

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **040990**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.08.26

(51) Int. Cl. **C25D 5/14 (2006.01)**

(21) Номер заявки
201500947

(22) Дата подачи заявки
2014.03.18

(54) **УСТРОЙСТВО И СПОСОБ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ НАНОСЛОИСТОГО ПОКРЫТИЯ**

(31) **61/802,102**

(56) US-A1-20110186582
US-A1-20110162970
US-A1-20080271995
US-A-2891309
US-A-4405427
US-A1-20120088118
US-A1-20100319757

(32) **2013.03.15**

(33) **US**

(43) **2016.03.31**

(86) **PCT/US2014/031101**

(87) **WO 2014/146117 2014.09.18**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
МОДЬЮМЕТЛ, ИНК. (US)

(72) Изобретатель:
Ломасни Кристина А. (US)

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(57) Предложено устройство и способы для непрерывного нанесения нанослойных материалов посредством электроосаждения.

040990

B1

040990

B1

Перекрестная ссылка на родственные заявки

В этой заявке заявлен приоритет предварительной заявки на патент США № 61/802102, поданной 15 марта 2013, которая включена сюда посредством ссылки во всей своей полноте.

Предпосылки изобретения

За последние несколько десятилетий были широко изучены наноламинатные материалы. В результате были обнаружены некоторые желаемые улучшенные рабочие характеристики этих материалов, и признано их возможное применение во многих областях. Хотя было признано возможное применение нанослоистых материалов во множестве областей техники, включая гражданскую инфраструктуру, автомобилестроение, авиакосмическую промышленность, электронику и другие области, эти материалы в общем недоступны в значительных количествах из-за отсутствия непрерывного процесса их производства.

Сущность изобретения

Здесь описаны устройство и способы непрерывного нанесения нанослоистых материалов путем электроосаждения.

Краткое описание чертежей

На чертеже изображено устройство непрерывной обработки для нанесения нанослоистых покрытий, предназначенных для проводящих материалов, которые могут быть свернуты в рулон.

Подробное описание

1.0. Определения.

Используемый здесь термин "электролит" означает ванну электролита, ванну для нанесения гальванических покрытий или раствор для гальваностегии, из которых могут быть нанесены гальваническим способом один или более металлов.

Используемый здесь термин "заготовка" означает удлиненный проводящий материал или петлю из проводящего материала.

Используемые здесь термины "наноламинатный" или "нанослоистый" относятся к материалам или покрытиям, содержащим серию слоев толщиной менее 1 микрона.

Все составы, приведенные в виде процентов, приведены в виде процента по массе, пока не указано обратное.

2.0. Устройство электроосаждения для непрерывного нанесения нанослоистых покрытий.

Непрерывное нанесение наноламинатных покрытий на проводящие материалы может быть осуществлено с использованием устройства электроосаждения, содержащего: по меньшей мере, первую ячейку 1 электроосаждения, через которую с определенной скоростью перемещают проводящую заготовку 2, которая служит в качестве электрода в ячейке, механизм регулирования скорости, регулирующий скорость перемещения заготовки через ячейку электроосаждения; необязательное перемешивающее устройство для перемешивания электролита во время процесса электроосаждения (схематически изображено как элемент 3 на чертеже); противоэлектрод 4; и источник 8 питания, регулирующий плотность тока, подаваемую на заготовку изменяющимся во времени образом, когда она перемещается через ячейку.

Механизм регулирования скорости (механизм регулирования пропускной способности) может быть единым целым с одним или более приводными двигателями или конвейерной системой (например, роликами, колесами, шкивами и т.д. устройства) или размещаться в связанном управляющем оборудовании; соответственно, на чертеже он не показан. Подобным образом противоэлектрод 4 может иметь разнообразие конфигураций, включая, но не ограничиваясь этим, стержни, пластины, провода, проволоки, корзины, прутья, конформные аноды и т.п., и соответственно в общем изображен в виде пластины 4 на дне ячейки 1 электроосаждения на чертеже. Противоэлектрод, функционирующий в качестве анода, кроме как во время реверсивных импульсов, может быть инертным или может быть активным, и в этом случае анод будет содержать частицы металла, подлежащие нанесению, и будет растворяться в растворе во время работы.

Источник 8 питания может регулировать плотность тока различными путями, включая подачу двух или более, трех или более, или четырех или более различных средних плотностей тока на заготовку, когда она перемещается через ячейку электроосаждения. В одном варианте осуществления источник питания может регулировать плотность тока изменяющимся во времени образом, включая подачу тока смещения таким образом, что заготовка остается катодной, когда ее перемещают через, по меньшей мере, ячейку электроосаждения, а электрод остается анодным даже несмотря на изменение потенциала между заготовкой и электродом. В другом варианте осуществления источник питания изменяет плотность тока изменяющимся во времени образом, включающим изменение одного или более из: максимального тока, исходного тока, минимального тока, частоты, модуляции (преобразования) импульсного тока и реверсивного преобразования импульсного тока.

Заготовка может быть введена в электролит путем погружения в упомянутый электролит или путем нанесения распылением электролита на заготовку. Нанесение электролита на заготовку может быть отрегулировано. Скорость, при которой заготовку перемещают через электролит, также может быть отрегулирована.

Перемешивание электролита в ячейке электроосаждения обеспечивается циркуляцией раствора, ме-

ханическим перемешивающим устройством и/или ультразвуковыми смесителями. Несмотря на то, что перемешивание основной массы может быть обеспечено перемешивающим устройством 3, которое может управляться или предназначено для работы при разных скоростях во время процесса электроосаждения, устройство может необязательно содержать один или более ультразвуковых смесителей, схематично изображенных в виде блоков 5 в устройстве по чертежу. Ультразвуковые смесители устройства могут быть выполнены с возможностью независимой работы в непрерывном или прерывистом режиме (например, в импульсном режиме). В одном варианте осуществления ультразвуковые смесители могут работать на частоте примерно 17000-23000 Гц. В другом варианте осуществления они могут работать на частоте примерно 20000 Гц. Перемешивание электролита может также происходить в отдельном резервуаре, и смешанный электролит может контактировать с заготовкой путем погружения или путем нанесения распылением. Вместо одной или более солей металла, подлежащих нанесению гальваностегией, электролит может содержать две или более, три или более, или четыре или более различных солей электроосаждаемых металлов.

Устройство может содержать участок, с которого подают материал заготовки (например, разматывающая катушка), и участок, где наматывают заготовку с покрытием (например, наматывающий барабан, который может быть частью приспособления для вытягивания ленты для транспортирования заготовки через устройство).

Соответственно, устройство может содержать первый участок 6, из которого заготовку перемещают в ячейку электроосаждения, и/или второй участок 7 для приема заготовки после ее перемещения через ячейку электроосаждения. Первый участок 6 и второй участок 7 изображены в качестве шпинделей с барабанами на чертеже, однако, они также могут состоять из полок для хранения протяженных частей материалов, складывающий аппарат и даже кожухи с одним или более небольшими отверстиями, из которых извлекают заготовки (например, проволоку, кабель, полосу или ленту) или в которые вводят заготовки с покрытием.

В одном варианте осуществления первый и/или второй участок содержит катушку или шпиндель. В таком варианте осуществления устройство может быть выполнено с возможностью электроосаждения наноламинатного покрытия на непрерывный отрезок соединенных частей, проволоки, прутка, листа или трубы, которые могут быть намотаны на катушку или вокруг шпинделя.

Устройство может дополнительно содержать водный или неводный электролит. Электролит может содержать соли двух или более, трех или более, или четырех или более электроосаждаемых металлов.

В дополнение к вышеупомянутым компонентам устройство может содержать один или более участков для обработки заготовки перед электроосаждением или после него. В одном варианте осуществления устройство дополнительно содержит между первым участком и ячейкой электроосаждения один или более участков, где заготовка контактирует с одним или более из: растворителя, кислоты, основания, реактива для травления и/или промывочного агента для удаления растворителя, кислоты, основания или реактива для травления. В другом варианте осуществления устройство дополнительно содержит между ячейкой электроосаждения и вторым участком один или более участков, где заготовка с покрытием подвергается одному или более из: очистки растворителем, очистки кислотой, очистки основанием, пассивирующих обработок и промывки.

3.0. Процесс электроосаждения для непрерывного нанесения наноламинатных покрытий на заготовки.

3.1. Заготовки.

Заготовки могут иметь разнообразие видов или форм. Заготовки могут быть, например, в виде провода или проволоки, прута, трубы или листового проката (например, рулонов или сложенных листов). Заготовки могут представлять собой металлическую или другую проводящую полосу, лист или проволоку. Заготовки могут также содержать серию дискретных частей, которые могут быть, например, прикреплены к листу или тканому полотну (например, металлической сетке или гибкой решетке) для формирования листообразного узла, который может быть введен в ячейку электроосаждения таким же образом, как, по существу, плоские листы, на которые должно быть нанесено наноламинатное покрытие путем электроосаждения. Заготовки, которые представляют собой серию дискретных частей, соединенных с формированием полосы, должны быть соединены проводящим соединителем.

В качестве заготовки может быть использован практически любой материал, при условии, что его можно сделать проводящим и он не подвергается отрицательному воздействию электролита. Материалы, которые могут быть использованы для заготовок, включают, но не ограничиваются этим, металл, проводящие полимеры (например, полимеры, содержащие полианилин или полипиррол), или непроводящие полимеры, сделанные проводящими путем включения проводящих материалов (например, металлических порошков, углеродной сажи, графена, графита, углеродных нанотрубок, углеродных нановолокон или графитовых волокон) или путем нанесения металлического покрытия химическим восстановлением.

3.2. Непрерывное электроосаждение наноламинатных покрытий.

Наноламинатные покрытия могут непрерывно электроосаждаться способом, содержащим: перемещение заготовки через устройство, содержащее, по меньшей мере, первую ячейку электроосаждения, с определенной скоростью, при этом ячейка электроосаждения содержит электрод и электролит, содержа-

щий соли одного или более металлов, подлежащих электроосаждению; и регулирование скорости перемешивания и/или плотности тока, подаваемой на заготовку изменяющимся во времени образом, когда заготовка перемещается через ячейку, тем самым осуществление электроосаждения наноламинатного покрытия. Путем регулирования плотности тока, подаваемой на заготовку изменяющимся во времени образом, могут быть приготовлены наноламинатные покрытия, содержащие слои, изменяющиеся по элементному составу и/или по структуре электроосажденного материала. В одном наборе вариантов осуществления регулирование плотности тока изменяющимся во времени образом содержит подачу двух или более, трех или более, четырех или более различных плотностей тока на заготовку, когда она перемещается через ячейку электроосаждения. В другом варианте осуществления регулирование плотности тока изменяющимся во времени образом содержит подачу тока смещения таким образом, чтобы заготовка оставалась катодной, когда она перемещается через ячейку электроосаждения, а электрод оставался анодным, даже несмотря на изменение во времени потенциала между заготовкой и электродом, для получения наноламинатного материала. В другом варианте осуществления регулирование плотности тока изменяющимся во времени образом содержит изменение одного или более из: исходного тока, модуляции (преобразования) импульсного тока и реверсивной модуляции импульсного тока.

Наноламинатные покрытия могут быть также образованы на заготовке, когда она перемещается через ячейку электроосаждения, путем регулирования скорости перемешивания изменяющимся во времени образом. В одном варианте осуществления регулирование скорости перемешивания содержит перемешивание электролита перемешивающим устройством (например, лопастным рабочим колесом или насоса) на различных скоростях. В другом варианте осуществления регулирование скорости перемешивания содержит перемешивание электролита при работе ультразвукового смесителя изменяющимся во времени образом (например, непрерывно, прерывисто, с изменяющейся во времени амплитудой или в серии регулярных импульсов неизменной амплитуды). В другом варианте осуществления регулирование скорости перемешивания содержит импульсное нанесение распылением электролита на заготовку.

В другом варианте осуществления наноламинатные покрытия могут быть образованы путем изменения как плотности тока, так и скорости перемешивания одновременно или попеременно в одном и том же процессе электроосаждения.

Вне зависимости от того, какие параметры изменяются для введения наноламинатных материалов в покрытие, наносимое на заготовку, когда она перемещается через ячейку электроосаждения, скорость, с которой заготовка проходит через ячейку электроосаждения, представляет другой параметр, который можно регулировать. В одном варианте осуществления используемые скорости находятся в диапазоне от примерно 1 до примерно 300 футов/мин (0,3048-91,44 м/мин).

В других вариантах осуществления скорости, которые можно использовать, больше, чем примерно 1, 5, 10, 30, 50, 100, 150, 200, 250 или 300 футов/мин (0,3048; 1,524; 3,048; 9,144; 15,24; 30,48; 45,72; 60,96; 76,2; 95,25; 114,3 м/мин) или от примерно 1 до примерно 30 футов/мин, от примерно 30 до примерно 100 футов/мин, от примерно 100 до примерно 200 футов/мин, от примерно 200 до примерно 300 футов/мин или более чем примерно 300 футов/мин. Более высокие скорости будут изменять время нахождения любого участка заготовки, на которую осуществляют нанесение, в ячейке электроосаждения. Соответственно, скорость массопереноса (скорость электроосаждения), которая должна быть достигнута для осаждения одинаковой толщины наноламинатного покрытия, изменяется в зависимости от скорости перемещения заготовки через ячейку. Кроме того, когда в способах используются изменения плотности тока для достижения наноламинатного покрытия, скорость, с которой происходит изменение плотности тока, также должна быть увеличена при увеличении скорости перемещения заготовки через ячейку электроосаждения.

В одном варианте осуществления способ электроосаждения может дополнительно включать в себя этап перемещения заготовки из первого участка в ячейку электроосаждения. В другом варианте осуществления способ электроосаждения может дополнительно включать в себя этап перемещения заготовки из ячейки электроосаждения во второй участок для приема заготовки после электроосаждения наноламинатного покрытия. Таким образом, способ может дополнительно включать в себя перемещение заготовки из первого участка в ячейку электроосаждения и перемещение заготовки из ячейки электроосаждения во второй участок.

3.3. Составы и структуры электролитов и наноламинатных покрытий.

Непрерывное электроосаждение наноламинатных покрытий может быть проведено из любых водных или неводных электролитов, содержащих соли металлов, подлежащих электроосаждению.

В одном варианте осуществления электроосаждение наноламинатного покрытия содержит электроосаждение многослойной композиции, содержащей один или более, два или более, три или более или четыре или более различных элементов, независимо выбранных из Ag, Al, Au, Be, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, In, Mg, Mn, Mo, Nb, Nd, Ni, P, Pd, Pt, Re, Rh, Sb, Sn, Pb, Ta, Ti, W, V, Zn и Zr, при этом каждый из упомянутых независимо выбранных металлов присутствует в количестве более чем примерно 0,1, примерно 0,05, примерно 0,01, примерно 0,005 или примерно 0,001 мас.%. В одном таком варианте осуществления электроосаждение наноламинатного покрытия содержит электроосаждение слоистой композиции, содержащей два или более различных элемента, независимо выбранных из Ag, Al, Au, Be, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, In, Mg, Mn, Mo, Nb, Nd, Ni, P, Pd, Pt, Re, Rh, Sb, Sn, Pb, Ta, Ti, W, V, Zn и Zr, при этом каждый из упомяну-

тых независимо выбранных металлов присутствует в количестве более чем примерно 0,005 или примерно 0,001 мас.%. В другом таком варианте осуществления электроосаждение наноламинатного покрытия включает электроосаждение слоев, содержащих два или более различных металлов, при этом два или более различных металлов содержат: Zn и Fe, Zn и Ni, Co и Ni, Ni и Fe, Ni и Cr, Ni и Al, Cu и Zn, Cu и Sn, или композицию, содержащую Al и Ni, и Co (AlNiCo). В любом из этих вариантов осуществления наноламинатное покрытие может содержать по меньшей мере один участок, состоящий из множества слоев, при этом каждый из упомянутых слоев имеет толщину в диапазоне, независимо выбранном из: от примерно 5 до примерно 250 нм, от примерно 5 до примерно 25 нм, от примерно 10 до примерно 30 нм, от примерно 30 до примерно 60 нм, от примерно 40 до примерно 80 нм, от примерно 75 до примерно 100 нм, от примерно 100 до примерно 120 нм, от примерно 120 до примерно 140 нм, от примерно 140 до примерно 180 нм, от примерно 180 до примерно 200 нм, от примерно 200 до примерно 225 нм, от примерно 220 до примерно 250 нм, или от примерно 150 до примерно 250 нм.

В другом варианте осуществления составы электроосажденного наноламинатного покрытия содержат множество первых слоев и вторых слоев, которые отличаются по структуре или составу. Первые слои и вторые слои могут иметь дискретные или диффузные границы раздела между слоями. Кроме того, первые и вторые слои могут быть расположены с чередованием первых и вторых слоев.

В вариантах осуществления, в которых электроосажденные наноламинатные покрытия содержат множество чередующихся первых слоев и вторых слоев, эти слои могут содержать 2 или более, 3 или более, 4 или более, 6 или более, 8 или более, 10 или более, 12 или более, 40 или более, 50 или более, 100 или более, 200 или более, 500 или более, 1000 или более, 1500 или более, 2000 или более, 3000 или более, 5000 или более, или 8000 или более чередующихся первых и вторых слоев, независимо выбранных для каждого многослойного покрытия.

В одном варианте осуществления каждый первый слой и каждый второй слой содержит, по существу, состоит из или состоит из двух, трех, четырех или более элементов, независимо выбранных из: Ag, Al, Au, Be, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, In, Mg, Mn, Mo, Nb, Nd, Ni, P, Pd, Pt, Re, Rh, Sb, Sn, Pb, Ta, Ti, W, V, Zn и Zr. В другом варианте осуществления каждый первый слой и каждый второй слой содержит, по существу, состоит из или состоит из двух, трех, четырех или более элементов, независимо выбранных из: Ag, Al, Au, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Sb, Sn, Mn, Pb, Ta, Ti, W, V и Zn. В другом варианте осуществления каждый первый слой и каждый второй слой содержит, по существу, состоит из или состоит из двух, трех, четырех или более элементов, независимо выбранных из: Al, Au, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Sn, Mn, Ti, W, V и Zn.

В одном варианте осуществления каждый первый слой содержит никель в диапазоне, независимо выбранном из от примерно 1 до примерно 5%, от примерно 5 до примерно 7%, от примерно 7 до примерно 10%, от примерно 10 до примерно 15%, от примерно 15 до примерно 20%, от примерно 20 до примерно 30%, от примерно 30 до примерно 40%, от примерно 40 до примерно 50%, от примерно 50 до примерно 55%, от примерно 55 до примерно 60%, от примерно 60 до примерно 65%, от примерно 65 до примерно 70%, от примерно 70 до примерно 75%, от примерно 75 до примерно 80%, от примерно 80 до примерно 85%, от примерно 85 до примерно 90%, от примерно 90 до примерно 92%, от примерно 92 до примерно 93%, от примерно 93 до примерно 94%, от примерно 94 до примерно 95%, от примерно 95 до примерно 96%, от примерно 96 до примерно 97%, от примерно 97 до примерно 98% или от примерно 98 до примерно 99%. В таком варианте осуществления каждый второй слой может содержать кобальт и/или хром в диапазоне, независимо выбранном из от примерно 1 до примерно 35%, от примерно 1 до примерно 3%, от примерно 2 до примерно 5%, от примерно 5 до примерно 10%, от примерно 10 до примерно 15%, от примерно 15 до примерно 20%, от примерно 20 до примерно 25%, от примерно 25 до примерно 30% или от примерно 30 до примерно 35%.

В одном варианте осуществления каждый первый слой содержит никель в диапазоне, независимо выбранном из от примерно 1 до примерно 5%, от примерно 5 до примерно 7%, от примерно 7 до примерно 10%, от примерно 10 до примерно 15%, от примерно 15 до примерно 20%, от примерно 20 до примерно 30%, от примерно 30 до примерно 40%, от примерно 40 до примерно 50%, от примерно 50 до примерно 55%, от примерно 55 до примерно 60%, от примерно 60 до примерно 65%, от примерно 65 до примерно 70%, от примерно 70 до примерно 75%, от примерно 75 до примерно 80%, от примерно 80 до примерно 85%, от примерно 85 до примерно 90%, от примерно 90 до примерно 92%, от примерно 92 до примерно 93%, от примерно 93 до примерно 94%, от примерно 94 до примерно 95%, от примерно 95 до примерно 96%, от примерно 96 до примерно 97%, от примерно 97 до примерно 98% или от примерно 98 до примерно 99%, а остаток слоя содержит кобальт и/или хром. В таком варианте осуществления каждый второй слой может содержать кобальт и/или хром в диапазоне, независимо выбранном из от примерно 1 до примерно 35%, от примерно 1 до примерно 3%, от примерно 2 до примерно 5%, от примерно 5 до примерно 10%, от примерно 10 до примерно 15%, от примерно 15 до примерно 20%, от примерно 20 до примерно 25%, от примерно 25 до примерно 30% или от примерно 30 до примерно 35%, а остаток слоя содержит никель. В таких вариантах осуществления первые и вторые слои могут дополнительно содержать алюминий.

В одном варианте осуществления каждый первый слой содержит никель в диапазоне, независимо

выбранном из от примерно 1 до примерно 5%, от примерно 5 до примерно 7%, от примерно 7 до примерно 10%, от примерно 10 до примерно 15%, от примерно 15 до примерно 20%, от примерно 20 до примерно 30%, от примерно 30 до примерно 40%, от примерно 40 до примерно 50%, от примерно 50 до примерно 55%, от примерно 55 до примерно 60%, от примерно 60 до примерно 65%, от примерно 65 до примерно 70%, от примерно 70 до примерно 75%, от примерно 75 до примерно 80%, от примерно 80 до примерно 85%, от примерно 85 до примерно 90%, от примерно 90 до примерно 92%, от примерно 92 до примерно 93%, от примерно 93 до примерно 94%, от примерно 94 до примерно 95%, от примерно 95 до примерно 96%, от примерно 96 до примерно 97%, от примерно 97 до примерно 98% или от примерно 98 до примерно 99%, а остаток слоя содержит алюминий. В таком варианте осуществления каждый второй слой может содержать алюминий в независимо выбранном диапазоне от примерно 1 до примерно 35%, примерно 1 до примерно 3%, примерно 2 до примерно 5%, примерно 5 до примерно 10%, примерно 10 до примерно 15%, примерно 15 до примерно 20%, примерно 20 до примерно 25%, примерно 25 до примерно 30% или примерно 30 до примерно 35%, а остаток слоя содержит никель.

В одном варианте осуществления каждый первый слой содержит никель в диапазоне, независимо выбранном из от примерно 1 до примерно 5%, от примерно 5 до примерно 7%, от примерно 7 до примерно 10%, от примерно 10 до примерно 15%, от примерно 15 до примерно 20%, от примерно 20 до примерно 30%, от примерно 30 до примерно 40%, от примерно 40 до примерно 50%, от примерно 50 до примерно 55%, от примерно 55 до примерно 60%, от примерно 60 до примерно 65%, от примерно 65 до примерно 70%, от примерно 70 до примерно 75%, от примерно 75 до примерно 80%, от примерно 80 до примерно 85%, от примерно 85 до примерно 90%, от примерно 90 до примерно 92%, от примерно 92 до примерно 93%, от примерно 93 до примерно 94%, от примерно 94 до примерно 95%, от примерно 95 до примерно 96%, от примерно 96 до примерно 97%, от примерно 97 до примерно 98% или от примерно 98 до примерно 99%, а остаток слоя содержит железо. В таком варианте осуществления каждый второй слой может содержать железо в диапазоне, независимо выбранном из от примерно 1 до примерно 35%, от примерно 1 до примерно 3%, от примерно 2 до примерно 5%, от примерно 5 до примерно 10%, от примерно 10 до примерно 15%, от примерно 15 до примерно 20%, от примерно 20 до примерно 25%, от примерно 25 до примерно 30% или от примерно 30 до примерно 35%, а остаток слоя содержит никель.

В одном варианте осуществления каждый первый слой содержит цинк в диапазоне, независимо выбранном из от примерно 1 до примерно 5%, от примерно 5 до примерно 7%, от примерно 7 до примерно 10%, от примерно 10 до примерно 15%, от примерно 15 до примерно 20%, от примерно 20 до примерно 30%, от примерно 30 до примерно 40%, от примерно 40 до примерно 50%, от примерно 50 до примерно 55%, от примерно 55 до примерно 60%, от примерно 60 до примерно 65%, от примерно 65 до примерно 70%, от примерно 70 до примерно 75%, от примерно 75 до примерно 80%, от примерно 80 до примерно 85%, от примерно 85 до примерно 90%, от примерно 90 до примерно 92%, от примерно 92 до примерно 93%, от примерно 93 до примерно 94%, от примерно 94 до примерно 95%, от примерно 95 до примерно 96%, от примерно 96 до примерно 97%, от примерно 97 до примерно 98%, от примерно 98 до примерно 99%, от примерно 99 до примерно 99,5%, от примерно 99,2 до примерно 99,7% или от примерно 99,5 до примерно 99,99%, а остаток слоя содержит железо. В таком варианте осуществления каждый второй слой может содержать железо в диапазоне, независимо выбранном из от примерно 0,01 до примерно 35%, от примерно 0,01 до примерно 0,5%, от примерно 0,3 до примерно 0,8%, от примерно 0,5 до примерно 1,0%, от примерно 1 до примерно 3%, от примерно 2 до примерно 5%, от примерно 5 до примерно 10%, от примерно 10 до примерно 15%, от примерно 15 до примерно 20%, от примерно 20 до примерно 25%, от примерно 25 до примерно 30% или от примерно 30 до примерно 35%, а остаток слоя содержит цинк.

В любом из вышеописанных вариантов осуществления каждый из первых и/или вторых слоев может содержать один или более, два или более, три или более или четыре или более элемента, независимо выбранных для каждого первого и второго слоя из группы, состоящей из: Ag, Al, Au, Be, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, In, Mg, Mn, Mo, Nb, Nd, Ni, P, Pd, Pt, Re, Rh, Sb, Sn, Pb, Ta, Ti, W, V, Zn и Zr.

3.4. Обработки до, во время и после электроосаждения.

Перед электроосаждением или после электроосаждения способы непрерывного электроосаждения наноламинатного покрытия могут включать в себя дополнительные этапы обработки перед электроосаждением или после электроосаждения.

Соответственно, вышеописанное устройство может дополнительно содержать между первым участком и ячейкой электроосаждения один или более участков, а способ может дополнительно включать в себя осуществление контакта заготовки с одним или более из: растворителя, кислоты, основания, реактива для травления или промывочного раствора (агента) (например, воды) для удаления упомянутых растворителя, кислоты, основания или реактива для травления. Кроме того, вышеописанное устройство может дополнительно содержать между ячейкой электроосаждения и вторым участком один или более участков, а способ может дополнительно включать в себя осуществление контакта заготовки с одним или более из: растворителя, кислоты, основания, пассивирующего агента или промывочного раствора (например, воды) для удаления растворителя, кислоты, основания или пассивирующего агента.

4.0. Нанослойные изделия, приготовленные путем непрерывного электроосаждения.

Описанные здесь способ и устройство могут быть приспособлены для приготовления изделий, содержащих, состоящих, по существу, из или состоящих из нанослоистых материалов, путем использования заготовки, на которую покрытие, наносимое во время электроосаждения, приклеивается не плотно. Изделие может быть получено после удаления заготовки из процесса электроосаждения путем отделения покрытия от заготовки. Кроме того, когда заготовка не является плоской, на контурной поверхности заготовки могут быть образованы трехмерные изделия в виде рельефов.

5.0. Некоторые варианты осуществления.

1) Устройство электроосаждения нанопластинчатого покрытия, содержащее:

по меньшей мере одну ячейку электроосаждения (например, одну или более, две или более, три или более, четыре или более ячеек для осаждения), через которую с определенной скоростью перемещается проводящая заготовка;

механизм управления скоростью, который регулирует скорость перемещения заготовки через ячейку(и) электроосаждения;

каждая ячейка электроосаждения необязательно содержит перемешивающее устройство для перемешивания электролита в соответствующей ячейке электроосаждения во время процесса электроосаждения;

каждая ячейка электроосаждения необязательно содержит блок регулирования расхода для нанесения электролита на заготовку;

электрод; и

источник питания, регулирующий плотность тока, подаваемую на заготовку изменяющимся во времени образом, когда она перемещается через ячейку(и).

2) Устройство по варианту осуществления 1, в котором регулирование плотности тока изменяющимся во времени образом содержит подачу двух или более, трех или более или четырех или более различных плотностей тока на заготовку, когда она перемещается через ячейку(и) электроосаждения.

3) Устройство по варианту осуществления 2, в котором регулирование плотности тока изменяющимся во времени образом содержит подачу тока смещения с тем, чтобы заготовка оставалась катодной, когда она перемещается через ячейку(и) электроосаждения, а электрод остается анодным.

4) Устройство по любому из вариантов осуществления 1 или 2, в котором регулирование плотности тока изменяющимся во времени образом содержит одно или более из: изменения исходного тока, модуляции импульсного тока и реверсивной модуляции импульсного тока.

5) Устройство по любому из предыдущих вариантов осуществления, в котором одна или более ячеек электроосаждения содержит ультразвуковой смеситель.

6) Устройство по варианту осуществления 5, в котором ультразвуковой смеситель независимо работает непрерывно или в импульсном режиме.

7) Устройство по любому из предыдущих вариантов осуществления, в котором каждое перемешивающее устройство работает независимо, перемененно перемешивая электролит, помещенный в соответствующей ячейке(ах) электроосаждения.

8) Устройство по любому из предыдущих вариантов осуществления, дополнительно содержащее первый участок, из которого заготовка перемещается в ячейку(и) электроосаждения, и/или второй участок для приема заготовки после того, как она прошла через одну или более ячеек электроосаждения.

9) Устройство по варианту осуществления 8, в котором первый и/или второй участки содержат катушку или шпindel.

10) Устройство по варианту осуществления 9, в котором заготовка является проводом, стержнем, листом или трубой, которые могут быть намотаны на упомянутую катушку или вокруг упомянутого шпинделя.

11) Устройство по любому из предыдущих вариантов осуществления, в котором любая одна или более ячеек электроосаждения содержит водный электролит.

12) Устройство по любому из вариантов осуществления 1-10, в котором любая или более из ячеек электроосаждения содержит неводный электролит.

13) Устройство по любому из предыдущих вариантов осуществления, в котором упомянутый электролит(ы) содержит соли двух или более, трех или более или четыре или более электроосаждаемых металлов.

14) Устройство по любому из предыдущих вариантов осуществления, дополнительно содержащее между первым участком и ячейкой(ами) электроосаждения один или более участков, где заготовка контактирует с одним или более из: растворителя, кислоты, основания, реактива для травления и промывочного агента для удаления упомянутых растворителя, кислоты, основания и/или реактива для травления.

15) Устройство по любому из предыдущих вариантов осуществления, дополнительно содержащее между ячейкой(ами) электроосаждения и вторым участком один или более участков, где заготовка с покрытием подвергается одному или более из: очистки растворителем, очистки кислотой, очистки основанием, пассивирующей обработкой и промывания.

16) Способ электроосаждения нанопластинчатого покрытия, включающий в себя:

перемещение с определенной скоростью заготовки через устройство, содержащее, по меньшей мере

ре, первую ячейку электроосаждения (одну, две, три, четыре, пять или более ячейки(ек) электроосаждения), при этом ячейка(и) электроосаждения содержит электрод и электролит, содержащий соли двух или более, трех или более, или четырех или более различных электроосаждаемых металлов; и

регулирование скорости перемешивания и/или плотности тока, подаваемой на заготовку изменяющимся во времени образом, когда она перемещается через ячейку(и), тем самым осуществление электроосаждения наноламинатного покрытия.

17) Способ по варианту осуществления 16, в котором регулирование плотности тока изменяющимся во времени образом содержит подачу двух или более, трех или более, или четырех или более различных плотностей тока на заготовку, когда она перемещается через ячейку(и) электроосаждения.

18) Способ по варианту осуществления 16 или 17, в котором регулирование плотности тока изменяющимся во времени образом содержит подачу тока смещения с тем, чтобы заготовка оставалась катодной при ее перемещении через ячейку(и) электроосаждения, а электрод оставался анодным.

19) Способ по варианту осуществления 16 или 17, в котором регулирование плотности тока изменяющийся во времени образом содержит: изменение исходного тока, модуляцию импульсного тока и реверсивную модуляцию импульсного тока.

20) Способ по любому из вариантов осуществления 16-19, в котором одна или более ячеек электроосаждения необязательно содержит перемешивающее устройство, при этом каждое перемешивающее устройство работает независимо на единственной скорости или на переменных скоростях, перемешивая электролит в соответствующей ячейке электроосаждения.

21) Способ по любому из вариантов осуществления 16-20, в котором одна или более ячеек электроосаждения необязательно содержит ультразвуковой смеситель, каждый из которых работает непрерывно или в прерывистом режиме, регулируя скорость перемешивания.

22) Способ по любому из вариантов осуществления 16-21, дополнительно включающий в себя регулирование скорости, с которой заготовка перемещается через ячейку(и) электроосаждения.

23) Способ по любому из вариантов осуществления 16-22, при этом устройство дополнительно содержит первый участок, из которого заготовку перемещают в ячейку(и) электроосаждения, и/или вторым участком для приема заготовки после того, как она переместилась через ячейку(и) электроосаждения, причем способ дополнительно содержит перемещение заготовки из первого участка в ячейку(и) электроосаждения и/или перемещение заготовки из ячейки(ек) электроосаждения во второй участок.

24) Способ по варианту осуществления 23, при этом устройство дополнительно содержит между первым участком и ячейкой(ами) электроосаждения один или более участков, и способ дополнительно включает в себя осуществление контакта заготовки с одним или более из: растворителя, кислоты, основания и реактива для травления, и промывку для удаления растворителя, кислоты, основания или реактива для травления на одном или более участках между первым участком и ячейкой(ами) электроосаждения.

25) Способ по вариантам осуществления 23 или 24, при этом устройство дополнительно содержит между ячейкой электроосаждения и вторым участком один или более участков, и способ дополнительно содержит осуществление контакта заготовки с одним или более из: растворителя, кислоты, основания и/или пассивирующего агента на одном или более участках между ячейкой электроосаждения и вторым участком.

26) Способ по любому из вариантов осуществления 16-25, при этом упомянутая заготовка выполнена из металла, проводящего полимера или непроводящего полимера, сделанного проводящим путем включения проводящих материалов или нанесения металла химическим восстановлением.

27) Способ по любому из вариантов осуществления 16-26, при этом заготовка представляет собой в виде провод, проволоку, стержень, прут, лист или трубу.

28) Способ по любому из вариантов осуществления 16-27, при этом электролит(ы) представляет(ют) собой водный электролит(ы).

29) Способ по любому из вариантов осуществления 16-27, при этом электролит(ы) представляет(ют) собой неводный электролит(ы).

30) Способ по любому из вариантов осуществления 16-29, в котором электроосаждение наноламинатного покрытия включает электроосаждение слоистой композиции, содержащей один или более, два или более, три или более, или четыре или более различных элементов, независимо выбранных из Ag, Al, Au, Be, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, In, Mg, Mn, Mo, Nb, Nd, Ni, Pd, Pt, Re, Rh, Sb, Sn, Pb, Ta, Ti, W, V, Zn и Zr, причем каждый из упомянутых независимо выбранных металлов присутствует в количестве более чем 0,1, 0,05, 0,01, 0,005 или 0,001 мас. %.

31) Способ по любому из вариантов осуществления 16-29, в котором электроосаждение наноламинатного покрытия включает электроосаждение слоистой композиции, содержащей два или более различных элементов, независимо выбранных из Ag, Al, Au, Be, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, In, Mg, Mn, Mo, Nb, Nd, Ni, Pd, Pt, Re, Rh, Sb, Sn, Pb, Ta, Ti, W, V, Zn и Zr, причем каждый из упомянутых независимо выбранных металлов присутствует в количестве более чем 0,1, 0,05, 0,01, 0,005 или 0,001 мас. %.

32) Способ по варианту осуществления 31, при этом упомянутые два или более различных металла содержат: Zn и Fe, Zn и Ni, Co и Ni, Ni и Fe, Ni и Cr, Ni и Al, Cu и Zn, Cu и Sn, или композицию, содер-

жащую Al и Ni, и Co.

33) Способ по любому из вариантов осуществления 16-32, при этом наноламинатное покрытие содержит по меньшей мере один участок, состоящий из множества слоев, причем каждый из упомянутых слоев имеет толщину в диапазоне, независимо выбранном из от примерно 5 до примерно 250 нм, от примерно 5 до примерно 25 нм, от примерно 10 до примерно 30 нм, от примерно 30 до примерно 60 нм, от примерно 40 до примерно 80 нм, от примерно 75 до примерно 100 нм, от примерно 100 до примерно 120 нм, от примерно 120 до примерно 140 нм, от примерно 140 до примерно 180 нм, от примерно 180 до примерно 200 нм, от примерно 200 до примерно 225 нм, от примерно 220 до примерно 250 нм, или от примерно 150 до примерно 250 нм.

34) Способ по любому из вариантов осуществления 16-33, при этом композиция наноламинатного покрытия содержит множество первых слоев и вторых слоев, которые различаются по структуре или составу и которые могут иметь дискретные или диффузные границы раздела между первыми и вторыми слоями.

35) Способ по варианту осуществления 34, при этом первые и вторые слои располагают в виде чередования первых и вторых слоев.

36) Способ по варианту осуществления 35, в котором упомянутые множества чередующихся первых слоев и вторых слоев содержат 2 или более, 3 или более, 4 или более, 6 или более, 8 или более, 10 или более, 20 или более, 40 или более, 50 или более, 100 или более, 200 или более, 500 или более, 1000 или более, 1500 или более, 2000 или более, 4000 или более, 6000 или более, или 8000 или более чередующихся первых и вторых слоев, независимо выбранных для каждого многослойного покрытия.

37) Способ по любому из вариантов осуществления 34-36, при этом каждый первый слой содержит никель в диапазоне, независимо выбранном из 1-5%, 5-7%, 7-10%, 10-15%, 15-20%, 20-30%, 30-40%, 40-50%, 50-55%, 55-60%, 60-65%, 65-70%, 70-75%, 75-80%, 80-85%, 85-90%, 90-92%, 92-93%, 93-94%, 94-95%, 95-96%, 96-97%, 97-98% или 98-99%.

38) Способ по варианту осуществления 37, при этом каждый второй слой содержит кобальт и/или хром в диапазоне, независимо выбранном из 1-35%, 1-3%, 2-5%, 5-10%, 10-15%, 15-20%, 20-25%, 25-30% или 30-35%.

39) Способ по любому из вариантов осуществления 34-36, при этом каждый первый слой содержит никель в диапазоне, независимо выбранном из 1%-5%, 5%-7%, 7%-10%, 10%-15%, 15%-20%, 20%-30%, 30%-40%, 40%-50%, 50%-55%, 55%-60%, 60%-65%, 65%-70%, 70%-75%, 75%-80%, 80%-85%, 85%-90%, 90%-92%, 92%-93%, 93%-94%, 94%-95%, 95%-96%, 96%-97%, 97%-98% или 98%-99%, а остальное в слое составляет кобальт и/или хром.

40) Способ по варианту осуществления 39, при этом каждый второй слой содержит кобальт и/или хром в диапазоне, независимо выбранном из 1-35%, 1-3%, 2-5%, 5-10%, 10-15%, 15-20%, 20-25%, 25-30% или 30-35%, а остальное в слое составляет никель.

41) Способ по любому из вариантов осуществления 34-36, при этом каждый первый слой содержит никель в диапазоне, независимо выбранном из 1-5%, 5-7%, 7-10%, 10-15%, 15-20%, 20-30%, 30-40%, 40-50%, 50-55%, 55-60%, 60-65%, 65-70%, 70-75%, 75-80%, 80-85%, 85-90%, 90-92%, 92-93%, 93-94%, 94-95%, 95-96%, 96-97%, 97-98% или 98-99%, а остальное в слое составляет железо.

42) Способ по варианту осуществления 41, при этом каждый второй слой содержит железо в диапазоне, независимо выбранном из 1-35%, 1-3%, 2-5%, 5-10%, 10-15%, 15-20%, 20-25%, 25-30% или 30-35%, а остальное в слое составляет никель.

43) Способ по любому из вариантов осуществления 34-36, при этом каждый первый слой содержит цинк в диапазоне, независимо выбранном из 1-5%, 5-7%, 7-10%, 10-15%, 15-20%, 20-30%, 30-40%, 40-50%, 50-55%, 55-60%, 60-65%, 65-70%, 70-75%, 75-80%, 80-85%, 85-90%, 90-92%, 92-93%, 93-94%, 94-95%, 95-96%, 96-97%, 97-98%, 98-99%, 99-99,5%, 99,2-99,7% или 99,5-99,99%, а остальное в слое составляет железо.

44) Способ по варианту осуществления 43, при этом каждый второй слой содержит железо в диапазоне, независимо выбранном из 0,01-35%, 0,01-0,5%, 0,3-0,8%, 0,5-1,0%, 1-3%, 2-5%, 5-10%, 10-15%, 15-20%, 20-25%, 25-30% или 30-35%, а остальное в слое составляет цинк.

45) Способ по любому из вариантов осуществления 34-36, при этом один или более из упомянутых первых и/или вторых слоев содержат один или более, два или более, три или более, или четыре или более элементов, независимо выбранных для каждого первого и второго слоя из группы, состоящей из Ag, Al, Au, C, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Sb, Si, Sn, Pb, Ta, Ti, W, V, Zn и Zr.

46) Изделие, изготовленное способом по любому из вариантов осуществления 16-44.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Устройство для электроосаждения наноламинатного покрытия, содержащее:
ячейку электроосаждения, содержащую электрод и электролит, содержащий соли двух или более электроосаждаемых металлов;
механизм регулирования скорости, выполненный с возможностью регулировать скорость, с кото-

рой проводящая заготовка перемещается через ячейку электроосаждения; и

источник питания, выполненный с возможностью регулировать плотность тока, подаваемую на проводящую заготовку изменяющимся во времени образом, путем неоднократной подачи трех или более различных плотностей тока на проводящую заготовку по мере перемещении проводящей заготовки через ячейку электроосаждения, при этом источник питания дополнительно выполнен с возможностью подавать ток смещения на проводящую заготовку так, чтобы проводящая заготовка оставалась катодной при ее перемещении через ячейку электроосаждения, а электрод оставался анодным.

2. Устройство по п.1, дополнительно содержащее перемешивающее устройство для перемешивания электролита во время процесса электроосаждения; и блок регулирования расхода для подачи электролита к проводящей заготовке.

3. Устройство по п.1, в котором источник питания, выполненный с возможностью регулировки плотности тока изменяющимся во времени образом, включает в себя источник питания, выполненный с возможностью изменять одно или более из исходного тока, преобразования импульсного тока и реверсивного преобразования импульсного тока.

4. Устройство по п.1, дополнительно содержащее первый участок, из которого проводящая заготовка перемещается в ячейку электроосаждения, и второй участок для приема проводящей заготовки после того, как она прошла через ячейку электроосаждения, причем каждый из первого и второго участков содержит катушку или шпindel, а проводящая заготовка является проводом, стержнем, листом или трубой, выполненными с возможностью намотки на упомянутую катушку или вокруг упомянутого шпинделя.

5. Устройство по п.4, дополнительно содержащее между первым участком и ячейкой электроосаждения один или более участков, на которых проводящую заготовку приводят в контакт с одним или более из растворителя, кислоты, основания, реактива для травления и промывочного агента для удаления упомянутых растворителя, кислоты, основания или реактива для травления.

6. Устройство по п.4, дополнительно содержащее между ячейкой электроосаждения и вторым участком один или более участков, на которых проводящая заготовка подвергается одной или более из очистки растворителем, очистки кислотой, очистки основанием, пассивирующих обработок и промывки.

7. Способ электроосаждения наноламинатного покрытия, включающий:

перемещение заготовки через ячейку электроосаждения устройства по любому из пп.1-6, при этом ячейка электроосаждения содержит электрод и электролит, содержащий соли двух или более электроосаждаемых металлов; и

электроосаждение наноламинатного покрытия на заготовку, включающее в себя регулирование с помощью источника питания плотности тока, подаваемой на заготовку изменяющимся во времени образом по мере перемещения заготовки через ячейку электроосаждения, при этом регулирование плотности тока изменяющимся во времени образом включает неоднократную подачу трех или более различных плотностей тока на заготовку по мере того, как она перемещается через ячейку электроосаждения, причем регулирование плотности тока дополнительно включает подачу тока смещения на заготовку так, чтобы заготовка оставалась катодной при ее перемещении через ячейку электроосаждения, а электрод оставался анодным.

8. Способ по п.7, в котором регулирование плотности тока изменяющимся во времени образом включает изменение одного или более из исходного тока, преобразования импульсного тока и реверсивного преобразования импульсного тока, причем заготовка выполнена в виде провода, стержня, листа или трубы.

9. Способ по п.7, в котором устройство дополнительно содержит блок регулирования расхода для подачи электролита к заготовке.

10. Способ по п.7, при этом ячейка электроосаждения дополнительно содержит перемешивающее устройство и/или ультразвуковой смеситель, при этом способ дополнительно включает перемешивание электролита перемешивающим устройством и/или ультразвуковым смесителем непрерывно или в прерывистом режиме для регулирования скорости перемешивания на единственной скорости или на переменных скоростях.

11. Способ по п.7, дополнительно включающий перемещение заготовки из первого участка в ячейку электроосаждения и перемещение заготовки из ячейки электроосаждения на второй участок, при этом регулируют скорость, с которой заготовка перемещается через ячейку электроосаждения.

12. Способ по п.11, в котором устройство дополнительно содержит по меньшей мере один участок между первым участком и ячейкой электроосаждения, причем способ дополнительно включает приведение заготовки в контакт с одним или более из растворителя, кислоты, основания, пассивирующего агента и промывочного агента для удаления растворителя, кислоты, основания и пассивирующего агента; и по меньшей мере один участок между ячейкой электроосаждения и вторым участком, причем способ дополнительно включает приведение заготовки в контакт с одним или более из растворителя, кислоты, основания, пассивирующего агента и промывочного агента для удаления растворителя, кислоты, основания и пассивирующего агента.

13. Способ по п.7, в котором электроосаждение наноламинатного покрытия включает электроосаж-

дение отдельных слоев, каждый из которых содержит по меньшей мере один различный элемент, выбранный из группы, включающей Ag, Al, Au, Be, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, In, Mg, Mn, Mo, Nb, Nd, Ni, Pd, Pt, Re, Rh, Sb, Sn, Pb, Ta, Ti, W, V, Zn и Zr, в количестве по меньшей мере 0,001 мас.%; или электроосаждение сплава, содержащего по меньшей мере два различных металла, выбранных из группы пар металлов, включающей Zn и Fe, Zn и Ni, Co и Ni, Ni и Fe, Ni и Cr, Ni и Al, Cu и Zn, Cu и Sn, или композицию, выбранную из группы, содержащей Al, Ni и Co.

14. Способ по п.7, в котором наноламинатное покрытие содержит по меньшей мере один участок, имеющий множество слоев, толщина каждого из которых выбрана из диапазона от 5 до приблизительно 250 нм, причем наноламинатное покрытие содержит множество первых слоев и вторых слоев, которые отличаются по структуре или составу и имеют дискретные или диффузные границы раздела между каждым из множества первых слоев и каждым из множества вторых слоев.

15. Способ по п.14, в котором каждый первый слой из множества первых слоев содержит никель в количестве, независимо выбранном из группы диапазонов количеств, включающей 1-5%, 5-7%, 7-10%, 10-15%, 15-20%, 20-30%, 30-40%, 40-50%, 50-55%, 55-60%, 60-65%, 65-70%, 70-75%, 75-80%, 80-85%, 85-90%, 90-92%, 92-93%, 93-94%, 94-95%, 95-96%, 96-97%, 97-98% или 98-99%, а в качестве остального количества в каждый первый слой включен кобальт и/или хром.

16. Способ по п.14, в котором в каждый второй слой включены кобальт, и/или хром, или железо в диапазоне от 1 до 35%.

17. Способ по п.14, в котором в упомянутый первый слой включен никель или цинк в количестве, независимо выбранном из группы диапазонов количеств, включающей 1-5%, 5-7%, 7-10%, 10-15%, 15-20%, 20-30%, 30-40%, 40-50%, 50-55%, 55-60%, 60-65%, 65-70%, 70-75%, 75-80%, 80-85%, 85-90%, 90-92%, 92-93%, 93-94%, 94-95%, 95-96%, 96-97%, 97-98% и 98-99%, а в качестве остального количества в каждый первый слой включено железо.

