

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 041098

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.09.13

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

(21) Номер заявки
201500949

(22) Дата подачи заявки
2014.03.17

(54) СПОСОБ ФОРМИРОВАНИЯ МНОГОСЛОЙНОГО ПОКРЫТИЯ, ПОКРЫТИЕ, СФОРМИРОВАННОЕ ВЫШЕУКАЗАННЫМ СПОСОБОМ, И МНОГОСЛОЙНОЕ ПОКРЫТИЕ

(31) 61/802,112

(56) US-A1-20040031691
WO-A2-2010144509
US-A-4678552
US-A-4461680
US-A-4869971
US-A-3282810

(32) 2013.03.15

(33) US

(43) 2016.02.29

(86) PCT/US2014/030381

(87) WO 2014/145588 2014.09.18

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

(72) Изобретатель:
Скляр Гленн (US)

(74) Представитель:
Баженев А.Н., Медведев В.Н. (RU)

(57) В изобретении раскрыты наноламинатные материалы, полученные посредством электроосаждения, слои которых состоят из никеля и/или хрома с высокой твердостью. Благодаря своему однородному внешнему виду, химической стойкости и высокой твердости раскрытые в настоящем изобретении хромоникелевые наноламинатные материалы пригодны для различных назначений, включая износостойкие (абразивоустойчивые) защитные покрытия для использования как в декоративных целях, так и в жестких физических, конструкционных и химических условиях.

041098 B1

041098 B1

041098

B1

Область техники, к которой относится настоящее изобретение

Настоящее изобретение относится к нанотехнологиям и, в особенности, к способу формирования многослойного покрытия, к покрытию, сформированному вышеуказанным способом, а также к многослойному покрытию.

Сведения о предшествующем уровне техники

Электроосаждение считается недорогим способом создания плотного покрытия на различных проводящих материалах, включая металлы, сплавы, проводящие полимеры и т.п. Электроосаждение также успешно использовалось в различных технических применениях для осаждения наноламинатных покрытий на непроводящих материалах, например непроводящих полимерах путем введения в непроводящий полимер достаточных материалов, чтобы сделать его достаточно проводящим, или посредством обработки поверхности для придания ей проводимости, например, с помощью химического осаждения никеля, меди, серебра, кадмия и т.д.

Также было продемонстрировано, что электроосаждение является целесообразным средством для создания ламинатных и наноламинатных покрытий, материалов и объектов, в которых отдельные слои ламината могут отличаться по металлическому, керамическому, органически-металлическому составу и/или свойствам микроструктуры. Благодаря своей уникальной жесткости, усталостной прочности, теплостойкости, износостойкости (абразивоустойчивости) и химическим свойствам, ламинатные покрытия и материалы и, в частности, наноламинатные металлы представляют интерес для различных назначений, включая строительные, тепловые и коррозионностойкие применения.

Сущность изобретения

Настоящее изобретение направлено на производство хромоникелевых наноламинатных материалов с высокой твердостью. Материалы пригодны для различных применений, включая, в том числе, подготовку покрытий, защищающих проводящую подложку и способных увеличивать ее прочность. В одном исполнении твердые хромоникелевые покрытия и материалы устойчивы к износу и истиранию и могут использоваться как износостойкие покрытия в трибологических применениях. В другом исполнении твердые хромоникелевые покрытия предотвращают повреждения проводящих подложек. Если хромоникелевые материалы наносятся в качестве более благородного покрытия, чем материал проводящей подложки, они могут выступать в качестве коррозионностойкого защитного покрытия.

В настоящем изобретении предложен способ формирования многослойного покрытия с, по меньшей мере, первыми и вторыми слоями с содержанием никеля и хрома на поверхности проводящей подложки или проводящего сердечника посредством электроосаждения и посредством использования по меньшей мере одного раствора электролита с содержанием соли никеля и/или соли хрома и использования проводящей подложки или проводящего сердечника для электроосаждения, включающий установление контакта между по меньшей мере частью поверхности проводящей подложки или проводящего сердечника с по меньшей мере одним раствором электролита с содержанием соли никеля или соли хрома, пропускание первого электрического тока через проводящую подложку или проводящий сердечник для осаждения первого слоя с содержанием никеля или его сплава на проводящей подложке или проводящем сердечнике, пропускание второго электрического тока через проводящую подложку для осаждения второго слоя с содержанием хромоникелевого сплава на поверхности, осуществление, по меньшей мере, двукратного повторного пропускания первого электрического тока через проводящую подложку или проводящий сердечник для осаждения первого слоя с содержанием никеля или его сплава на проводящей подложке или проводящем сердечнике и пропускания второго электрического тока через проводящую подложку для осаждения второго слоя с содержанием хромоникелевого сплава на поверхности с образованием многослойного покрытия с первыми слоями из никеля или его сплава и вторыми слоями из хромоникелевого сплава по меньшей мере на части поверхности проводящей подложки или проводящего сердечника и необязательно отделение проводящей подложки или проводящего сердечника от покрытия.

Согласно настоящему изобретению использование по меньшей мере одного раствора электролита может включать использование раствора электролита с содержанием соли никеля и соли хрома, причем пропускание электрического тока через упомянутые проводящую подложку или проводящий сердечник может включать выполнение чередования импульсов электрического тока с предварительно заданными длительностями первого электрического тока и второго электрического тока, при этом при пропускании первого электрического тока могут осуществлять электроосаждение первой композиции с содержанием никеля или сплава хрома и никеля и при пропускании второго электрического тока могут осуществлять электроосаждение второй композиции с содержанием никеля и хрома с образованием многослойного сплава с чередованием первых слоев из никеля или его сплава и вторых слоев из хромоникелевого сплава по меньшей мере на части поверхности проводящей подложки или проводящего сердечника.

Согласно настоящему изобретению могут использовать в качестве по меньшей мере одного раствора электролита водный раствор с по меньшей мере одним комплексообразующим веществом.

Согласно настоящему изобретению могут выбирать в качестве по меньшей мере одного комплексообразующего вещества по меньшей мере один, по меньшей мере два или, по меньшей мере три элемента из группы, включающей лимонная кислота, ЭДТК, триэтаноламин, этилендиамин, муравьиная кислота, уксусная кислота, гликолевая кислота, малоновая кислота, соль щелочного металла и аммониевая соль.

Согласно настоящему изобретению пропускание первого электрического тока через проводящую подложку или проводящий сердечник и пропускание второго электрического тока через проводящую подложку или проводящий сердечник могут осуществлять при температуре от приблизительно 18 до приблизительно 35°C.

Согласно настоящему изобретению могут выбирать значение первого электрического тока из диапазона значений от приблизительно 10 до приблизительно 100 мА/см².

Согласно настоящему изобретению могут выбирать значение второго электрического тока из диапазона значений от приблизительно 100 до приблизительно 500 мА/см².

Согласно настоящему изобретению могут выбирать время воздействия импульсов первого электрического тока на проводящую подложку или проводящий сердечник из диапазона значений от приблизительно 0,001 до приблизительно 1,00 с.

Согласно настоящему изобретению могут выбирать время воздействия импульсов второго электрического тока на проводящую подложку или проводящий сердечник из диапазона значений от приблизительно 0,001 до приблизительно 1,00 с.

Согласно настоящему изобретению могут устанавливать контакт первого слоя с проводящей подложкой или проводящим сердечником.

Согласно настоящему изобретению могут устанавливать контакт второго слоя с проводящей подложкой или проводящим сердечником.

Согласно настоящему изобретению могут выбирать толщину первого слоя из группы диапазонов значений, включающей от приблизительно 25 до приблизительно 75 нм, от приблизительно 25 до приблизительно 50 нм, от приблизительно 35 до приблизительно 65 нм, от приблизительно 40 до приблизительно 60 нм и от приблизительно 50 до приблизительно 75 нм.

Согласно настоящему изобретению могут выбирать толщину второго слоя из группы диапазонов значений, включающей от приблизительно 125 до приблизительно 175 нм, от приблизительно 125 до приблизительно 150 нм, от приблизительно 135 до приблизительно 165 нм, от приблизительно 140 до приблизительно 160 нм или от приблизительно 150 до приблизительно 175 нм.

Согласно настоящему изобретению могут выбирать процентное соотношение никеля по весу в первом слое из группы диапазонов соотношений, включающей приблизительно более 92, более 93, более 94, более 95, более 96, более 97, более 98 и более 99%, а в качестве остального материала в первый слой могут включать другие элементы.

Согласно настоящему изобретению могут выбирать процентное соотношение хрома по весу во втором слое из группы диапазонов соотношений, включающей от приблизительно 10 до приблизительно 21%, от приблизительно 10 до приблизительно 14%, от приблизительно 12 до приблизительно 16%, от приблизительно 14 до приблизительно 18%, от приблизительно 16 до приблизительно 21%, от приблизительно 18 до приблизительно 21% и от приблизительно 18 до приблизительно 21%, а в качестве остального материала во второй слой могут включать другие элементы.

Согласно настоящему изобретению могут выбирать соотношение никеля в первом слое из группы диапазонов соотношений, включающей приблизительно более 92, более 93, более 94, более 95, более 96, более 97, более 98 и более 99% никеля, а в качестве остального материала в первый слой могут включать хром.

Согласно настоящему изобретению могут выбирать соотношение хрома во втором слое из группы диапазонов соотношений, включающей от приблизительно 10 до приблизительно 21%, от приблизительно 10 до приблизительно 14%, от приблизительно 12 до приблизительно 16%, от приблизительно 14 до приблизительно 18%, от приблизительно 16 до приблизительно 21% и от приблизительно 18 до приблизительно 21%, а в качестве остального материала в первый слой могут включать никель.

Согласно настоящему изобретению могут включать в первый слой и/или второй слой по меньшей мере один, по меньшей мере два, по меньшей мере три или по меньшей мере четыре элемента, независимо выбранных для каждого первого или второго слоя из группы элементов, включающей С, Со, Cu, Fe, In, Mn, Nb, W, Mo и Р.

Согласно настоящему изобретению могут использовать указанные элементы в нетривиальных количествах по весу по меньшей мере от 0,01%.

Согласно настоящему изобретению могут выполнять чередование по меньшей мере пятидесяти первых и вторых слоев.

Также в настоящем изобретении предложены объект или покрытие, включающее покрытие, сформированное вышеуказанным способом.

Кроме того, в настоящем изобретении предложены объект или покрытие, включающее многослойное покрытие, включающее группу чередующихся первых слоев из никеля или сплава, содержащего никель, и вторых слоев из сплава, содержащего никель и хром, и необязательно подложку.

Согласно настоящему изобретению объект или покрытие могут содержать количество чередующихся первых и вторых слоев, выбранное из группы диапазонов количеств, включающей по меньшей мере два слоя, по меньшей мере три слоя, по меньшей мере четыре слоя, по меньшей мере шесть слоев, по меньшей мере восемь слоев, по меньшей мере десять слоев, по меньшей мере двадцать слоев, по

меньшей мере сорок слоев, по меньшей мере пятьдесят слоев, по меньшей мере сто слоев, по меньшей мере 200 слоев, по меньшей мере 500 слоев и по меньшей мере 1000 слоев.

Согласно настоящему изобретению первые слои могут иметь значение толщины, выбранное из группы диапазонов значений, включающей от приблизительно 25 до приблизительно 75 нм, от приблизительно 25 до приблизительно 50 нм, от приблизительно 35 до приблизительно 65 нм, от приблизительно 40 до приблизительно 60 нм и от приблизительно 50 до приблизительно 75 нм.

Согласно настоящему изобретению вторые слои могут иметь значение толщины, выбранное из группы диапазонов значений, включающей от приблизительно 125 до приблизительно 175 нм, от приблизительно 125 до приблизительно 150 нм, от приблизительно 135 до приблизительно 165 нм, от приблизительно 140 до приблизительно 160 нм и от приблизительно 150 до приблизительно 175 нм.

Согласно настоящему изобретению первый слой может быть расположен в контакте с проводящей подложкой или проводящим сердечником.

Согласно настоящему изобретению второй слой может быть расположен в контакте с проводящей подложкой или проводящим сердечником.

Согласно настоящему изобретению процентное соотношение никеля в первом слое может быть выбрано из группы диапазонов соотношений, включающей в себя более 92, более 93, более 94, более 95, более 96, более 97, более 98 и более 99%.

Согласно настоящему изобретению процентное соотношение хрома во втором слое может быть выбрано из группы диапазонов соотношений, включающей 10-21%, 10-14%, 12-16%, 14-18%, 16-21% и 18-21%.

Согласно настоящему изобретению процентное соотношение никеля в первом слое может быть выбрано из группы диапазонов соотношений, включающей в себя более 92, более 93, более 94, более 95, более 96, более 97, более 98 и более 99%, а в качестве остального материала первого слоя может быть выбран хром.

Согласно настоящему изобретению процентное соотношение хрома во втором слое может быть выбрано из группы диапазонов соотношений, включающей 10-21%, 10-14%, 12-16%, 14-18%, 16-21% и 18-21%, в качестве остального материала второго слоя может быть выбран никель.

Согласно настоящему изобретению первый и/или второй слой может содержать по меньшей мере один, по меньшей мере два, по меньшей мере три или по меньшей мере четыре элемента, независимо выбранных для из группы элементов, включающей C, Co, Cu, Fe, In, Mn, Nb, W, Mo и P.

Согласно настоящему изобретению покрытие может содержать каждый из указанных элементов в концентрации по меньшей мере 0,01%.

Согласно настоящему изобретению количество чередующихся первых или вторых слоев, может быть выбрано из группы диапазонов количеств, включающей по меньшей мере два слоя, по меньшей мере три слоя, по меньшей мере четыре слоя, по меньшей мере шесть слоев, по меньшей мере восемь слоев, по меньшей мере десять слоев, по меньшей мере двадцать слоев, по меньшей мере сорок слоев, по меньшей мере пятьдесят слоев, по меньшей мере сто слоев, по меньшей мере двести слоев, по меньшей мере пятьсот слоев и по меньшей мере тысяча слоев.

Согласно настоящему изобретению первые слои могут состоять из никеля или хромоникелевого сплава, а вторые слои могут состоять из хромоникелевого сплава, при этом значение микротвердости по Виккерсу согласно ASTM E384-11e1 может быть выбрано из группы диапазонов значений, включающей 550-750, 550-600, 600-650, 650-700, 700-750, 750-800 и 800-850 без учета тепловой обработки.

Согласно настоящему изобретению проводящая подложка может содержать по меньшей мере один металл.

Согласно настоящему изобретению проводящая подложка может содержать по меньшей мере один металл или другие элементы, выбранные из группы элементов, включающей C, Co, Cu, Fe, In, Mn, Nb, W, Mo и P.

Согласно настоящему изобретению проводящая подложка может быть выбрана из железа или стали.

Согласно настоящему изобретению объект или покрытие могут иметь меньшее количество трещин, пор или микротрещин в сравнении с монолитным покрытием из хрома практически одинаковой толщины.

Согласно настоящему изобретению объект или покрытие могут быть выполнены с возможностью предотвращения коррозии проводящей подложки, вызванной воздействием по меньшей мере одного фактора, выбранного из группы факторов, включающей воду, воздух, кислоту, основание, соленую воду и/или H₂S.

Согласно настоящему изобретению первые слои могут состоять из никеля или хромоникелевого сплава, а вторые слои могут состоять из хромоникелевого сплава, при этом значение микротвердости по Виккерсу согласно ASTM E384-11e1 может быть выбрано из группы диапазонов значений, включающей 550-750, 550-600, 600-650, 650-700, 700-750, 750-800 и 800-850 без учета тепловой обработки.

Согласно настоящему изобретению могут осуществлять отделение многослойного покрытия от проводящей подложки или проводящего сердечника для формирования многослойного объекта.

Сведения, подтверждающие возможность осуществления изобретения

Настоящее описание раскрывает способ формирования ламинатных материалов и покрытий, состоящих из слоев, в каждый из которых входит никель или никель и хром. Материалы, подготовленные посредством электроосаждения, имеют значение твердости по Виккерсу до 750 без добавления других элементов или тепловой обработки.

В одном осуществлении настоящее описание раскрывает способ формирования многослойного покрытия с по меньшей мере первыми и вторыми слоями с содержанием никеля и хрома на поверхности проводящей подложки или проводящего сердечника посредством электроосаждения и посредством использования по меньшей мере одного раствора электролита с содержанием соли никеля и/или соли хрома и использования проводящей подложки или проводящего сердечника для электроосаждения, включающий установление контакта между по меньшей мере частью поверхности проводящей подложки или проводящего сердечника с по меньшей мере одним раствором электролита с содержанием соли никеля или соли хрома, пропускание первого электрического тока через проводящую подложку или проводящий сердечник для осаждения первого слоя с содержанием никеля или его сплава на проводящей подложке или проводящем сердечнике, пропускание второго электрического тока через проводящую подложку для осаждения второго слоя с содержанием хромоникелевого сплава на поверхности, осуществление, по меньшей мере, двукратного повторного пропускания первого электрического тока через проводящую подложку или проводящий сердечник для осаждения первого слоя с содержанием никеля или его сплава на проводящей подложке или проводящем сердечнике и пропускания второго электрического тока через проводящую подложку для осаждения второго слоя с содержанием хромоникелевого сплава на поверхности с образованием многослойного покрытия с первыми слоями из никеля или его сплава и вторыми слоями из хромоникелевого сплава по меньшей мере на части поверхности проводящей подложки или проводящего сердечника и необязательно отделение проводящей подложки или проводящего сердечника от покрытия.

В одном осуществлении выполняют отделение многослойного покрытия от проводящей подложки или проводящего сердечника для формирования многослойного объекта.

В сформированном в результате заявленного способа покрытии с высокой твердостью чередуются первые и вторые слои. Каждый из первых слоев составляет от 25 до 75 нм в толщину и включает от 92 до 99% никеля, а остальной материал, как правило, составляет хром. Каждый из вторых слоев составляет от 125 до 175 нм в толщину и включает от 10 до 21% хрома по весу, а остаток, как правило, составляет никель.

Термины "ламинат" или "ламинатный" используются в настоящем описании для обозначения материалов, включающих в себя последовательность слоев, в т.ч. наноламинатных материалов.

Термины "наноламинат" или "наноламинатный" используются здесь для обозначения материалов, включающих в себя последовательность слоев толщиной менее 1 мкм.

Все составы, данные в процентах, даны в виде процентного соотношения по весу, если не указано иное.

Хромоникелевые наноламинатные покрытия

Хромоникелевые наноламинатные материалы и покрытия и способы их подготовки

Известно, что электроосаждение является целесообразным средством для создания металлических наноламинатных материалов и покрытий, в которых отдельные слои ламината могут отличаться по составу или структуре металлических компонентов. Кроме того, электроосаждение допускает включение других компонентов, например керамических частиц и органически-металлических компонентов.

Мультиламинатные материалы, включающие слои с разными составами, могут быть получены путем перемещения проводящего сердечника или проводящей подложки из одной ванны в другую и электроосаждения слоя конечного материала. Каждая ванна представляет собой разные сочетания параметров, которые могут быть постоянными или изменяться систематически. Соответственно ламинатные материалы могут быть подготовлены путем попеременной гальванизации проводящей подложки или проводящего сердечника в двух или нескольких электролитических ваннах с разными составами электролита и/или при разных условиях гальванизации (например, плотность тока и управление массообменом). В качестве варианта ламинатные материалы могут быть подготовлены с помощью одной электролитической ванны путем изменения параметров электроосаждения, например, приложенного напряжения, плотности тока, степени перемешивания, скорости движения проводящей подложки или проводящего сердечника (например, вращения) и/или температуры. Путем изменения этих и/или других параметров можно создать ламинатные материалы с разным содержанием металла в слоях, используя одну электролитическую ванну.

В настоящем описании раскрыт способ формирования многослойного покрытия с, по меньшей мере, первыми и вторыми слоями с содержанием никеля и хрома на поверхности проводящей подложки или проводящего сердечника посредством электроосаждения и посредством использования по меньшей мере одного раствора электролита с содержанием соли никеля и/или соли хрома и использования проводящей подложки или проводящего сердечника для электроосаждения, включающий установление контакта между по меньшей мере частью поверхности проводящей подложки или проводящего сердечника с

по меньшей мере одним раствором электролита с содержанием соли никеля или соли хрома, пропускание первого электрического тока через проводящую подложку или проводящий сердечник для осаждения первого слоя с содержанием никеля или его сплава на проводящей подложке или проводящем сердечнике, пропускание второго электрического тока через проводящую подложку для осаждения второго слоя с содержанием хромоникелевого сплава на поверхности, осуществление, по меньшей мере, двукратного повторного пропускания первого электрического тока через проводящую подложку или проводящий сердечник для осаждения первого слоя с содержанием никеля или его сплава на проводящей подложке или проводящем сердечнике и пропускания второго электрического тока через проводящую подложку для осаждения второго слоя с содержанием хромоникелевого сплава на поверхности с образованием многослойного покрытия с первыми слоями из никеля или его сплава и вторыми слоями из хромоникелевого сплава по меньшей мере на части поверхности проводящей подложки или проводящего сердечника и необязательно отделение проводящей подложки или проводящего сердечника от покрытия.

Если для осаждения первых и вторых слоев используются разные ванны, то пропускание первого электрического тока через проводящую подложку или проводящий сердечник для осаждения первого слоя с содержанием никеля или его сплава на проводящей подложке или проводящем сердечнике и пропускание второго электрического тока через проводящую подложку для осаждения второго слоя с содержанием хромоникелевого сплава на поверхности включает в себя установление контакта между по меньшей мере частью проводящей подложки или проводящего сердечника, на которую(ый) осажден первый слой, и по меньшей мере вторым раствором электролита (ванн) перед пропусканием второго электрического тока через проводящую подложку для осаждения на поверхности второго слоя с содержанием хромоникелевого сплава.

Если необходимо получить гальванически покрытый материал в виде "изготовленного электрохимическим осаждением" объекта или материала, отделенного от проводящей подложки или проводящего сердечника, заявленный способ может также включать шаг отделения проводящей подложки или проводящего сердечника от гальванически нанесенного покрытия. Если планируется отделение гальванически покрытого материала от проводящей подложки или проводящего сердечника, предпочтительно использовать электроды (сердечник), которые не образуют сильные связи с покрытием, например титановые электроды (сердечник).

В одном осуществлении, в котором используется одна ванна для осаждения первых и вторых слоев, обеспечение по меньшей мере одного раствора электролита реализуется посредством использования одного раствора электролита с содержанием соли никеля и соли хрома, а пропускание электрического тока через проводящую подложку или проводящий сердечник реализуется посредством попеременной пульсации упомянутого электрического тока с предварительно заданной длительностью для плотности упомянутого первого электрического тока и плотности упомянутого второго электрического тока, где плотность первого электрического тока пригодна для электроосаждения первого состава, включающего либо никель, либо сплав хрома и никеля, а плотность второго электрического тока пригодна для электроосаждения второго состава, включающего никель и хром; далее процесс повторяется для создания многослойного сплава с чередованием первых и вторых слоев по меньшей мере на части поверхности проводящей подложки или проводящего сердечника.

Вне зависимости от того, создается ламинатный материал посредством гальванизации в нескольких ваннах (например, посредством поочередного погружения в две разные ванны) или в одной ванне, используемые электролиты могут быть водными или неводными. При использовании водных ванн может быть полезно добавить по меньшей мере один, по меньшей мере два или по меньшей мере три комплексобразующих веществ, которые особенно полезны при образовании комплекса хрома с валентностью +3. К комплексобразующим веществам, которые можно использовать в водных ваннах, относятся по меньшей мере одно вещество из группы веществ, включающей лимонную кислоту, этилендиаминтетрауксусную кислоту (ЭДТК), триэтанолламин (ТЕА), этилендиамин (En), муравьиную кислоту, уксусную кислоту, гликолевую кислоту, малоновую кислоту или соль щелочного металла или аммониевую соль любой из перечисленных кислот. В одном осуществлении электролит, используемый для гальванизации, включает соль Cr^{+3} (например, треххромовая гальваническая ванна). В другом осуществлении электролит, используемый для гальванизации, включает либо Cr^{+3} и по меньшей мере одно комплексобразующих веществ из группы веществ, включающей лимонную кислоту, муравьиную кислоту, уксусную кислоту, гликолевую кислоту, малоновую кислоту или соль щелочного металла или аммониевую соль любой из перечисленных кислот. В еще одном осуществлении электролит, используемый для гальванизации, включает либо Cr^{+3} и по меньшей мере один амин, содержащих комплексобразующие вещества из группы веществ, включающей ЭДТК, триэтанолламин (ТЕА), этилендиамин (En) или соль любого из них.

Температура, при которой выполняется электроосаждение, может влиять на состав осажденного слоя. Если используются водные электролиты, процесс электроосаждения, как правило, удерживается в диапазоне от около 18 до около 45°C (например, от 18 до 35°C) для осаждения как первых, так и вторых слоев.

Для первых и вторых слоев возможно как потенциостатическое, так и гальваностатическое управ-

ление электроосаждением, вне зависимости от того, наносятся эти слои в разных электролитических ваннах или одной. В одном осуществлении используется одна электролитическая ванна, а первый электрический ток для осаждения первых слоев находится в диапазоне от около 10 до около 100 мА/см². В этом исполнении второй электрический ток для осаждения вторых слоев находится в диапазоне от около 100 до около 500 мА/см².

Гальванизация каждого слоя может выполняться либо непрерывно, либо с помощью импульсной или импульсной переменной гальванизации. В одном осуществлении первый электрический ток применяется к проводящей подложке или проводящему сердечнику в виде импульсов от приблизительно 0,001 до приблизительно 1 с. В другом осуществлении второй электрический ток применяется к проводящей подложке или проводящему сердечнику в виде импульсов от приблизительно 1 до приблизительно 100 с. В другом осуществлении, подразумевающим электроосаждение чередующихся слоев с содержанием никеля и хрома, электроосаждение может включать периоды гальванизации постоянным током, за которыми следуют периоды импульсной гальванизации.

В одном осуществлении гальванизация слоя из практически чистого никеля может выполняться либо посредством воздействия постоянного тока, либо посредством импульсной гальванизации. В одном таком осуществлении первый электрический ток применяется к проводящей подложке или проводящему сердечнику в виде импульсов от приблизительно 0,001 до приблизительно 1 с. В другом осуществлении второй электрический ток применяется к проводящей подложке или проводящему сердечнику в виде импульсов от приблизительно 1 до приблизительно 100 с. В другом осуществлении, подразумевающим электроосаждение чередующихся слоев с содержанием никеля и хрома, электроосаждение может включать периоды гальванизации постоянным током, за которыми следуют периоды импульсной гальванизации.

Для обеспечения надлежащего связывания хромоникелевых покрытий с проводящими подложками необходимо подготовить проводящую подложку к электроосаждению (например, поверхность должна быть чистой, электрохимически активной, а определенная неровность должна находиться в допустимых пределах). Кроме того, в зависимости от проводящей подложки может быть необходимо использовать ударный слой, в частности, если проводящая подложка представляет собой полимер или пластмассу, которые ранее были сделаны проводящими посредством химического осаждения или химической конверсии поверхности, как, например, в случае цинкатной обработки алюминия, которая выполняется до химического или электрического осаждения. Материал ударного слоя может быть выбран из группы металлов, включая, но не ограничиваясь ими, купроникель, цинк, кадмий, платину и т.д. В одном осуществлении ударный слой выполнен из никеля или никелевого сплава толщиной от приблизительно 100 до приблизительно 1000 нм или от приблизительно 250 до приблизительно 2500 нм. В другом осуществлении первый слой, нанесенный на проводящую подложку, может выступать в качестве ударного слоя. В этом случае он наносится таким образом, чтобы напрямую контактировать с проводящей подложкой, или же, если полимерная подложка была сделана проводящей посредством химического осаждения металла, напрямую контактировать с химическим металлическим слоем. Соответственно в одном осуществлении первый слой контактирует с проводящей подложкой или проводящим сердечником. В другом осуществлении с проводящей подложкой или проводящим сердечником контактирует второй слой.

Твердые наноламинатные материалы, например покрытия, полученные посредством раскрытых выше процессов, как правило, включают в себя чередующиеся первые и вторые слои в дополнение к ударному слою, нанесенному на проводящую подложку. Толщина каждого из первых слоев выбирается независимо из группы диапазонов, включающей от приблизительно 25 до приблизительно 75 нм, от приблизительно 25 до приблизительно 50 нм, от приблизительно 35 до приблизительно 65 нм, от приблизительно 40 до приблизительно 60 нм и от приблизительно 50 до приблизительно 75 нм. Толщина вторых слоев выбирается независимо из группы диапазонов, включающей от приблизительно 125 до приблизительно 175 нм, от приблизительно 125 до приблизительно 150 нм, от приблизительно 135 до приблизительно 165 нм, от приблизительно 140 до приблизительно 160 нм и от приблизительно 150 до приблизительно 175 нм.

Первые слои, как правило, включают более, чем приблизительно 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98 или 99% никеля. Остальной материал первых слоев может составлять хром или по меньшей мере один, по меньшей мере два, по меньшей мере три или по меньшей мере четыре элемента, выбираемых независимо для каждого первого слоя из группы элементов, включающей С, Со, Cr, Cu, Fe, In, Mn, Nb, Sn, W, Mo и Р. В одном осуществлении остальной материал для первых слоев представляет собой сплав, включающий хром и по меньшей мере один элемент, выбираемый независимо для каждого слоя из группы элементов, включающей С, Со, Cu, Fe, Ni, W, Mo и/или Р.

Вторые слои могут включать от приблизительно 5 до приблизительно 40%, от приблизительно 5 до приблизительно 21%, от приблизительно 10 до приблизительно 14%, от приблизительно 12 до приблизительно 16%, от приблизительно 14 до приблизительно 18%, от приблизительно 16 до приблизительно 21%, от приблизительно 18 до приблизительно 21% и от приблизительно 18 до приблизительно 40% хрома. Остальной материал вторых слоев может составлять никель или никель и по меньшей мере один, по меньшей мере два, по меньшей мере три или по меньшей мере четыре элемента, выбираемых незави-

симо для каждого второго слоя из группы элементов, включающей C, Co, Cu, Fe, In, Mn, Mo, P, Nb, Ni и W. В одном осуществлении остальной материал вторых слоев представляет собой сплав, включающий никель и по меньшей мере один элемент, выбираемый независимо для каждого слоя из группы элементов, включающей C, Co, Cr, Cu, Mo, P, Fe, Ti и W.

В одном осуществлении, чтобы элемент считался присутствующим в материале, он содержится в электроосажденном материале в нетривиальных объемах. В таком осуществлении тривиальным считается объем менее чем около 0,005, 0,01, 0,05 или 0,1% по весу. Соответственно нетривиальными считаются объемы выше, чем около 0,005, 0,01, 0,05 или 0,1% по весу.

Ламинатные или наноламинатные материалы, включая покрытия, подготовленные раскрытыми в настоящем описании способами, включают по меньшей мере два, по меньшей мере три, по меньшей мере четыре, по меньшей мере шесть, по меньшей мере восемь, по меньшей мере десять, по меньшей мере двадцать, по меньшей мере сорок, по меньшей мере пятьдесят, по меньшей мере сто, по меньшей мере двести, по меньшей мере пятьсот или по меньшей мере 1000 чередующихся первых и вторых слоев. В таких исполнениях первые и вторые слои считаются как пары из первого и второго слоя. Соответственно два слоя, каждый из которых включает первый слой и второй слой, состоят из четырех ламинатных слоев (т.е., каждый слой считается отдельно).

Помимо методов подготовки твердых хромоникелевых материалов, данное описание направлено на твердые хромоникелевые материалы, включая твердые хромоникелевые покрытия и изготовленные электрохимическим осаждением хромоникелевые объекты, подготовленные посредством раскрытых выше методов.

Свойства и применения хромоникелевых наноламинатных покрытий

Свойства поверхности

Раскрытые в настоящем описании хромоникелевые материалы обладают рядом свойств, благодаря которым возможно их эффективное использование как в промышленных, так и в декоративных целях. Нанесенные покрытия выравниваются автоматически и, в зависимости от точного состава внешнего слоя, могут отражать видимый свет. Соответственно твердые хромоникелевые материалы могут заменять хромирование в различных применениях, в которых требуется отражающая металлическая поверхность. К таким применениям относятся, но не ограничиваются ими, зеркала, автомобильные детали, например, бамперы и крылья, декоративная отделка и т.д.

В одном осуществлении раскрытые в настоящем описании хромоникелевые ламинатные покрытия имеют неровность поверхности (средняя арифметическая неровность или Ra) менее 0,1 мкм (например, 0,09, 0,08, 0,07 или 0,05 мкм).

Твердость

Использование наноламинирования позволяет увеличить твердость хромоникелевых сплавов до уровня выше твердости, наблюдаемой у однородных электроосажденных хромоникелевых составов (сплавов), которые не прошли тепловую обработку и обладают такой же толщиной и средним составом, как твердые хромоникелевые наноламинатные материалы. Далее, хромоникелевые ламинатные материалы имеют микротвердость по Виккерсу согласно ASTM E384-11e1 550-750, 550-600, 600-650, 650-700, 700-750 или больше 750, но меньше 900, 950, 1000 или 1100 единиц без тепловой обработки. Использование тепловой обработки в присутствии других элементов, например P, C в первых и вторых слоях может повысить твердость покрытия.

В другом осуществлении раскрытые в настоящем описании хромоникелевые материалы состоят из чередующихся первых и вторых слоев, причем первые слои включают в себя никель или хромоникелевый сплав, а вторые - хромоникелевый сплав. Такие материалы имеют микротвердость по Виккерсу согласно ASTM E384-11e1 550-750, 550-600, 600-650, 650-700, 700-750, 750-800 или 800-850 без тепловой обработки.

В одном осуществлении раскрытые в настоящем описании хромоникелевые материалы состоят из чередующихся первых и вторых слоев, причем первые слои включают в себя никель или хромоникелевый сплав, а вторые - хромоникелевый сплав. Такие материалы имеют микротвердость по Виккерсу согласно ASTM E384-11e1 550-750, 550-600, 600-650, 650-700, 700-750, 750-800 или 800-850 без тепловой обработки.

Абразивоустойчивость

Благодаря своей высокой твердости хромоникелевые ламинатные материалы являются эффективным средством обеспечения сопротивления истиранию, особенно в случаях, когда они используются в качестве покрытий. В одном осуществлении хромоникелевые наноламинатные покрытия, не прошедшие тепловую обработку, показывают потерю веса на 5, 10, 20, 30 или 40% меньше, чем однородные электроосажденные хромоникелевые составы (сплавы), которые не прошли тепловую обработку и обладают такой же толщиной и средним составом, как твердые хромоникелевые наноламинатные материалы, при испытаниях с помощью прибора Табера с колесами CS-10 и нагрузкой 250 г при комнатной температуре с одинаковой скоростью для обоих образцов (например, 95 об/мин). В другом осуществлении хромоникелевые ламинатные составы показывают более высокую абразивоустойчивость при испытаниях по ASTM D4060, чем их однородные аналоги (например, однородный электроосажденный аналог со сред-

ним составом, как у хромоникелевого ламинатного материала).

Коррозионная стойкость

Поведение органических, керамических, металлических и металлосодержащих покрытий в коррозионных средах зависит в первую очередь от их химического состава, микроструктуры, адгезионных свойств, толщины и гальванического взаимодействия с проводящей подложкой, на которую они наносятся.

NiCr обычно выступает в качестве защитного покрытия, будучи более электроотрицательным (благородным), чем проводящая подложка, на которые он наносится, например, подложки на основе железа. Таким образом, хромоникелевые покрытия образуют преграду для кислорода и других веществ (например, воды, кислоты, основания, солей и/или H_2S), которые вызывают коррозионные повреждения, включая окислительную коррозию. При появлении повреждений или царапин на защитном покрытии, которое является более благородным, чем его проводящая подложка, или в случае неполного покрытия, покрытия не будут эффективны и могут ускорить коррозию проводящей подложки в области пересечения проводящей подложки с покрытием, что приведет к избирательным повреждениям проводящей подложки. Следовательно, покрытия, изготовленные из раскрытых в настоящем описании твердых хромоникелевых покрытий, обладают преимуществами по сравнению с более мягкими хромоникелевыми наноламинатными покрытиями, так как они менее склонны допустить распространение царапины до поверхности чувствительной к коррозии проводящей подложки. Другим преимуществом раскрытых в настоящем описании твердых хромоникелевых ламинатных покрытий является их полностью плотная структура, в которой отсутствуют существенные поры или микротрещины, простирающиеся от поверхности покрытия до проводящей подложки. Во избежание образования микротрещин первый слой может представлять собой вязкий слой с высоким содержанием никеля, который предотвращает образование непрерывных трещин от поверхности покрытия до проводящей подложки. Микротрещины, возникающие в твердых хромовых слоях, являются небольшими по размеру и расположены недалеко друг от друга. Отсутствие пор и непрерывных микротрещин более эффективно предотвращает попадание веществ, вызывающих коррозию, на проводящую подложку, в связи с чем описанные здесь хромоникелевые ламинатные покрытия более эффективны для защиты проводящей подложки от окислительного повреждения, чем электроосажденный хром эквивалентной толщины.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ формирования многослойного покрытия, включающий:

(а) установление контакта по меньшей мере части поверхности проводящей подложки или проводящей матрицы с раствором электролита, содержащим соль никеля и соль хрома;

(б) осаждение первого слоя, содержащего первый хромоникелевый сплав, содержащий более чем примерно 92 мас.% никеля и по меньшей мере 0,1 мас.% хрома, на по меньшей мере часть поверхности проводящей подложки или проводящей матрицы путем пропускания первого электрического тока через проводящую подложку или проводящую матрицу; и осаждение второго слоя, содержащего второй хромоникелевый сплав, содержащий по меньшей мере 0,1 мас.% никеля и от примерно 14 до примерно 40 мас.% хрома, на упомянутую по меньшей мере часть поверхности путем пропускания второго электрического тока через проводящую подложку или проводящую матрицу; и

(в) повторение этапа (б) ещё два раза с формированием тем самым многослойного покрытия с чередующимися первыми слоями из первого хромоникелевого сплава и вторыми слоями из второго хромоникелевого сплава на по меньшей мере части поверхности проводящей подложки или проводящей матрицы.

2. Способ по п.1, в котором пропускание первого электрического тока и второго электрического тока через проводящую подложку или проводящую матрицу включает выполнение чередования импульсов первого электрического тока и второго электрического тока с заданными длительностями.

3. Способ по п.1, в котором раствор электролита представляет собой водный раствор, содержащий по меньшей мере один комплексообразователь.

4. Способ по п.3, в котором упомянутый по меньшей мере один комплексообразователь выбран из группы, включающей лимонную кислоту, этилендиаминтетрауксусную кислоту (ЭДТК), триэтанолламин (ТЭА), этилендиамин (ЭДА), муравьиную кислоту, уксусную кислоту, гликолевую кислоту, малоновую кислоту, соль щелочного металла и аммониевую соль.

5. Способ по п.1, в котором выбирают значение первого электрического тока из диапазона значений от приблизительно 10 до приблизительно 100 mA/cm^2 , а значение второго электрического тока выбирают из диапазона значений от приблизительно 100 до приблизительно 500 mA/cm^2 .

6. Способ по п.1, в котором каждый из первых слоев содержит приблизительно более чем 93 мас.% никеля, а остальное из одного или более других элементов содержит по меньшей мере 0,1 мас.% хрома.

7. Способ по п.1, в котором при этом каждый из вторых слоев содержит от приблизительно 14 до приблизительно 21 мас.% хрома, а остальное из одного или более других элементов содержит по меньшей мере 0,1 мас.% никеля.

8. Способ по п.1, в котором в состав первого слоя и/или второго слоя входит от одного до четырех или более элементов, независимо выбранных для каждого из первого и второго слоя из группы элементов, включающей углерод (C), кобальт (Co), медь (Cu), железо (Fe), индий (In), марганец (Mn), ниобий (Nb), вольфрам (W), молибден (Mo) и фосфор (P).

9. Способ по п.1, в котором формируют по меньшей мере пятьдесят чередующихся первых и вторых слоев.

10. Способ по п.1, дополнительно включающий отделение многослойного покрытия от проводящей подложки или проводящей матрицы.

11. Подложка, содержащая многослойное покрытие, сформированное способом по любому из пп.1-10.

12. Подложка, содержащая многослойное покрытие, включающее множество чередующихся первых и вторых слоев, причем первые слои из первого хромоникелевого сплава, содержащего более чем примерно 92 мас.% никеля и по меньшей мере 0,1 мас.% хрома, а вторые слои из второго хромоникелевого сплава, содержащего по меньшей мере 0,1 мас.% никеля и от примерно 14 до примерно 40 мас.% хрома.

13. Подложка по п.12, в которой процентное содержание никеля в каждом первом слое составляет более чем приблизительно 92 мас.%, а процентное содержание хрома в каждом втором слое выбрано из диапазона процентных содержаний 14-21 мас.%.

14. Подложка по п.12, в которой многослойное покрытие имеет значение микротвердости по Виккерсу, измеренное согласно стандарту ASTM E384-11e1, выбранное из группы диапазонов значений, включающих 550-750, 750-800 или 800-850, без термической обработки.

15. Подложка по п.12, дополнительно содержащая проводящую подложку, которая содержит по меньшей мере один элемент, выбранный из C, Co, Cu, Fe, In, Mn, Nb, W и Mo.

16. Подложка по п.12, в которой первые слои и/или вторые слои содержат один или более элементов, независимо выбранных из группы, состоящей из C, Co, Cu, Fe, In, Mn, Nb, W, Mo и P.

