадии:

а) осаждения на объект слоя Cr из ванны, содержащей трехвалентный Cr, при этом ванна содержит по меньшей мере один источник трехвалентного Cr, по меньшей мере 20 мг·л<sup>-1</sup> катионов Ni, по меньшей мере один источник C и по меньшей мере один источник Fe, так что Ni, C и Fe вводят в состав слоя Cr, и

б) проведения по меньшей мере одной тепловой обработки объекта с нанесенным покрытием при температуре 400-1200°C, или при температуре 400-650°C, или при температуре 650-820°C, или при температуре 820-1200°C для модификации механических и физических свойств покрытия. Температура тепловой обработки может составлять, например, 650-1200°C. Альтернативно, температура тепловой обработки может составлять 700-800°C. Температура тепловой обработки может составлять 650-800°C. Также можно выполнять тепловую обработку при температуре 830-900°C. Таким образом, существуют различные альтернативы в пределах температурного интервала 400-1200°C. В некоторых случаях можно использовать температуру 400-650°C. Альтернативно, можно использовать температуру 650-800°C. Также можно использовать температуру 800-1200°C.

На стадии (а) способа слой Cr осаждают на объект, на который требуется нанести покрытие. В течение осаждения Cr, из ванны совместно осаждаются Ni и Fe. Осажденный слой также включает C. Стадию электролитического осаждения Cr можно выполнять, используя любую имеющуюся в продаже ванну, содержащую Cr(III). Одним примером раствора электролита, который был использован на стадии нанесения покрытия из трехвалентного хрома, является раствор, поставляемый Atotech Deutschland GmbH под торговым наименованием Trichrome Plus®. В одном воплощении по меньшей мере одним источником Ni является NiCl<sub>2</sub> или металлический Ni. Концентрация катионов Ni в содержащей Cr ванне может составлять, например, от 20 до 150 мг·л<sup>-1</sup>. Концентрация катионов Ni в содержащей Cr ванне может составлять, например, от 20 до 80 мг·л<sup>-1</sup>. Дополнительно, возможно, что концентрация катионов Ni в содержащей Cr ванне может составлять по меньшей мере 50 мг·л<sup>-1</sup>. Например, ванна может содержать от 50 до 100 мг·л<sup>-1</sup> катионов Ni.

Определение концентрации Ni в ванне выполняют способами, известными в уровне техники. На-

пример, можно использовать атомную абсорбционную спектроскопию (ААС). В данных способах для выполнения анализа требуется сильное разбавление раствора из ванны. Обычно используют фактор разбавления 25. Поэтому значения измерений имеют тенденцию к неточностям в интервале нескольких  $\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$ .

Плотность тока в течение электролитического осаждения может влиять на точный состав покрытия, так как относительные эффективности нанесения покрытия для различных ионов изменяются в зависимости от плотности тока.

В одном воплощении плотность тока в течение нанесения покрытия составляет  $10\text{--}50 \text{ А}\cdot\text{дм}^{-2}$  или  $15 \text{ А}\cdot\text{дм}^{-2}$ . Таким образом, можно использовать плотность тока  $15 \text{ А}\cdot\text{дм}^{-2}$ . Также подходящими являются такие плотности тока, как 20 или  $40 \text{ А}\cdot\text{дм}^{-2}$ .

На стадии (b) способа объект с нанесенным покрытием подвергают тепловой обработке для модификации механических и физических свойств покрытия.

Дополнительно в зависимости от материала объекта, на который нанесено покрытие (то есть материала основы), также можно модифицировать свойства самого объекта. Например, если объект, на который нанесено покрытие, представляет собой сталь, и тепловую обработку выполняют при подходящей температуре, на стадии (b) можно закалить сталь. Такую тепловую обработку можно выполнять при температуре, например,  $700$  или  $800^\circ\text{C}$ .

Закалка является металлургическим процессом, используемым для увеличения твердости металла. В качестве примера сталь можно закалить путем охлаждения от температуры выше критического интервала со скоростью, которая препятствует образованию феррита и перлита и приводит к образованию мартенсита (быстрое охлаждение). Закалка может включать охлаждение в воде, масле или на воздухе в соответствии с составом и размером изделия и способностью стали к закалке. В случае, когда закалку металлического объекта выполняют в связи с тепловой обработкой объекта с покрытием, можно затем подвергнуть объект отжигу или отпуску при второй тепловой обработке, которую выполняют после закалки. Также можно подвергнуть уже закаленный металлический объект дополнительной закалке в течение тепловой обработки объекта с покрытием, даже если металлический объект первоначально был закален перед нанесением покрытия.

Способ может включать дополнительные тепловые обработки, в особенности направленные на модификацию механических и физических свойств объекта с покрытием.

Например, на стадии (b) можно образовать кристаллические формы компонентов покрытия. В зависимости от продолжительности и температуры тепловой обработки, также возможно, что происходит диффузия между покрытием и основой. Это может привести к образованию смешанных слоев. Однако диффузия может быть настолько ограниченной, что смешанный слой не образуется. После тепловой обработки (тепловых обработок) граница между двумя слоями или между покрытием и основой обычно не является четкой, но диффузия могла происходить в некоторой степени.

Способ по настоящему изобретению может включать более одной тепловой обработки. Способ может включать, например, две тепловые обработки. Способ может включать, например, три тепловые обработки. Способ может включать более трех тепловых обработок. Тепловые обработки не обязательно являются одинаковыми. Продолжительность тепловой обработки может составлять от 5 до 60 мин, например 15-60 мин. Объект с покрытием можно охладить после по меньшей мере одной тепловой обработки. Для охлаждения можно использовать воду или воздух.

Тепловую обработку можно выполнять, например, в обычной газовой печи в атмосфере окружающего газа или в атмосфере защитного газа. В одном воплощении стадию (b) выполняют в атмосфере окружающего газа. Продолжительность такой тепловой обработки может составлять, например, 30 мин.

Тепловую обработку можно выполнять путем индукционного нагрева, нагрева пламенем, лазерного нагрева или тепловой обработки в солевой ванне. Для индукционного нагрева, нагрева пламенем, лазерного нагрева и тепловой обработки в солевой ванне продолжительность тепловой обработки обычно короче, чем для нагрева в печи. Продолжительность тепловой обработки, таким образом, может составлять несколько секунд, например 0,5-30 с, например 10 с.

В одном воплощении по меньшей мере одна тепловая обработка на стадии (b) представляет собой индукционный нагрев или нагрев в печи. Индукционный нагрев является неконтактным процессом, в котором быстро производят интенсивное, локализованное и регулируемое тепло. С помощью индукции можно нагреть только выбранные части металлической основы с покрытием. Нагрев пламенем относится к процессам, в которых тепло передают объекту посредством газового пламени без расплавления объекта или удаления материала. При лазерном нагреве получают локальные изменения на поверхности материала, при этом свойства основной массы обрабатываемой детали остаются неизменными. Тепловая обработка лазером включает твердофазное превращение, так что поверхность металла не плавится. Как механические, так и химические свойства изделия с покрытием часто можно значительно улучшить посредством металлургических реакций, происходящих в течение циклов нагрева и охлаждения.

В одном воплощении объект, на который наносят покрытие, является металлическим, и закалку металла объекта выполняют одновременно с тепловой обработкой объекта с нанесенным покрытием. Для

одновременной тепловой обработки и закалки объекта в особенности подходит индукционный нагрев, так как он является однородным, и закалки металлического объекта можно достичь только вблизи от поверхности, в интервале нескольких миллиметров ниже поверхности.

В одном воплощении по меньшей мере одна тепловая обработка на стадии (b) представляет собой индукционный нагрев, а после окончания нагрева объект охлаждают охлаждающей жидкостью в течение 0,1-60 с, или в течение 0,5-10 с, или в течение 0,8-1,5 с. Таким образом объект можно охладить в течение 0,1-60 с. Объект можно охладить в течение 0,5-10 с. Объект можно охладить в течение 0,8-1,5 с. Одним способом выполнения индукционного нагрева и последующего охлаждения является пропускание обрабатываемого объекта через стационарную индукционную катушку, которая расположена на заранее заданном расстоянии от стационарной струи охлаждающей жидкости. После того как объект выходит из индукционной катушки, он движется в струю охлаждающей жидкости. В качестве альтернативы обрабатываемый объект может быть неподвижным, а двигают индукционную катушку и охлаждающий поток. Таким образом, интервал времени между окончанием нагрева и началом охлаждения жидкостью можно регулировать с помощью относительных скоростей обрабатываемого объекта и средств нагрева и охлаждения. Например, тепловая обработка на стадии (c) может представлять собой индукционный нагрев, расстояние между нагревающей катушкой и охлаждающей струей составляет 25 мм, а скорость индукционной катушки и струи охлаждающей жидкости относительно нагреваемого объекта составляет 500-3000  $\text{мм}\cdot\text{мин}^{-1}$ , предпочтительно 1500  $\text{мм}\cdot\text{мин}^{-1}$ . Охлаждающая жидкость может представлять собой, например, воду или подходящую эмульсию.

Способ по настоящему изобретению может включать стадию осаждения промежуточного слоя. Промежуточный слой может содержать металл, или металлический сплав, или керамику. Способ по настоящему изобретению может включать стадию электролитического осаждения промежуточного никелевого слоя между двумя слоями покрытия на основе хрома по настоящему изобретению. Если покрытие содержит более одного слоя с различным элементным составом, промежуточный слой может быть расположен между любыми из этих слоев.

В одном воплощении способа слой Ni-P наносят на объект перед стадией (a).

В одном воплощении способ включает дополнительную стадию (c) осаждения верхнего слоя после стадии (b) путем осаждения тонких пленок, такого как физическое осаждение из паровой фазы (ФОПФ), химическое осаждение из паровой фазы (ХОПФ), осаждение атомных слоев (OAC) или нанесение покрытия электролитическим методом или нанесение покрытия методом химического восстановления. Способы получения верхнего слоя хорошо разработаны, и выбор подходящего способа и настройка его параметров находится в области компетенции специалиста. Верхний слой можно изготовить из любого подходящего материала, который способен придать требуемые свойства поверхности с покрытием. Подходящие материалы включают, например, металлы, металлические сплавы, керамику, нитриды (TiN, CrN) и алмазоподобный углерод (АПУ). Ni-P можно осадить в качестве верхнего слоя. Никель-фосфатные соединения пригодны для окрашивания или других модификаций. В качестве примера способы завершающей обработки окунанием в кислоту можно использовать для получения окрашенной в более темный цвет поверхности, которая может быть черной в крайних случаях. Способы получения черных Ni-P покрытий известны в уровне техники.

В большинстве применений объект с покрытием сначала подвергают тепловой обработке, а затем осаждают верхний слой.

В одном воплощении способ включает дополнительную стадию (c) осаждения верхнего слоя перед стадией (b) путем осаждения тонких пленок, такого как физическое осаждение из паровой фазы (ФОПФ), химическое осаждение из паровой фазы (ХОПФ), осаждение атомных слоев (OAC), или нанесение покрытия электролитическим методом, или нанесение покрытия методом химического восстановления. Другими словами, можно получить тонкую пленку осажденного верхнего слоя на объекте с покрытием перед тепловой обработкой. Также возможно, что стадия (c) сама по себе включает тепловую обработку. В этом случае тепловая обработка оптимизирована для завершения верхнего слоя и поэтому ее параметры могут отличаться от параметров тепловой обработки на стадии (b) настоящего способа. Выбор параметров тепловой обработки для завершения верхнего слоя находится в области компетенции специалиста.

В одном воплощении стадии (a) и (b) повторяют по меньшей мере один раз перед стадией (c). Другими словами, стадию (a) электролитического осаждения и стадию (b) тепловой обработки можно повторять один раз или более перед осаждением верхнего слоя. В одном воплощении стадии (a), (b) и (c) повторяют по меньшей мере один раз.

В одном воплощении объект, на который наносят покрытие, является металлическим, и способ включает дополнительную стадию (i) науглероживания объекта перед стадией (a). Посредством науглероживания повышают содержание углерода в стальной основе.

Способ по настоящему изобретению может включать дополнительные технологические стадии. Они могут представлять собой, например, стадии предварительной обработки. Их примером является химическое и/или электролитическое обезжиривание для удаления масла и грязи с поверхности, на которую наносят покрытие. Другим примером является травление для активирования поверхности перед

фактическими стадиями нанесения покрытия и электролитического осаждения. Также можно использовать дополнительные защитные слои. Например, покрытие, содержащее медь или цинк, можно использовать в качестве временного защитного слоя. Такое покрытие можно удалить, например, путем растворения подходящим раствором (например, кислотой) или шлифовки, чтобы открыть доступ к покрытию по настоящему изобретению. Эти стадии предварительной и последующей обработки относятся к области компетенции специалиста и их можно выбрать согласно предназначенному применению.

В одном аспекте описан объект с покрытием. Объект с покрытием отличается тем, что он содержит покрытие по настоящему изобретению или покрытие, полученное способом по настоящему изобретению. Например, объект с покрытием может представлять собой газовую турбину, амортизирующее устройство, гидравлический цилиндр, соединительный штифт, шаровой клапан или клапан двигателя. Объект, на который наносят покрытие, может быть изготовлен из любого материала, такого как керамика, металлический материал или материал металлического сплава, который используют для назначений, требующих высокой твердости и стойкости к коррозии. Существуют множество применений, в которых можно использовать объект с покрытием по настоящему изобретению.

Описанные ранее в данном документе воплощения изобретения можно использовать в любом сочетании друг с другом. Несколько воплощений можно объединить вместе с образованием дополнительного воплощения изобретения. Способ, покрытие или объект, к которым относится изобретение, могут включать по меньшей мере одно из воплощений изобретения, описанных ранее в данном документе.

Способ и покрытие по настоящему изобретению обеспечивают по меньшей мере одно из следующих преимуществ по сравнению с предшествующим уровнем техники:

Преимущество покрытия по настоящему изобретению состоит в том, что его можно наносить на множество различных видов основ. Покрытие можно электролитически осаждать непосредственно поверх основы.

Преимущество покрытия по настоящему изобретению состоит в том, что оно имеет высокую твердость и хорошую стойкость к износу. Стойкость покрытия к коррозии может быть улучшена по сравнению с решениями предшествующего уровня техники. Стойкость покрытия к серной кислоте может быть улучшена по сравнению с решениями предшествующего уровня техники.

Дополнительное преимущество покрытия по настоящему изобретению состоит в том, что покрытие на основе Ст, содержащее Ni, можно закаливать при температуре, которая является достаточно высокой для закалки основы.

### Примеры

В приведенном ниже описании раскрыты некоторые воплощения изобретения так подробно, что специалист в данной области способен использовать изобретение на основе данного описания. Не все стадии воплощений обсуждаются подробно, так как многие из стадий очевидны специалисту на основе данного технического описания.

#### Фигура 1.

Фиг. 1 является представлением схемы технологического процесса одного воплощения настоящего способа. На стадии (а) способа слой на основе Ст осаждают на основу. Ст осаждают из ванны, содержащей трехвалентный хром, включающей по меньшей мере 20  $\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$  катионов Ni. Присутствие Ni и Fe в ванне приводит к их совместному осаждению в слой на основе Ст. Покрытие также включает С. На стадии (б) способа объект с покрытием подвергают по меньшей мере одной тепловой обработке при температуре 400-1200°C. В результате тепловой обработки механические и физические свойства покрытия подвергаются модификации, что приводит к образованию твердого покрытия с микротвердостью по Виккерсу, измеренной согласно стандарту SFS-EN ISO 4516, составляющей по меньшей мере 1500 HV. В зависимости от особенностей тепловой обработки, возможно, что также оказывают воздействие на механические и физические свойства основы на заранее заданной глубине. Если основа представляет собой сталь, то данная основа обычно закаляется.

#### Фигура 2.

Фиг. 2 является схематическим представлением структуры покрытия по настоящему изобретению. Слой С покрытия изображен светло-серым цветом. Поверхность слоя С покрытия на чертеже находится в верхней части фиг. 2. Основа S изображена черным цветом в нижней части чертежа. Между слоем С покрытия и основой виден смешанный слой M. Слой покрытия С означает покрытие по настоящему изобретению. На чертеже показано, что толщина смешанного слоя M приблизительно равна толщине слоя С покрытия. Однако в большинстве применений смешанный слой M тоньше слоя С покрытия. Например, слой С покрытия может иметь толщину 7 мкм, а смешанный слой M может иметь толщину 1 мкм.

#### Пример 1.

Содержащую трехвалентный хром ванну подготовили, как известно в уровне техники. Например, можно использовать раствор электролита, содержащий 20-23  $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$  ионов трехвалентного хрома и 60-65  $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$  борной кислоты (поставляемый Atotech Deutschland GmbH под торговым наименованием Trichrome Plus®). В раствор электролита добавили  $\text{NiCl}_2$  для достижения концентрации  $\text{Ni}^{2+}$  50  $\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$  (приблизительно 0,85 mM). Ванну подвергли обычному предварительному электролитическому осаждению, после

которого она была готова к применению.

Хромовое покрытие наносили на основу при плотности тока  $15 \text{ A}\cdot\text{дм}^{-2}$  в течение 30 мин, при pH 2,6 (стадия (а) способа), с отношением поверхностей анода и катода 2:1. Использовали два анода, каждый из которых имел свой собственный источник электропитания. Это выполняли для обеспечения однородного распределения плотности тока по всему объекту, на который наносили покрытие.

Основу затем промыли и подвергли тепловой обработке при  $700^\circ\text{C}$  в течение 30 мин (стадия (б) способа). Толщина покрытия составляла приблизительно 15-20 мкм, а твердость составляла  $1500-1700 \text{ HV}_{0,05}$ . Покрытие содержало приблизительно 1 мас.% Ni, что было измерено с помощью метода ЭДРС. Уделяли внимание равномерности движения воздуха и жидкости, а также их эффективности в обеспечении ровности покрытия.

В варианте способа из примера 1 основу подвергали тепловой обработке на стадии (б) при температуре  $400^\circ\text{C}$  в течение 30 мин. В другом варианте способа из примера 1 тепловую обработку на стадии (б) выполняли в течение 30 мин при температуре  $840^\circ\text{C}$ .

Пример 2.

Стальной объект науглероживали перед электролитическим осаждением покрытия по настоящему изобретению. Объект науглероживали до такой же глубины, до которой выполняют закалку объекта на стадии (б) способа. Содержание углерода в науглероженной части объекта составляет по меньшей мере приблизительно 0,5 мас.%.

После науглероживания на объект наносили покрытие, и покрытие подвергали тепловой обработке при температуре  $500-700^\circ\text{C}$  в течение 30 мин. Металлический объект затем закаливали путем индукционного закаливания. Науглероживание может быть полезным, так как оно обеспечивает возможность закалки стали при температуре ниже  $800^\circ\text{C}$ .

Пример 3.

Содержащую трехвалентный хром ванну подготовили как в примере 1, так что получили концентрацию  $\text{Ni}^{2+} 50 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$  (приблизительно 0,85 mM), и ванну подвергли обычному предварительному электролитическому осаждению.

Хромовое покрытие наносили на основу при плотности тока  $15 \text{ A}\cdot\text{дм}^{-2}$  в течение 40 мин, при pH 2,6 (стадия (а) способа), с отношением поверхностей анода и катода 2:1. Использовали два анода, каждый из которых имел свой собственный источник электропитания.

Основу затем промыли и подвергли тепловой обработке при  $700^\circ\text{C}$  в течение 30 мин (стадия (б) способа). Толщина покрытия составляла приблизительно 15-20 мкм, а твердость составляла  $1500-1700 \text{ HV}_{0,05}$ . Покрытие содержало приблизительно 1 мас.% Ni, что было измерено с помощью метода ЭДРС. Основу с покрытием затем подвергали тепловой обработке в печи или путем индукционного нагрева при температуре  $820-860^\circ\text{C}$ , после чего основу с покрытием закаляли в воде или в масле.

Специалисту очевидно, что с развитием технологии основную идею изобретения можно реализовать на практике различными способами. Изобретение и его воплощения, таким образом, не ограничены описанными выше примерами; наоборот, они могут изменяться в пределах области защиты формулы изобретения.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения покрытия на основе хрома на объекте путем электролитического осаждения из ванны, содержащей трехвалентный хром, в котором покрытие на основе хрома содержит хром (Cr), углерод (C) и железо (Fe), в котором С по меньшей мере частично находится в форме по меньшей мере одного карбидного соединения хрома, и в котором твердость покрытия, измеренная согласно стандарту SFS-EN ISO 4516, составляет по меньшей мере 1500 HV по шкале микротвердости по Виккерсу, отличающийся тем, что способ включает стадии:

а) осаждения на объект слоя Cr из ванны, содержащей трехвалентный Cr, при этом ванна содержит по меньшей мере один источник трехвалентного Cr, по меньшей мере  $20 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$  катионов Ni, по меньшей мере один источник C и по меньшей мере один источник Fe, так что Ni, C и Fe вводят в состав слоя Cr, и

б) проведения по меньшей мере одной тепловой обработки объекта с нанесенным покрытием при температуре  $400-1200^\circ\text{C}$ , или при температуре  $400-650^\circ\text{C}$ , или при температуре  $650-820^\circ\text{C}$ , или при температуре  $820-1200^\circ\text{C}$  для модификации механических и физических свойств покрытия.

2. Способ по п.1, в котором по меньшей мере одним источником Ni является  $\text{NiCl}_2$  или металлический Ni.

3. Способ по любому из пп.1 и 2, в котором стадию (б) выполняют в окружающей атмосфере.

4. Способ по любому из пп.1-3, в котором плотность тока в течение нанесения покрытия составляет  $10-50$  или  $15 \text{ A}\cdot\text{дм}^{-2}$ .

5. Способ по любому из пп.1-4, в котором по меньшей мере одна тепловая обработка на стадии (б) представляет собой индукционный нагрев, а после окончания нагрева объект охлаждают охлаждающей жидкостью в течение 0,1-60 с, или в течение 0,5-10 с, или в течение 0,8-1,5 с.

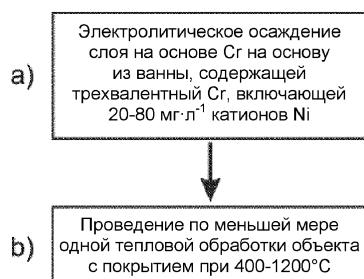
6. Способ по любому из пп.1-5, где способ включает дополнительную стадию (с) осаждения верхне-

го слоя после стадии (b) путем осаждения тонких пленок, такого как физическое осаждение из паровой фазы (ФОПФ), химическое осаждение из паровой фазы (ХОПФ), осаждение атомных слоев (ОАС), или нанесение покрытия электролитическим методом, или нанесение покрытия методом химического восстановления; и/или где способ включает дополнительную стадию (c) осаждения верхнего слоя перед стадией (b) путем осаждения тонких пленок, такого как физическое осаждение из паровой фазы (ФОПФ), химическое осаждение из паровой фазы (ХОПФ), осаждение атомных слоев (ОАС), или нанесение покрытия электролитическим методом, или нанесение покрытия методом химического восстановления.

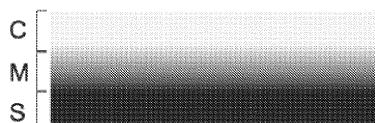
7. Способ по любому из пп.1-6, в котором стадии (a) и (b) повторяют по меньшей мере один раз перед стадией (c) и/или в котором стадии (a), (b) и (c) повторяют по меньшей мере один раз.

8. Способ по любому из пп.1-7, в котором объект, на который наносят покрытие, является металлическим, и способ включает дополнительную стадию (i) науглероживания объекта перед стадией (a); и/или в котором на объект наносят слой Ni-P перед стадией (a).

9. Способ по любому из пп.1-8, в котором объект, на который наносят покрытие, является металлическим, и закалку металла объекта выполняют одновременно с тепловой обработкой объекта с нанесенным покрытием.



Фиг. 1



Фиг. 2



Евразийская патентная организация, ЕАПО

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