

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **041389**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.10.19

(21) Номер заявки
201990655

(22) Дата подачи заявки
2017.09.07

(51) Int. Cl. **C25D 7/00** (2006.01)
C25D 5/10 (2006.01)
C25D 5/14 (2006.01)
C25D 5/18 (2006.01)
C25D 17/20 (2006.01)
C25D 17/26 (2006.01)
C25D 17/16 (2006.01)

(54) СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ЗАГОТОВКАХ И ВЫПОЛНЕННЫЕ ИМИ ИЗДЕЛИЯ

(31) **62/385,071**

(32) **2016.09.08**

(33) **US**

(43) **2019.09.30**

(86) **PCT/US2017/050533**

(87) **WO 2018/049062 2018.03.15**

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

(72) Изобретатель:
**Морган Ричард Джеймс, Ли Гохуа,
Ломасни Кристина Энн (US)**

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

(56) US-A1-2008102360
US-A-4105526
KR-A-20150132043
US-A1-2016024663
US-A1-2008226976
US-A-5059493

(57) Способы получения многослойных покрытий на металлических изделиях с использованием способов гальваностегии, таких как барабанная металлизация, вибрационная металлизация, металлизация в качающейся емкости или другие бесподвесочные способы, которые включают перемещение металлизированных изделий в контейнерном устройстве, а также изделия, выполненные такими способами. Варианты осуществления таких способов включают модуляцию массопереноса для создания модулированных по составу покрытий.

041389

B1

041389

B1

Область техники

Настоящее изобретение в общем относится к созданию многослойных покрытий на заготовках с использованием способов гальваностегии, таких как барабанная металлизация, металлизация в вибрационной корзине, металлизация в качающейся емкости, или другие бесподвесочные способы, которые предусматривают перемещение металлизируемых заготовок в контейнерном устройстве, а также к изделиям, выполненным такими способами. Варианты осуществления таких способов включают модуляцию массопереноса для создания модулированных по составу покрытий.

Предпосылки изобретения

Электроосаждение рассматривается как недорогой способ формирования плотного покрытия или плакировки на разнообразных электропроводящих материалах, в том числе металлах, сплавах, проводящих полимерах и т.п. Электроосаждение также успешно применялось для осаждения наноламинатных покрытий на непроводящие материалы, такие как непроводящие полимеры, введением подходящих материалов в непроводящий полимер для придания ему достаточной проводимости или обработкой поверхности, чтобы сделать ее проводящей, например осаждением методом химического восстановления никеля, меди, серебра, кадмия и т.д., в разнообразных технических применениях. Электроосаждение также было продемонстрировано как эффективное средство получения многослойных и наноламинатных покрытий, плакировок, материалов и изделий, в которых отдельные слои "ламината" могут варьировать по составу металла, керамики, металлоорганической композиции и/или характеристикам микроструктуры.

Хотя способы электроосаждения известны, в данной области остается потребность в способах электроосаждения многослойных покрытий на заготовках, нанесение которых экономически невыгодно или конструктивно непригодно при известных способах металлизации на подвесках или рейках. Настоящее изобретение обеспечивает это и связанные с ним преимущества.

Сущность изобретения

Настоящее изобретение предлагает, помимо прочего, способы металлизации партии заготовок с использованием бесподвесочных систем, таких как металлизация в барабане и вибрационной корзине, для создания на них многослойных (в том числе нанослойных, так называемых "наноламинатных") покрытий и изделия, изготовленные такими способами.

В вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает способ получения множества изделий гальваностегией партии заготовок, включающий приведение по меньшей мере части партии заготовок в контакт с ванной электроосаждения в контакте по меньшей мере с частью контейнерного устройства, причем ванна электроосаждения содержит по меньшей мере первый и второй электроосаждаемые материалы; перемещение части партии заготовок приведением в движение контейнерного устройства в заданном режиме движения; электроосаждение первого идентифицируемого слоя по меньшей мере на часть заготовок в партии подведением первого электрического тока в течение первого количества времени по меньшей мере через два катодных контакта, которые создают по меньшей мере прерывистый электрический контакт с частью партии заготовок, причем первый идентифицируемый слой содержит по меньшей мере первый и второй электроосаждаемые материалы; и электроосаждение второго идентифицируемого слоя на часть заготовок в партии подведением второго электрического тока в течение второго количества времени через катодные контакты, причем второй идентифицируемый слой содержит по меньшей мере первый и второй электроосаждаемые материалы, а состав, размер зерен, структура или толщина или их сочетание второго идентифицируемого слоя отличаются от таковых у первого идентифицируемого слоя.

В дополнительных вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает способ формирования множества изделий формированием наноламинатного покрытия на множестве заготовок, включающий приведение по меньшей мере части множества заготовок в контакт с ванной электроосаждения в контакте с внутренним объемом барабана, причем ванна электроосаждения содержит по меньшей мере первый и второй электроосаждаемые материалы, при этом заготовки, каждая независимо, имеют самый длинный размер, а барабан имеет длину и радиус; вращение барабана; электроосаждение первого идентифицируемого слоя по меньшей мере на часть множества заготовок подведением первого электрического тока в течение первого количества времени по меньшей мере через два катода с размещенными внутри внутреннего объема барабана концами, отделенными друг от друга расстоянием, причем первый идентифицируемый слой содержит по меньшей мере первый и второй электроосаждаемые материалы; и электроосаждение второго идентифицируемого слоя на часть множества заготовок подведением второго электрического тока в течение второго количества времени через упомянутые по меньшей мере два катода, причем второй идентифицируемый слой содержит по меньшей мере первый и второй электроосаждаемые материалы, при этом по меньшей мере одно из состава, размера зерен, структуры и толщины или их сочетаний второго идентифицируемого слоя отличается от таковых у первого идентифицируемого слоя.

В других дополнительных вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает изделие, изготовленное по способу по изобретению. В других вариантах осуществления настоящее изобретение предлагает изделие, включающее наноламинатное покрытие, причем наноламинатное покрытие содер-

жит первый идентифицируемый слой, имеющий толщину в диапазоне от примерно 150 до примерно 20000 нм, в одном или более местах на изделии, причем первый идентифицируемый слой содержит по меньшей мере первый и второй компоненты, причем первый идентифицируемый слой имеет первый состав, первый размер зерен и первую зеренную структуру; второй идентифицируемый слой, имеющий толщину в диапазоне от примерно 150 до примерно 20000 нм, в одном или более местах на изделии, причем второй идентифицируемый слой содержит первый и второй компоненты, причем второй идентифицируемый слой имеет второй состав, второй размер зерен и вторую зеренную структуру, при этом по меньшей мере одно из второго состава, второго размера зерен и второй зеренной структуры или их сочетаний отличается от первого состава, первого размера зерен и первой зеренной структуры; и одну или более неоднородностей, характеризующихся направленной внутрь деформацией первого и второго идентифицируемых слоев в сторону поверхности подложки.

Варианты осуществления приведенных здесь способов включают металлизацию партии заготовок для получения идентифицируемых слоев наноламинатного покрытия на множестве заготовок в партии. Например, некоторые варианты осуществления включают по меньшей мере первый и второй идентифицируемые слои. Представленные здесь варианты осуществления включают партию заготовок, имеющих идентифицируемые слои наноламинатного покрытия на множестве заготовок в партии.

Варианты осуществления описанных здесь бесподвесочных способов предусматривают модулированные по массопереносу процессы нанесения наноламинатных покрытий. В таких процессах составы сплавов в индивидуальных слоях наноламинатного покрытия можно варьировать путем модуляции частоты электрохимического осаждения между различными плотностями тока. В вариантах осуществления плотности тока и другие параметры осаждения согласуются с параметрами конкретного применяемого способа металлизации для того, чтобы добиться модуляции состава наноламинатных слоев, имеющих желательные свойства.

В вариантах осуществления слои содержат один, два, три, четыре или более элементов, независимо выбранных из группы, состоящей из Ag, Al, Au, B, Be, C, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, In, Ir, Mg, Mn, Mo, Nb, Nd, Ni, P, Pd, Pt, Re, Rh, Sb, Si, Sn, Pb, Ta, Ti, W, V, Zn и Zr, причем каждый из независимо выбранных металлов присутствует в количествах свыше 0,1 мас.%. В дополнительных вариантах осуществления каждый из независимо выбранных металлов присутствует в количествах более 0,05, 0,01, 0,005 или 0,001 мас.%. В пределы таких вариантов осуществления этого изобретения входят слои покрытия, содержащие разнообразные элементы, в том числе Ni, Zn, Co, Al и Fe. В пределы таких вариантов осуществления входят коррозионностойкие покрытия, содержащие Zn и Ni, где никель составляет от 11 до 17% по массе, а остальной массовый процент покрытия, т.е. остальное, содержит Zn.

В вариантах осуществления первый идентифицируемый слой в многослойных покрытиях во множестве имеет толщину в одном или более местах на изделии, которая составляет по меньшей мере примерно 200 нм. В других вариантах осуществления первый идентифицируемый слой в многослойных покрытиях во множестве имеет толщину в одном или более местах на изделии, которая составляет по меньшей мере примерно 250 нм. В дополнительных вариантах осуществления первый идентифицируемый слой в многослойных покрытиях во множестве имеет толщину в одном или более местах на изделии, которая составляет до 1 мкм. В других дополнительных вариантах осуществления первый идентифицируемый слой в многослойных покрытиях во множестве имеет толщину в одном или более местах на изделии, которая составляет более 1 мкм.

В вариантах осуществления второй идентифицируемый слой подобным же образом также имеет толщину по меньшей мере примерно 200 нм в одном или более местах на изделии. В других вариантах осуществления второй идентифицируемый слой в многослойных покрытиях во множестве составляет примерно 250 нм в одном или более местах на изделии. Например, второй слой имеет толщину от примерно 200 до примерно 400 нм в одном или более местах на изделии.

В вариантах осуществления в одном или более местах на изделии второй идентифицируемый слой имеет практически такую же толщину, как и первый слой, или является более тонким, чем первый слой. В других вариантах осуществления в одном или более местах на изделии второй слой является более толстым, чем первый слой. Например, первый слой может иметь толщину в диапазоне от примерно 200 до примерно 400 нм, а второй слой может иметь толщину в диапазоне от примерно 600 до примерно 1000 нм. В других вариантах осуществления в одном или более местах на изделии второй слой является значительно более тонким, чем первый слой. Например, второй слой может иметь толщину в диапазоне от примерно 200 до примерно 400 нм в одном или более местах на изделии, а первый слой может иметь большую толщину, чем примерно 600 нм, в одном или более местах на изделии. В некоторых таких вариантах осуществления первый слой имеет толщину в диапазоне от примерно 600 до примерно 1000 нм (или более) в одном или более местах на изделии. В вариантах осуществления толщина измеряется для целей сравнения на безрезьбовой поверхности.

В вариантах осуществления изделия с наноламинатными покрытиями во множестве имеют коррозионностойкие покрытия. В вариантах осуществления наноламинатные покрытия обеспечивают по меньшей мере от 1000 до свыше 15000 ч до появления первой красной ржавчины, когда испытываются в условиях соляного тумана по стандарту ASTM-B-117-11.

Многослойные покрытия, предусмотренные этим изобретением, и, в частности, предусмотренные этим изобретением нанослойные металлы представляют интерес для самых разнообразных назначений, включая конструкционные, термические и коррозионностойкие применения благодаря их уникальным свойствам вязкости разрушения, усталостной прочности, термостойкости, износостойкости, сопротивления истиранию и химическим свойствам. Способы получения таких наноламинатных покрытий описываемыми здесь методами изготовления и изделия с многослойными (например, наноламинатными) покрытиями, полученные приведенными здесь способами, представляют интерес благодаря возможности их изготовления с невысокими затратами и впечатляющим характеристикам материалов. А значит, электроосаждение описываемыми здесь способами представляет собой эффективное средство получения многослойных (например, наноламинатных) материалов и покрытий, в которых идентифицируемые, индивидуальные слои "ламината" могут варьироваться по составу (например, концентрации металлов в сплаве и т.д.) или структуре (например, микроструктуре, морфологии, толщине слоев, плотности слоев и т.д.) осажденных компонентов. В дополнение, изготовленные наноламинатные покрытия могут иметь воспроизводимые длины волн, которые могут быть практически непрерывными на протяжении участков поверхности заготовки. В некоторых вариантах осуществления покрытие представляет собой плакировку.

Краткое описание некоторых видов на чертежах

Фиг. 1А-1Е иллюстрируют примеры некоторых из разных заготовок, которые могут быть покрыты (например, металлизированы в барабане), как здесь описано, и показывают различные поверхности, где покрытия могут быть нанесены и измерены.

Фиг. 2А-2С представляют собой полученные в сканирующем электронном микроскопе изображения сечения наноламинатных покрытий в соответствии с вариантами осуществления этого изобретения.

Фиг. 3А и 3В представляют собой схематические иллюстрации одного варианта осуществления конфигурации барабанной металлизации, которая может быть использована для создания наноламинатных покрытий, как описано здесь.

Фиг. 4 иллюстрирует область наблюдения в эксперименте с перемешиванием, описанном в Примере 4.

Фиг. 5 иллюстрирует конфигурацию барабана для экспериментального определения дрожания, как описано здесь и в Примере 5.

Фиг. 6 представляет собой график среднего тока, измеренного во времени в ходе эксперимента с дрожанием, как описано здесь в Примере 5.

Фиг. 7 представляет график среднего тока, измеренного для различных комбинаций параметров барабанной металлизации, как описано в Примере 5.

Фиг. 8 показывает гайки и шайбы, в которых отношение концентрации цинка к концентрации никеля варьирует в соседних слоях, полученных с использованием ванны, содержащей соли цинка и никеля, как описано в Примере 6.

Подробное описание

Это изобретение относится к нанесению покрытий на партию заготовок посредством применения способов бесподвесочной металлизации, таких как барабанная металлизация, вибрационная металлизация или другие способы металлизации, в которых на заготовках создаются многослойные покрытия. Такие способы могут быть полезными, например, для металлизации некоторого количества мелких заготовок, которые могут быть затруднительно или слишком дорого в плане трудозатрат покрывать на подвеске. Описываемые здесь варианты осуществления также предусматривают модулируемые по массопереносу процессы, в которых состав слоев "ламината" модулируют за счет вариаций плотности тока, других технологических параметров в процессе металлизации, или и того, и другого.

Перед более подробным изложением этого изобретения для лучшего его понимания может быть полезным привести определения некоторых применяемых здесь терминов. Дополнительные определения излагаются на протяжении этого описания.

"Электроосаждение" или "электроосажденный" подразумевает процесс или полученный продукт соответственно, в котором применяется электролиз для осаждения покрытия на заготовку. Другими словами, заготовку приводят в контакт с раствором электролита (например, частично погружают или полностью погружают в него), содержащим один или более ионов (например, металла, керамики, и т.д.), в то время как через заготовку и раствор электролита пропускают электрический ток, приводящий к осаждению тонкого покрытия на поверхности заготовки.

Для целей этого изобретения "покрытия" включают тонкие слои, которые нанесены электроосаждением на поверхность заготовки. Поэтому используемые здесь "покрытия" включают плакировки, которые составлены из последовательности тонких электроосажденных слоев на поверхности оправки, причем оправку удаляют после формирования электроосажденных слоев. Плакировки после формирования обычно прикрепляют к другому изделию в качестве защитного слоя.

Для целей этого изобретения термин "многослойный" или "ламинатный" относится к материалам (например, покрытиям), которые содержат два или более слоя. "Наноламинатные покрытия" в смысле этого изобретения представляют собой покрытия, содержащие два или более слоя, в которых каждый из

индивидуальных слоев имеет толщину менее 10000 нм (т.е. 10 мкм). Другими словами, термин "наноламинатный" в "наноламинатных покрытиях" в этом описании изобретения относится к толщине слоев в покрытии, а не ко всей толщине покрытия, состоящего из индивидуальных слоев. Описываемые здесь процессы в особенности пригодны для создания наноламинатных покрытий, однако они несомненно могут быть использованы также для изготовления изделий, в которых индивидуальные слои являются более толстыми, чем 10 мкм.

Термин "длина волны" имеет отношение к толщине двух соседних слоев, которые сформированы в едином цикле осаждения в тех вариантах осуществления, где плотность тока представляет собой периодическую функцию.

Выражение "периодический слой" относится к индивидуальному слою последовательности из двух или более (например, трех или более, или четырех или более) неидентичных слоев (типов электроосажденных слоев), которые многократно наносятся на заготовку. Последовательности неидентичных слоев, которые многократно наносятся, имеют вариации по меньшей мере одного из состава, размера зерен, металлической композиции и/или структуры относительно других типов электроосажденных слоев, которые многократно наносятся в такой последовательности. В некоторых вариантах осуществления последовательности неидентичных слоев осаждают в порядке чередования первого и второго слоев.

"Полностью плотный" обозначает, что электроосажденный материал практически не содержит точечных отверстий, полостей и трещин, которые обнажали бы подложку для воздействия корродирующих агентов ("коррозионно-агрессивных веществ"), контактирующих с описываемыми здесь покрытиями или плакировками.

Термин "заготовка" охватывает любой предмет с поверхностью, на которой электроосаждается покрытие. Заготовки включают подложки, которые представляют собой те объекты, на которые наносится покрытие, и оправки, которые представляют собой подложки, с которых покрытие удаляется после формирования. Заготовки могут быть образованы из проводящего материала (например, металла), образованы из смеси проводящего и непроводящего материалов (например, смеси полимер-металл) или покрыты проводящим материалом (например, непроводящий материал, покрытый металлическим слоем посредством осаждения методом химического восстановления, т.е. неэлектрохимического осаждения).

Заготовка, используемая в вариантах осуществления настоящего изобретения, может быть любой подходящей заготовкой. В вариантах осуществления заготовка выполнена из металла или металлического сплава. В некоторых вариантах осуществления заготовка выполнена из стального сплава. В определенных вариантах осуществления стальной сплав включает С и Fe; С, Fe и Мо или С, Fe, Мо и Со. В других вариантах осуществления заготовка выполнена из пластика или полимерного материала. В некоторых вариантах осуществления пластик или полимерный материал включает ариламиды, акриламиды, полибензимидазол (PBI), полиэфиримид, полиэфиркетонкетон (PEKK), полиэфирэфиркетон (PEEK), полиамид, полиимид, полиамидимиды, полифениленоксид (PPO), полистирол (PS), полифениленоксид (PPO) и полистирол (PS), полифталамид (PPA), поливиниловый спирт (PVA), акрилонитрил-бутадиен-стирольный сополимер (ABS), поликарбонат (PC), полимолочную кислоту (PLA), PC/ABS, целлюлозное волокно, полифенилсульфон (PPSU), термореактивные полимеры, PBI-PEEK, мочевины, эпоксиды, цианатные сложные эфиры, полиуретаны или любое их сочетание.

"Изделие" описывает готовый продукт из заготовки, которая была покрыта описываемым здесь способом. Поэтому изделие представляет собой заготовку с многослойным, наноламинатным или микроламинатным покрытием или плакировкой после того, как была удалена оправка.

Приведенные здесь варианты осуществления предусматривают партию металлических изделий, имеющих идентифицируемые слои наноламинатного покрытия на множестве изделий в партии. В таких процессах "множество изделий" может включать все изделия в партии или же может включать подмножество, выбранное из всех изделий в партии. Другими словами, не все из изделий в партии могут быть снабжены желательным наноламинатным покрытием и/или иметь желательные характеристики одного или более описанных здесь вариантов осуществления. Если менее чем все изделия в партии обладают желательными характеристиками конкретного варианта осуществления, то упоминаемое здесь "множество" будет включать те изделия в пределах партии, которые определены (после обследования, измерения и/или тестирования, если необходимо) как снабженные наноламинатным покрытием согласно описываемым здесь способам или имеющие описанные здесь желательные характеристики.

Используемая здесь аббревиатура "ASTM" подразумевает (ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA, 19428-2959). Там, где в этом описании делается ссылка на стандарт ASTM, имеющий более чем одну версию, и номер версии не указывается, ссылка должна пониматься как направленная на стандарт ASTM, действительный на момент подачи самого раннего приоритетного документа в патентном семействе.

Термин "примерно" имеет значение, типично приписываемое ему специалистом с обычной квалификацией в данной области техники при употреблении в связи с указанным численным значением или диапазоном, т.е. обозначающее несколько большие или несколько меньшие, чем указанные значение или диапазон, в пределах диапазона $\pm 20\%$ от указанного значения; $\pm 19\%$ от указанного значения;

$\pm 18\%$ от указанного значения; $\pm 17\%$ от указанного значения; $\pm 16\%$ от указанного значения; $\pm 15\%$ от указанного значения; $\pm 14\%$ от указанного значения; $\pm 13\%$ от указанного значения; $\pm 12\%$ от указанного значения; $\pm 11\%$ от указанного значения; $\pm 10\%$ от указанного значения; $\pm 9\%$ от указанного значения; $\pm 8\%$ от указанного значения; $\pm 7\%$ от указанного значения; $\pm 6\%$ от указанного значения; $\pm 5\%$ от указанного значения; $\pm 4\%$ от указанного значения; $\pm 3\%$ от указанного значения; $\pm 2\%$ от указанного значения или $\pm 1\%$ от указанного значения.

Термин "практически" имеет значение, обычно приписываемое ему специалистом с обычной квалификацией в данной области техники при употреблении для описания физической характеристики предмета, т.е. указывающее на то, что предмет обладает указанной характеристикой в значительной мере, например, в пределах диапазона $\pm 20\%$ от указанной характеристики; $\pm 19\%$ от указанной характеристики; $\pm 18\%$ от указанной характеристики; $\pm 17\%$ от указанной характеристики; $\pm 16\%$ от указанной характеристики; $\pm 15\%$ от указанной характеристики; $\pm 14\%$ от указанной характеристики; $\pm 13\%$ от указанной характеристики; $\pm 12\%$ от указанной характеристики; $\pm 11\%$ от указанной характеристики; $\pm 10\%$ от указанной характеристики; $\pm 9\%$ от указанной характеристики; $\pm 8\%$ от указанной характеристики; $\pm 7\%$ от указанной характеристики; $\pm 6\%$ от указанной характеристики; $\pm 5\%$ от указанной характеристики; $\pm 4\%$ от указанной характеристики; $\pm 3\%$ от указанной характеристики; $\pm 2\%$ от указанной характеристики или $\pm 1\%$ от указанной характеристики. Например, предмет может считаться практически круглым, если любые два измерения диаметра предмета находятся в пределах диапазона ± 20 , ± 19 ; ± 18 ; ± 17 ; ± 16 ; ± 15 ; ± 14 ; ± 13 ; ± 12 ; ± 11 ; ± 10 ; ± 9 ; ± 8 ; ± 7 ; ± 6 ; ± 5 ; ± 4 ; ± 3 ; ± 2 или $\pm 1\%$ друг от друга.

Будучи используемым в связи с объектом сравнения (например, первое покрытие является значительно более толстым, чем второе покрытие), понятие "значительно" используется как означающее, что разница составляет по меньшей мере $\pm 20\%$ указанной характеристики; $\pm 19\%$ указанной характеристики; $\pm 18\%$ указанной характеристики; $\pm 17\%$ указанной характеристики; $\pm 16\%$ указанной характеристики; $\pm 15\%$ указанной характеристики; $\pm 14\%$ указанной характеристики; $\pm 13\%$ указанной характеристики; $\pm 12\%$ указанной характеристики; $\pm 11\%$ указанной характеристики; $\pm 10\%$ указанной характеристики; $\pm 9\%$ указанной характеристики; $\pm 8\%$ указанной характеристики; $\pm 7\%$ указанной характеристики; $\pm 6\%$ указанной характеристики; $\pm 5\%$ указанной характеристики; $\pm 4\%$ указанной характеристики; $\pm 3\%$ указанной характеристики; $\pm 2\%$ указанной характеристики или $\pm 1\%$ указанной характеристики.

Термины или понятия, используемые в контексте описания изобретения в единственном числе (особенно в контексте нижеследующей формулы изобретения), должны толковаться как охватывающие и единственное, и множественное число (т.е. "один или более"), если только здесь не оговорено иное или определенно не отрицается контекстом. Приведенные здесь диапазоны значений предназначены служить в качестве метода сокращения ссылок по отдельности на каждое конкретное значение, попадающее в пределы диапазона. В настоящем описании любой диапазон концентраций, диапазон процентных содержаний, диапазон соотношений или диапазон целых чисел должен пониматься как включающий значение любого целого числа в пределах указанного диапазона и, если это уместно, его долей (таких как одна десятая и одна сотая целого числа), если не оговорено иное. Кроме того, любой указанный здесь численный диапазон, относящийся к любой физической характеристике, такой как размер или толщина, следует понимать как включающий любое целое число в пределах указанного диапазона, если не оговорено иное. Если здесь не оговаривается иное, каждое индивидуальное значение включено в описание, как если бы оно было указано здесь отдельно.

Применение альтернативы (например, "или") должно пониматься как означающее одну, обе или любую комбинацию альтернативных вариантов. Различные описанные выше варианты осуществления могут быть скомбинированы для создания дополнительных вариантов осуществления. Группировки описываемых здесь альтернативных элементов или вариантов осуществления изобретения не должны толковаться как ограничения. Каждый член группы может быть указан и заявлен по отдельности или в любом сочетании с другими членами группы или найденным здесь другими элементами. Союз "или", используемый здесь в описании и в формуле изобретения, должен пониматься как означающий "любой или оба" из объединенных таким образом элементов, т.е. элементов, которые присутствуют совместно в некоторых случаях и присутствуют порознь в других случаях. Множественные элементы, перечисленные с союзом "или", должны толковаться таким же образом, т.е. "один или более" из объединенных таким образом элементов. Необязательно могут присутствовать другие элементы, иные, нежели элементы, конкретно указанные с союзом "или", имеют ли они или не имеют отношение к тем конкретно указанным элементам. Так, в качестве неограничивающего примера, упоминание "А или В" при использовании в связи с неограничивающей терминологией, такой как "содержащий" или "включающий", может означать в одном варианте осуществления только А (необязательно включая иные элементы, нежели В), в еще одном варианте осуществления - только В (необязательно включая иные элементы, нежели А), в еще одном дополнительном варианте осуществления - как А, так и В (необязательно включая другие элементы) и т.д.

Выражение "и/или", используемое здесь в описании и в формуле изобретения, должно пониматься

как означающее "любой или оба" из объединенных таким образом элементов, т.е. элементов, которые присутствуют совместно в некоторых случаях и присутствуют порознь в других случаях. Множественные элементы, перечисленные с "и/или" должны толковаться таким же образом, т.е. "один или более" объединенных таким образом элементов. Необязательно могут присутствовать другие элементы, иные, нежели элементы, конкретно указанные с союзом "и/или", имеют ли они или не имеют отношение к тем конкретно указанным элементам. Так, в качестве неограничивающего примера, упоминание "А и/или В" при использовании в связи с неограничивающей терминологией, такой как "содержащий" или "включающий", может означать в одном варианте осуществления только А (необязательно включая иные элементы, нежели В), в еще одном варианте осуществления - только В (необязательно включая иные элементы, нежели А), в еще одном дополнительном варианте осуществления - как А, так и В (необязательно включая другие элементы) и т.д.

Применяемое здесь в описании и в формуле изобретения выражение "по меньшей мере один" со ссылкой на список из одного или более элементов должно пониматься как означающее по меньшей мере один элемент, выбранный из любых одного или более элементов в списке элементов, но необязательно включая по меньшей мере один из каждого и всякого элемента, конкретно перечисленного в пределах списка элементов и не исключая любые сочетания элементов из списка элементов. Это определение также допускает, что необязательно могут присутствовать другие элементы, нежели элементы, конкретно указанные в пределах того списка элементов, к которому относится выражение "по меньшей мере один", имеют ли они или не имеют отношение к тем конкретно указанным элементам. Так, в качестве неограничивающего примера, "по меньшей мере один из А и В" (или, эквивалентно, "по меньшей мере один из А или В", или, эквивалентно, "по меньшей мере один из А и/или В") может относиться в одном варианте осуществления по меньшей мере к одному А, необязательно включая более чем один А, без присутствия В (и необязательно включая иные элементы, чем А), в еще одном варианте осуществления - по меньшей мере к одному В, необязательно включая более чем один В, без присутствия А (и необязательно включая иные элементы, чем А), в еще одном дополнительном варианте осуществления - по меньшей мере к одному А, необязательно включая более чем один А, и по меньшей мере одному В, необязательно включая более чем один В (и необязательно включая другие элементы) и т.д.

В контексте этого описания слова "процесс" и "способ" являются синонимичными. Также должно быть понятно, что, если явно не оговорено иное, описываемые здесь и заявленные ниже процессы могут включать стадии в дополнение к указанным стадиям и порядок следования стадий или действий процесса необязательно ограничен тем порядком, в котором эти стадии или действия процесса указаны.

Каждый раскрытый здесь вариант осуществления может содержать, состоять по существу из или состоять из конкретных указанных элемента, стадии, ингредиента или компонента. Термин "содержать" или "содержит" означает "включает, но не ограничен этим" и допускает включение неуказанных элементов, стадий, ингредиентов или компонентов, даже в значительных количествах. Выражение "состоящий из" исключает любые элемент, стадию, ингредиент или компонент, которые конкретно не указаны. Выражение "состоящий по существу из" ограничивает объем варианта осуществления указанными элементами, стадиями, ингредиентами или компонентами, и теми, которые не оказывают существенного влияния на базовые и новые характеристики заявленного изобретения.

В формуле изобретения, а также в его описании все переходные выражения, такие как "содержащий", "составленный из", "включающий", "несущий", "имеющий", "содержащий", "закрывающий в себе", "держущий", "составленный чем-то" и т.п., должны пониматься как неограничивающие, т.е. подразумевающие включение, но не ограниченное этим. Только переходные выражения "состоящий из" и "состоящий по существу из" должны пониматься соответственно как закрытые или полужакрытые переходные выражения, как изложено в Руководстве по проведению патентной экспертизы Патентного ведомства США (United States Patent Office Manual of Patent Examining Procedures, Section 2111.03).

Настоящее изобретение предусматривает контейнерные устройства, которые могут быть использованы для осаждения нанопластинчатых покрытий на заготовки. При применении по меньшей мере часть таких контейнерных устройств (например, корзина или барабан) содержит одну или более заготовок, обеспечивая по меньшей мере части заготовок возможность находиться в контакте с ванной электроосаждения. Здесь также приведены способы металлизации заготовок с использованием контейнерных устройств.

Барабанная металлизация.

В процессах барабанной металлизации покрываемые заготовки помещают в контейнерное устройство (т.е. барабан для нанесения гальванопокрытий), выполненный из пластмассы или другого материала, который не проводит электрический ток. Барабан для нанесения гальванопокрытий (называемый здесь далее барабаном) имеет отверстия по окружной периферии (например, проемы, образованные в стенке барабана, или секции из сетки или перфорированного экрана), так что, когда барабан помещается в гальваническую ванну, содержащую электролитический раствор, этот раствор может проходить через проделанные по окружной периферии отверстия во внутреннюю часть барабана и контактировать с покрываемыми заготовками. Как правило, катод (например, катод в виде "гибкого электрода" или "висюльки", который так называется, поскольку он обычно присоединен через гибкий кабелепровод) пропускает-

ся через отверстие на каждом торце барабана. Катод заходит в барабан и остается внутри него, когда барабан вращается вокруг своей горизонтальной оси вращения. В электролитическом растворе снаружи барабана имеются один или более анодов.

При работе барабан по меньшей мере частично погружен в гальваническую ванну и вращается. Ток подается между анодом(ами) снаружи барабана и катодом(ами) в барабане. По мере того, как барабан вращается, одна или более заготовок в барабане могут попеременно контактировать друг с другом и по меньшей мере с одним из катодов, тем самым замыкая цепь между катодом(ами) и проводящими изделиями. Когда цепь возникает или "замыкается", заготовка(и) в цепи заряжается(ются) отрицательно и притягивают положительно заряженные ионы от анода или в электролитическом растворе. Положительно заряженные ионы от анода, из электролитического раствора или их обоих, способные достигать отрицательно заряженной(ых) заготовки (заготовок) в замкнутой цепи, отлагаются на заготовке(ах). Как правило, больше положительно заряженных ионов достигает тех заготовок, которые находятся на или вблизи "металлизирующей поверхности" барабана, которая представляет собой область вблизи наружной периферии барабана. На металлизирующей поверхности барабана имеется меньше препятствий для ионов достигать и осаждаться на поверхности отрицательно заряженных заготовок. В принципе металлизация склонна протекать на тех заготовках, которые находятся в наружной части барабана, так как в этом месте притяжение является самым сильным.

В соответствии с этим изобретением может быть использован барабан любого типа. Доступны барабаны от разнообразных изготовителей (например, Sterling Systems) с различными длинами, диаметрами и общими формами (например, круглыми или восьмиугольными). Например, барабаны поставляются с разнообразными размерами, такими как 18 дюймов на 36 дюймов, 24 дюйма на 60 дюймов, 3 дюйма на 5 дюймов, 4 дюйма на 6 дюймов, 6 дюймов на 6 дюймов, 6 дюймов на 9 дюймов, 6 дюймов на 12 дюймов или 10 дюймов на 18 дюймов.

Для интенсификации перемешивания могут быть использованы барабаны, которые не имеют круглого поперечного сечения в плоскости, перпендикулярной оси вращения. Например, могут быть применены барабаны, которые имеют шестиугольное или восьмиугольное поперечное сечение. Подобным образом, могут быть использованы барабаны с поверхностными геометрическими элементами (например, ребрами) на внутренней(их) стенке(ах), чтобы стимулировать перемешивание. Одна иллюстративная конфигурация барабана, электролита и анодов приведена на фиг. 3А и 3В.

Катоды могут иметь любые форму, размер или конфигурацию, как это понятно специалисту в данной области техники. В вариантах осуществления катоды спроектированы или модифицированы так, чтобы лучше оставаться практически центрированными вдоль оси вращения в барабане. В тех вариантах осуществления, где используются катодные гибкие электроды, предусматриваются держатели для гибких электродов, чтобы удерживать их размещенными ближе к оси вращения барабана. В вариантах осуществления такие держатели могут включать непроводящий материал, такой как трубка из поливинилхлорида (PVC) или трубка из другого непроводящего пластика, которая по меньшей мере частично закрывает гибкий участок гибкого электрода. Такие держатели также могут служить для защиты гибких электродов от повреждения металлизирруемыми заготовками.

Как правило, будут применяться два катода. В некоторых таких вариантах осуществления длины катодов (например, катодных гибких электродов) являются такими, чтобы, будучи полностью протяженными до центра барабана, катоды были отделены друг от друга расстоянием, которое больше, чем самый длинный размер любой из металлизирруемых заготовок, так чтобы единственная заготовка не могла создать соединение между катодами. Более длинное расстояние может содействовать обеспечению более равномерного покрытия, поскольку большее число заготовок в барабане может быть заряжено током во время процесса. В других вариантах осуществления катоды, будучи полностью протяженными до центра барабана, отделены друг от друга расстоянием, которое является меньшим или таким же, как самый длинный размер любой из металлизирруемых заготовок. Однако во время работы, когда загруженный барабан вращается, направленный вниз вес заготовок в барабане может вызывать некоторое отклонение катодов вниз, тем самым удлиняя расстояние между концами катодов. Поэтому во время металлизации более короткие разделяющие расстояния могут быть фактически увеличены.

Описываемые здесь варианты осуществления процессов барабанной металлизации включают, например:

- (i) обеспечение системы барабанной металлизации, включающей:
 - (a) барабан, имеющий длину и радиус;
 - (b) по меньшей мере два катодных гибких электрода, расположенных в барабане, причем эти по меньшей мере два катодных гибких электрода имеют длину, при которой, будучи полностью протяженными в центр барабана, концы гибких электродов отделены друг от друга расстоянием (т.е. сумма длин этих по меньшей мере двух катодных гибких электродов является меньшей, чем длина барабана);
 - (c) ванну электроосаждения, содержащую один или более электроосаждаемых ионов; и
 - (d) по меньшей мере один анод в ванне электроосаждения снаружи барабана;
- (ii) приведение по меньшей мере части партии покрываемых заготовок, размещенных в барабане, в контакт с ванной электроосаждения, причем заготовки имеют самый длинный размер;

(iii) вращение барабана;

(iv) электроосаждение первого идентифицируемого слоя по меньшей мере на часть заготовок в партии подведением первого электрического тока (например, первого тока постоянной величины или первого варьирующегося во времени волнового сигнала) в течение первого количества времени через катоды, причем первый идентифицируемый слой содержит по меньшей мере первый и второй электроосаждаемые ионы из упомянутых одного или более электроосаждаемых ионов;

(vii) электроосаждение второго идентифицируемого слоя на часть заготовок в партии подведением второго электрического тока (например, второго тока постоянной величины или второго варьирующегося во времени волнового сигнала) в течение второго количества времени через гибкие электроды, причем второй идентифицируемый слой содержит по меньшей мере первый и второй электроосаждаемые ионы, а состав, размер зерен, структура (например, микроструктура или морфология) или толщина второго идентифицируемого слоя отличается от таковых у первого слоя; и

(viii) необязательно, электроосаждение дополнительного слоя на часть заготовок в партии подведением дополнительного электрического тока через катоды, причем дополнительный слой содержит по меньшей мере первый и второй электроосаждаемые ионы, а состав, размер зерен, структура (например, микроструктура или морфология) или толщина дополнительного слоя отличается от таковых у непосредственно предшествующего слоя.

В некоторых вариантах осуществления первый слой имеет толщину в одном или более местах на изделии в диапазоне от примерно 150 до примерно 20000 нм, второй слой имеет толщину в одном или более местах на изделии в диапазоне от примерно 150 до примерно 20000 нм, или оба из них. В дополнительных вариантах осуществления дополнительный слой имеет толщину в одном или более местах на изделии в диапазоне от примерно 150 до примерно 20000 нм.

Дополнительные варианты осуществления описываемых здесь процессов барабанной металлизации включают, например:

(i) обеспечение барабана с партией покрываемых металлических изделий, причем барабан имеет длину и радиус, причем каждое из изделий имеет самый длинный размер;

(ii) размещение по меньшей мере части барабана и металлических изделий в резервуаре, содержащем ванну электроосаждения, содержащую один или более электроосаждаемых ионов металлов;

(iii) обеспечение по меньшей мере одного анода в ванне электроосаждения снаружи барабана;

(iv) обеспечение по меньшей мере двух катодных гибких электродов, заходящих в противоположные торцы барабана, причем, будучи полностью протяженными в центр барабана, концы гибких электродов отделены друг от друга расстоянием;

(v) вращение барабана;

(vi) подведение первого электрического тока (например, первого тока постоянной величины или первого варьирующегося во времени волнового сигнала) в течение первого количества времени через гибкие электроды, тем самым вызывая электроосаждение первого идентифицируемого металлического слоя на металлические изделия в партии, причем этот первый слой имеет толщину в одном или более местах на изделии в диапазоне от примерно 150 до примерно 20000 нм и содержит по меньшей мере первый и второй металлические компоненты;

(vii) подведение второго электрического тока (например, второго тока постоянной величины или второго варьирующегося во времени волнового сигнала) в течение второго количества времени через гибкие электроды, тем самым вызывая электроосаждение второго идентифицируемого металлического слоя на металлические изделия в партии, имеющего толщину в одном или более местах на изделии в диапазоне от примерно 150 до примерно 20000 нм и содержащего по меньшей мере первый и второй металлические компоненты, причем состав, размер зерен и/или структура (например, микроструктура или морфология) второго слоя отличаются от таковых у первого слоя, и дополнительно второй слой также может отличаться по толщине от первого слоя; и

(viii) необязательно, подведение одного или более дополнительных электрических токов через гибкие электроды, чтобы вызвать электроосаждение дополнительных металлических слоев на металлических изделиях в партии, каждый из которых имеет толщину в одном или более местах на изделии в диапазоне от примерно 150 до примерно 20000 нм и содержит по меньшей мере один из первого и второго металлических компонентов, и при этом по меньшей мере один признак, выбранный из группы, состоящей из состава, размера зерен и/или структуры (например, микроструктуры или морфологии) каждого такого дополнительного металлического слоя отличается по меньшей мере от одного из признаков непосредственно предшествующего слоя.

В некоторых вариантах осуществления толщина покрытия варьирует в различных областях изделия. Например, толщина покрытия может варьировать в резьбовых областях изделия. Поэтому для целей сравнения может быть более простым и благоприятным измерение и сравнение толщины на целевой поверхности в безрезьбовой области изделия. Такая целевая поверхность может быть обозначена как "значимая поверхность", т.е. та поверхность, на которой проводится определение толщины покрытия, и может быть выбрана, например, потому, что она представляет собой поверхность, на которой можно ожидать появления коррозии. В других вариантах осуществления более благоприятным является измерение

и сравнение толщины в резбовой области изделия.

В системах барабанной металлизации, по мере того как барабан вращается вокруг своей оси вращения (т.е. своей продольной оси), заготовки в барабане движутся и перекатываются внутри барабана. Перемещение заготовок является функцией амплитуды смещения контейнерной системы, размера заготовки и/или отношения "доли загрузки" к размеру барабана. "Доля загрузки" представляет собой отношение объема загруженных в барабан заготовок (т.е. вытесняемого объема) к объему барабана.

В одни моменты времени в ходе вращения барабана заготовка может находиться во внутренней части барабана вблизи его центра, где ей маловероятно стать металлизированной, даже если она заряжена, из-за конкуренции с другими заготовками в барабане, которые блокируют попадание ионов на заготовку. В другие моменты времени заготовка будет находиться ближе к наружной поверхности барабана (т.е. металлизующей поверхности), где ионы могут легко отлагаться на заготовку, если она заряжена. В другие моменты времени заготовка находится где-то между центром барабана и металлизующей поверхностью. Перемещение заготовок в барабане и частота, с которой заготовки появляются на металлизующей поверхности и уходят от нее во время процесса металлизации, называется здесь "перемешиванием".

Скорость перемешивания может быть приближенно выражена "степенью перемешивания", которая представляет собой число появлений заготовки на металлизующей поверхности в пределах партии, которая могла бы быть металлизирована на протяжении 50 оборотов барабана, деленное на число оборотов барабана (т.е. 50). Чем выше степень перемешивания, тем большим является число раз, когда заготовка изделия в пределах партии будет появляться на металлизующей поверхности барабана, где она может быть покрыта. Другими словами, по мере увеличения степени перемешивания будет покрыто больше конкретной заготовки в партии. Степень перемешивания может быть определена опытным путем, например введением по-разному окрашенных "меченых" заготовок внутрь барабана и наблюдением за числом появлений меченых заготовок на металлизующей поверхности на протяжении пятидесяти оборотов барабана, как описано ниже в Примере 4.

Подобным же образом, по мере того как барабан вращается, группа заготовок в барабане может одновременно приходить в контакт друг с другом и с катодом(ами), образуя или замыкая цепь между катодами и тем самым создавая ток между катодом(ами), который протекает через каждую заготовку в группе и заряжает ее. В такие моменты времени группа заготовок становится отрицательно заряженной, и осаждение будет происходить на тех отрицательно заряженных заготовках в группе, которые находятся на металлизующей поверхности или вблизи нее. В другие моменты времени группа заготовок в барабане не одновременно соприкасается друг с другом и с катодами, и поэтому цепь между катодами является разомкнутой. Когда нет тока между катодами, зарядка и металлизация на заготовках не происходят. Как обсуждалось здесь, это отклонение от установившейся или замкнутой цепи (когда происходит металлизация) к разомкнутой цепи (когда металлизация не происходит) называется здесь "дрожанием".

Одна формула, которая может быть использована для экспериментального измерения величины такого дрожания во время барабанной металлизации, представляет собой абсолютное значение подведенного сигнала минус средняя величина измеренного сигнала, т.е.:

$$\text{Дрожание} = |\text{подведенный сигнал} - \text{среднее значение измеренного сигнала}|.$$

Задача состоит в создании системы, в которой дрожание является как можно более близким к нулю. Однако системы, в которых дрожание низко, но стандартное отклонение измеренного сигнала превышает 20% подведенного сигнала, могут создавать слишком сильный "шум", чтобы обеспечивать желательные результаты металлизации.

Дрожание может быть определено экспериментально проведением измерений для любых конкретных барабана, загрузки (в том числе, например, доли загрузки, "доли длины" и типов изделий), напряжения, числа оборотов в минуту и тока. Отношение самого длинного размера металлических изделий в партии к радиусу барабана представляет собой "долю длины". Перемешивание может быть экспериментально определено подобным же образом, как описано выше.

Сравнением дрожания и перемешивания среди множественных потенциальных комбинаций барабанов, загрузок (например, количества, размеров и составляющих изделий), числа оборотов в минуту, подведенных токов, напряжений и прочих параметров, обсуждаемых здесь, можно варьировать параметры различных систем, чтобы найти и оптимизировать сочетания параметров, которые могут обеспечивать условия металлизации, приводящие к желательным многослойным и наноламинатным покрытиям (смотри, например, Примеры 4 и 5 ниже).

Описываемые здесь варианты осуществления, которые минимизируют дрожание и максимизируют перемешивание, также дают лучшие результаты в плане улучшенной равномерности металлизации по множественным изделиям в партии, поскольку заготовки будут чаще как заряжаться, так и приближаться к металлизующей поверхности барабана, где они могут быть покрыты. Описываемые здесь варианты осуществления могут снабжать заготовки в барабане многослойным покрытием, включающим по меньшей мере два идентифицируемых слоя электроосажденных покрытий, в которых состав, размер зерен и/или зеренная структура (например, микроструктура или морфология) первого электроосажденного слоя отличаются от состава, размера зерен и/или зеренной структуры (например, микроструктуры или

морфологии) второго электроосажденного слоя. В других вариантах осуществления описываемый здесь способ может давать изделия, включающие от 3 до 20 слоев. В дополнительных вариантах осуществления описываемый здесь способ может давать изделия, включающие по меньшей мере три идентифицируемых слоя, по меньшей мере четыре идентифицируемых слоя, от пяти до десяти идентифицируемых слоев, от десяти до пятнадцати идентифицируемых слоев, от пятнадцати до двадцати идентифицируемых слоев или более двадцати идентифицируемых слоев. Каждый идентифицируемый слой из них отличается по одному или более признакам, выбранным из состава, размера зерен и/или зеренной структуры (например, микроструктуры или морфологии), а также потенциально по толщине, от непосредственно соседних слоев. Независимо от числа идентифицируемых слоев, слои могут быть нанесены с использованием ванны, имеющей единый состав, за счет варьирования одного или более из тока/напряжения, формы волнового сигнала, скорости перемешивания и температуры. Альтернативно, возможно изменение состава ванны *in situ* или перемещение барабана или партии заготовок в другую ванну во время процесса для нанесения слоев покрытия, различающихся по своему составу, размеру зерен и/или зеренной структуре (например, микроструктуре или морфологии).

Вибрационная металлизация в корзине.

Согласно этому изобретению могут быть применены другие альтернативы металлизации на подвесках, например способы вибрационной металлизации в корзине, в которых покрываемые заготовки размещают внутри контейнерной системы устройства вибрационной металлизации. В некоторых вариантах осуществления контейнерная система включает корзину, размещенную вокруг центрального вала. Корзина содержит точки электрического контакта, например малоразмерные дисковые электроды, размещенные симметрично вокруг днища корзины, для обеспечения катодного соединения, которые соединены с источником питания. В некоторых вариантах осуществления корзина является пористой (т.е. имеет одно или более отверстий, или включает секции из сетки или перфорированного экрана), так что, когда контейнерная система размещается в гальванической ванне, раствор электролита может поступать через отверстия в контейнерную систему, когда она погружена в электролитический раствор, вступая в контакт с заготовками, и вытекать, когда она удаляется из раствора. Корзина может включать скосы, дефлекторы или другие элементы конструкции, которые способствуют перемещению заготовок внутри корзины.

Устройство вибрационной металлизации включает генератор частоты и пластинчатый вибратор, которые создают колебания корзины с заданными частотой и амплитудой, что вызывает кручение пластинчатого вибратора назад и вперед, в свою очередь заставляя заготовки в корзине скользить и перемещаться вокруг центрального вала корзины.

В некоторых вариантах осуществления корзина может двигаться вокруг центрального вала с заданным числом оборотов в минуту (об/мин), например, от 5 до 20 об/мин. В дополнительных вариантах осуществления корзина может двигаться вокруг центрального вала с частотой от 5 до 10 об/мин, от 10 до 15 об/мин или от 15 до 20 об/мин.

При работе корзину загружают покрываемыми заготовками и по меньшей мере частично погружают в электролитический раствор. Анод может быть размещен в растворе ванны снаружи корзины. В некоторых вариантах осуществления анод размещен под корзиной. В дополнительных вариантах осуществления снаружи корзины размещают два или более анода. Поскольку корзина является пористой, электролитический раствор способен поступать в корзину и контактировать с заготовками. Корзина вибрирует с заданной частотой, вращается вокруг центрального вала с заданным числом оборотов в минуту, или совершает оба эти движения, в то время как ток подводится к точкам электрического контакта, например, малоразмерным дисковым электродам. По мере того как корзина движется, заготовки скользят по поверхности корзины друг к другу и контактируют с точками электрического контакта, на которых они становятся отрицательно заряженными и металлизуются. Корзина благоприятным образом обеспечивает возможность практически равномерного перемешивания и скольжения заготовок во время процесса металлизации.

В некоторых вариантах осуществления вибрационной системы корзина соединена с двигателем или подобной системой через центральный вал, что вызывает смещение корзины на расстояние смещения (x) с периодичностью (p), где " p " устанавливается для обеспечения электроосаждения одного полного слоя подведением первого тока и второго полного слоя подведением второго тока, приводя к образованию намеченной слоистой структуры на части заготовок внутри контейнерной системы. Расстояние смещения, x , и периодичность, p , определяются отчасти уровнем вариации тока (т.е. "дрожанием"), измеренным при любом данном сочетании параметров системы (например, доли длины заготовки, доли загрузки и средней степени перемешивания). Переменные x и p подбирают так, чтобы минимизировать измеренное дрожание системы. В таких вариантах осуществления процессы могут давать множество изделий, в которых массовый процент первого компонента в любом изделии из множества не отличается более чем на заданную величину, например 6 мас.% или менее, от массового процента того же самого металлического компонента в другом изделии из множества.

Другие бесподвесочные способы металлизации с контейнерными устройствами.

В альтернативном варианте, согласно этому изобретению могут быть использованы другие бесподвесочные способы металлизации для создания наноламинатных покрытий, а также модулируемые по

массопереносу процессы нанесения таких покрытий. Например, наноламинатные покрытия могут быть созданы посредством процессов металлизации, которые предусматривают перемещение покрываемых заготовок внутри контейнерного устройства, которое обеспечивает прерывистый контакт покрываемых заготовок с источником электроэнергии. В других вариантах осуществления наноламинатные покрытия могут быть созданы посредством процессов металлизации, которые предусматривают перемещение покрываемых заготовок внутри контейнерного устройства, которое обеспечивает практически непрерывный контакт покрываемых заготовок с источником электроэнергии.

Например, могла бы быть сконструирована система металлизации качающегося типа, в которой покрываемые заготовки удерживаются в контейнерной системе, включающей корзину, имеющую днище из проводящей (например, металлической) сетки, которое может быть плоским или формованным, например, дугообразным. В вариантах осуществления боковые стороны корзины могут быть покрыты непроводящим покрытием, или выполнены из непроводящего материала. При работе корзина может быть по меньшей мере частично погружена в ванну электроосаждения, и ток подводится к проводящему сетчатому днищу. Один или более анодов могут быть размещены в ванне снаружи корзины. В некоторых вариантах осуществления анод размещается под корзиной. В вариантах осуществления корзина соединена с качающими рычагами, которые при применении качают корзину. Корзина может качаться назад и вперед в режиме дугообразного движения вокруг продольной оси вращения, что заставляло бы заготовки перекачиваться или смещаться вдоль днища корзины, практически сохраняя контакт с проводящей сеткой и обеспечивая дозированное обнажение покрываемой поверхности в зависимости от частоты качаний. Продольная ось вращения обычно может находиться снаружи ванны электроосаждения. В других вариантах осуществления корзина наклоняется в одном направлении на некоторый период времени и затем наклоняется в обратном направлении на некоторый период времени. В дополнительных вариантах осуществления корзина наклоняется в первом направлении на некоторый период времени, наклоняется во втором направлении на некоторый период времени, и наклоняется в третьем направлении на некоторый период времени. В других дополнительных вариантах осуществления корзина движется в режиме кругового перемещения вокруг центрального вала, отклоняясь в сторону от центрального вала.

Такой способ металлизации в качающейся емкости может быть приемлемой заменой бесподвесочной металлизации мелких заготовок. В некоторых вариантах осуществления устройство металлизации в качающейся емкости предусматривает практически непрерывный электрический контакт с металлируемой(ыми) заготовкой(ами) без необходимости в физическом присоединении каждой части к электрической цепи. Например, такой способ мог бы быть использован для металлизации шпилек (т.е. резьбовых цилиндрических заготовок), учитывая их способность перекачиваться вдоль сетчатого днища. Такой способ мог бы обеспечивать дополнительное преимущество за счет минимизации повреждений во время процесса металлизации, вызываемых сильными столкновениями между крупными заготовками, которые могут происходить в таких процессах, как барабанная металлизация. Поэтому такой способ также мог бы быть благоприятно использован для металлизации более тяжелых заготовок (например, шпилек), которые не могут быть покрыты в барабане вследствие повреждения от столкновений, которые могут происходить в барабане во время барабанной металлизации. Например, описываемыми здесь способами металлизации в качающейся емкости могут быть благоприятным образом покрыты шпильки весом более 0,1 кг, более 0,2 кг, более 0,25 кг, более 0,5 кг, более 1 кг, более 1,5 кг, более 2 кг или более 2 кг, со значительно меньшим повреждением покрытия, чем при эквивалентной металлизации шпилек с использованием традиционного способа барабанной металлизации.

В таких качающихся системах корзина может быть подразделена на отсеки или дорожки с использованием непроводящих перегородок, которые сами могут быть подвижными или съемными (например, подобно разделителям в холодильнике), для облегчения загрузки заготовок с различными размерами от партии к партии и от одного рабочего цикла к другому. Например, прямоугольная корзина могла бы иметь четыре перегородки для создания пяти отсеков или дорожек внутри корзины. Тогда покрываемые заготовки могут быть размещены вдоль проводящего днища с достаточными промежутком в каждом отсеке или в каждой дорожке, чтобы обеспечить заготовкам возможность перекачиваться или двигаться вдоль проводящего сетчатого пола, когда корзина качается. Отсекам или дорожкам могут быть приданы такие размеры, чтобы способствовать практически линейному движению качения заготовок и минимизировать любое закручивание заготовок, которое могло бы воспрепятствовать качению. Например, ширина каждой дорожки могла бы быть лишь немного шире, чем длина заготовок, тем самым позволяя заготовкам укладываться бок о бок друг от друга и затем позволяя заготовкам свободно перекачиваться по направлению дугообразного или наклонного движения, но препятствуя закручиванию заготовок внутри дорожки.

В вариантах осуществления сетчатое днище обеспечивает практически непрерывный электрический контакт с заготовками в корзине. Подведение электроэнергии к сетчатому днищу могло бы быть выполнено любым из целого ряда способов, как это понятно специалисту в данной области техники. Например, проволока(и) с покрытием могла(и) бы проходить непосредственно к контактным точкам на сетчатом днище снаружи ванны. В альтернативном варианте, качающие рычаги могут быть проводящими и в контакте с корзиной, так что качающие рычаги проводят ток снаружи ванны к сетчатому днищу в ван-

не. В таких вариантах осуществления часть корзины, которая должна быть погружена в ванну (например, боковые стороны), тогда была бы покрыта диэлектриком, таким как пластик, чтобы сделать такие участки непроводящими. В вариантах осуществления устройство металлизации в качающейся емкости представляет собой круглое вращающееся колесо (подобно колесу Ферриса или беличьему колесу), которое, будучи частично погруженным в ванну электроосаждения и вращаясь, обеспечивает одну или более непрерывных дорожек для перекачивания покрываемых заготовок.

В вариантах осуществления корзина соединена с двигателем или подобной системой, которая вызывает перемещение корзины на расстояние смещения (x) с частотой (h), где " h " устанавливается для обеспечения электроосаждения одного полного слоя подведением первого тока и второго полного слоя подведением второго тока, приводя к образованию намеченной слоистой структуры на части металлических заготовок внутри контейнерной системы. Расстояние смещения, x , и частота, h , определяются отчасти уровнем вариации тока (т.е. "дрожания"), измеренным при любом данном сочетании параметров системы (например, доли длины заготовки, доли загрузки и средней степени перемешивания). Переменные x и h подбирают для минимизации измененного дрожания системы. Качающиеся рычаги могут качаться или наклоняться назад и вперед, например, в режиме дугообразного, линейного или кругового движения с наклоном так, чтобы заготовка представляет собой шпильку, шпилька может перекачиваться назад и вперед так, что она непрерывно находится в контакте с сетчатым днищем, в то же время сохраняя практически постоянное движение, которое может содействовать созданию практически однородного слоя "ламината" и помогать предотвращению "разрастания" шпильки и скрепления с сетчатым днищем.

Как и в случае вышеуказанных способов барабанной металлизации и вибрационной металлизации в корзине, варианты осуществления систем металлизации в качающейся емкости также включают модуляцию массопереноса, как обсуждалось выше, для модуляции состава наноламинатных слоев. Такая модуляция массопереноса может учитывать перемещение корзины, что также содействует описанным выше эффектам модуляции массопереноса.

Форма сигнала, напряжение, ток и частота массопереноса.

Описываемые здесь варианты осуществления бесподвесочных способов предусматривают модулируемые по массопереносу процессы создания наноламинатных покрытий. В таких процессах составы сплавов в индивидуальных слоях наноламинатного покрытия можно варьировать посредством модуляции частоты электрохимического осаждения между различными плотностями тока. В вариантах осуществления плотности тока и другие параметры осаждения согласуются с параметрами конкретного применяемого способа металлизации для того, чтобы добиться модуляции состава наноламинатных слоев, имеющих желательные состава.

Характеристиками наноламинатных покрытий, наносимых различными описываемыми здесь способами металлизации, включая толщину и механическое напряжение слоев, можно управлять, помимо всего прочего, управляя электрическим напряжением и током в процессе электроосаждения. Ток может подаваться в равномерном и непрерывном режиме для слоя каждого типа (периодического слоя), будучи подведенным к заготовке. Ток также может подводиться в заданном режиме, таком как волновой сигнал, для электроосаждения одного или более периодического(их) слоя(ев). В частности, волновой сигнал может подводиться непрерывно или прерывисто (импульсно), чтобы способствовать процессу электроосаждения каждого периодического слоя. Скачкообразная инверсия тока, подводимого в процессе электроосаждения (инверсия импульса), может быть использована для улучшения качества электроосажденного материала (например, содействуя образованию полностью плотных слоев), изменения размера зерен и/или изменения внутреннего механического напряжения в электроосажденном материале. Пригодные волновые сигналы включают синусоидальные волны, прямоугольные волны, пилообразные волны, треугольные волны или их сочетания, подаваемые либо последовательно, либо с перекрыванием (наложением).

В одном варианте осуществления смещение синусоидальной волны или подобной синусоидальной волне функции, обусловленное наложением тока смещения, и синусоидальной волны или подобной синусоидальной волне функции может быть использовано для осаждения коррозионностойкого покрытия, содержащего один или более периодических слоев, где покрытие имеет механическое напряжение, которое составляет менее 400 МПа, менее 300 МПа, менее 200 МПа, менее 100 МПа, менее 50 МПа, менее 20 МПа, менее 10 МПа, или не поддается измерению.

Напряжение, ток и/или плотность тока и период волн могут варьироваться. В вариантах осуществления напряжение варьирует от 1 до примерно 10 В, например, напряжение может варьировать от 2 до 9 В или от 3 до 8 В. В вариантах осуществления напряжение варьируется от примерно 3 до примерно 8 В. В некоторых вариантах осуществления напряжение варьирует от 3 до 4 В, от 3 до 5 В, от 3 до 6 В, от 3 до 7 В, от 4 до 5 В, от 4 до 6 В, от 4 до 7 В, от 4 до 8 В, от 4 до 9 В, от 5 до 7 В, от 5 до 8 В, от 5 до 9 В, от 6 до 7 В, от 6 до 8 В, от 6 до 9 В, от 7 до 8 В или от 7 до 9 В. В вариантах осуществления напряжение для нанесения второго слоя может быть по меньшей мере вдвое более высоким, чем использованное для нанесения первого слоя. В зависимости от химического состава и pH ванны, напряжения ниже примерно 3,3 В могут быть недостаточными для достижения надлежащих результатов

металлизации, а напряжения выше примерно 8 В могут давать неприемлемое покрытие из таких металлов, как никель, а также уровни шума и дрожания, которые являются слишком высокими для получения желательных результатов металлизации.

В вариантах осуществления первый электрический ток, который подводится для осаждения первого слоя, составляет, например, от примерно 10 до примерно 180 А. В других вариантах осуществления первый электрический ток составляет свыше 180 А. В дополнительных вариантах осуществления первый электрический ток составляет в диапазоне от примерно 10 до примерно 20 А, от примерно 20 до примерно 30 А, от примерно 30 до примерно 40 А, от примерно 40 до примерно 50 А, от примерно 50 до примерно 60 А, от примерно 60 до примерно 70 А, от примерно 70 до примерно 80 А, от примерно 80 до примерно 90 А, от примерно 90 до примерно 100 А, от примерно 100 до примерно 110 А, от примерно 110 до примерно 120 А, от примерно 120 до примерно 130 А, от примерно 130 до примерно 140 А, от примерно 140 до примерно 150 А, от примерно 150 до примерно 160 А, от примерно 160 А 170 А, от примерно 170 до примерно 180 А или свыше 180 А. В вариантах осуществления первый электрический ток составляет в диапазоне от примерно 40 до примерно 140 А. В таких вариантах осуществления первый электрический ток может составлять в диапазоне от примерно 40 до примерно 60 А, от примерно 60 до примерно 80 А, от примерно 80 до примерно 110 А, от примерно 100 до примерно 140 А, от примерно 70 до 80 А, от примерно 80 до примерно 90 А, от примерно 90 до примерно 100 А, от примерно 100 до примерно 110 А, от примерно 110 до примерно 120 А, от примерно 120 до примерно 130 А и от примерно 130 до примерно 140 А.

В некоторых вариантах осуществления, где заготовки представляют собой шайбы, которые подвергаются наноламинированию, первый электрический ток составляет в диапазоне от примерно 60 до примерно 70 А. В конкретных вариантах осуществления, где заготовки представляют собой шайбы, первый электрический ток составляет примерно 64 А. В некоторых вариантах осуществления, где заготовки представляют собой гайки, которые подвергаются наноламинированию, первый электрический ток составляет в диапазоне от примерно 40 до примерно 60 А. В конкретных вариантах осуществления, где заготовки представляют собой гайки, первый электрический ток составляет примерно 50 А. В некоторых вариантах осуществления, где заготовки представляют собой шпильки, которые подвергаются наноламинированию, первый электрический ток составляет в диапазоне от примерно 20 до примерно 30 А. В конкретных вариантах осуществления, где заготовки представляют собой шпильки, первый электрический ток составляет примерно 25 А.

В вариантах осуществления второй электрический ток, который подводится для осаждения второго слоя, составляет, например, от примерно 10 до примерно 180 А. В других вариантах осуществления второй электрический ток составляет свыше 180 А. В дополнительных вариантах осуществления второй электрический ток составляет в диапазоне от примерно 10 до примерно 20 А, от примерно 20 до примерно 30 А, от примерно 30 до примерно 40 А, от примерно 40 до примерно 60 А, от примерно 40 до примерно 50 А, от примерно 50 до примерно 60 А, от примерно 60 до примерно 70 А, от примерно 70 до примерно 80 А, от примерно 80 до примерно 90 А, от примерно 90 до примерно 100 А, от примерно 90 до примерно 110 А, от примерно 100 до примерно 110 А, от примерно 110 до примерно 120 А, от примерно 120 до примерно 130 А, от примерно 130 до примерно 140 А, от примерно 140 до примерно 150 А, от примерно 150 до примерно 160 А, от примерно 160 А 170 А, от примерно 170 до примерно 180 А или свыше 180 А. В вариантах осуществления второй электрический ток, который подводится для осаждения второго слоя, примерно вдвое превышает ток, который подводится для осаждения первого слоя. В других вариантах осуществления второй электрический ток, который подводится для осаждения второго слоя, значительно более чем в два раза превышает ток, который подводится для осаждения первого слоя.

В вариантах осуществления, где заготовки представляют собой шпильки, которые подвергаются наноламинированию, второй электрический ток составляет в диапазоне от примерно 40 до примерно 60 А. В конкретных вариантах осуществления, где заготовки представляют собой шпильки, второй электрический ток составляет примерно 50 А. В некоторых вариантах осуществления, где заготовки представляют собой гайки, которые подвергаются наноламинированию, второй электрический ток составляет в диапазоне от примерно 90 до примерно 110 А. В конкретных вариантах осуществления, где заготовки представляют собой гайки, первый электрический ток составляет примерно 100 А. В некоторых вариантах осуществления, где заготовки представляют собой шайбы, которые подвергаются наноламинированию, первый электрический ток составляет в диапазоне от примерно 120 до примерно 135 А. В конкретных вариантах осуществления, где заготовки представляют собой шайбы, первый электрический ток составляет примерно 128 А.

В вариантах осуществления, где подводят один или более дополнительных электрических токов для осаждения одного или более дополнительных слоев, каждый дополнительный электрический ток может быть таким же, как первый и/или второй электрический ток. В других вариантах осуществления каждый дополнительный электрический ток составляет от 10 до 180 А. В дополнительных вариантах осуществления каждый дополнительный ток независимо составляет в диапазоне от 10 до примерно 20, от примерно 20 до примерно 30, от примерно 30 до примерно 40, от примерно 40 до примерно 60, от примерно 40 до примерно 50, от примерно 50 до примерно 60, от примерно 60 до примерно 70,

от примерно 70 до примерно 80, от примерно 80 до примерно 90, от примерно 90 до примерно 100, от примерно 100 до примерно 110, от примерно 110 до примерно 120, от примерно 120 до примерно 130, от примерно 130 до примерно 140, от примерно 140 до примерно 150, от примерно 150 до примерно 160, от примерно 160 до примерно 170, от примерно 170 до примерно 180 или больше чем примерно 180 А.

В вариантах осуществления первый и второй электрические токи повторяют несколько раз (в течение такого же отрезка времени, как в первый и второй раз), пока не будут достигнуты желательные число слоев и/или общая толщина покрытия.

В некоторых вариантах осуществления плотность тока может варьироваться непрерывно или дискретно в диапазоне от примерно 0,5 до примерно 200 мА/см². В вариантах осуществления барабанной металлизации применение плотности тока в качестве параметра, как правило, является менее точной мерой тока вследствие постоянно меняющейся площади поверхности металлизированных заготовок. Однако плотность тока может становиться действенной мерой, если используемое оборудование для барабанной металлизации требует в качестве входного параметра значения плотности тока.

В вариантах осуществления применяемые значения плотности тока составляют в диапазоне от примерно 1 до примерно 5 мА/см², от примерно 5 до примерно 10 мА/см², от примерно 10 до примерно 20 мА/см², от примерно 20 до примерно 40 мА/см², от примерно 40 до примерно 60 мА/см², от примерно 60 до примерно 80 мА/см², от примерно 80 до примерно 100 мА/см², от примерно 100 до примерно 150 мА/см² или от примерно 150 до примерно 200 мА/см². В вариантах осуществления применяются более высокие плотности тока.

В некоторых вариантах осуществления частота волновых сигналов может составлять от примерно 0,01 до примерно 50 Гц. В других вариантах осуществления частота может быть от примерно 0,5 до примерно 10 Гц; от примерно 0,02 до примерно 1 Гц; от примерно 2 до примерно 10 Гц или от примерно 1 до примерно 5 Гц.

Электрические токи обычно будут подводиться в течение периодов времени порядка минут для осаждения данного слоя на все или на значительную часть заготовок в партии. В вариантах осуществления стадию подведения первого электрического тока в течение первого количества времени осуществляют на протяжении нескольких минут в диапазоне от примерно 0,5 до примерно 25 мин. В других вариантах осуществления первый электрический ток подводят в течение более 25 мин. В дополнительных вариантах осуществления первый электрический ток подводят в течение первого количества времени в диапазоне от примерно 0,5 до примерно 1 мин, от примерно 1 до примерно 3 мин, от примерно 1 до примерно 4 мин, от примерно 1 до примерно 5 мин, от примерно 2 до примерно 4 мин, от примерно 2 до примерно 5 мин, от примерно 2 до примерно 6 мин, от примерно 3 до примерно 6 мин, от примерно 3 до примерно 7 мин, от примерно 4 до примерно 6 мин, от примерно 4 до примерно 7 мин, от примерно 4 до примерно 8 мин, от примерно 5 до примерно 8 мин, от примерно 5 до примерно 9 мин, от примерно 5 до примерно 10 мин, от примерно 6 до примерно 8 мин, от примерно 6 до примерно 9 мин, от примерно 6 до примерно 10 мин, от примерно 8 до примерно 12 мин, от примерно 10 до примерно 15 мин, от примерно 15 до примерно 20 мин, от примерно 20 до примерно 25 мин или дольше, чем примерно 25 мин.

В вариантах осуществления стадию подведения второго электрического тока в течение второго количества времени осуществляют на протяжении нескольких минут в диапазоне от примерно 0,5 до примерно 25 мин. В других вариантах осуществления второй электрический ток подводят в течение более 25 мин. В дополнительных вариантах осуществления второй электрический ток подводят в течение второго количества времени в диапазоне от примерно 0,5 до примерно 1 мин, от примерно 1 до примерно 3 мин, от примерно 1 до примерно 4 мин, от примерно 1 до примерно 5 мин, от примерно 2 до примерно 4 мин, от примерно 2 до примерно 5 мин, от примерно 2 до примерно 6 мин, от примерно 3 до примерно 6 мин, от примерно 3 до примерно 7 мин, от примерно 4 до примерно 6 мин, от примерно 4 до примерно 7 мин, от примерно 4 до примерно 8 мин, от примерно 5 до примерно 8 мин, от примерно 5 до примерно 9 мин, от примерно 5 до примерно 10 мин, от примерно 6 до примерно 8 мин, от примерно 6 до примерно 9 мин, от примерно 6 до примерно 10 мин, от примерно 8 до примерно 12 мин, от примерно 10 до примерно 15 мин, от примерно 15 до примерно 20 мин, от примерно 20 до примерно 25 мин или дольше, чем примерно 25 мин.

В вариантах осуществления, где подают один или более дополнительных электрических токов для осаждения одного или более дополнительных слоев, стадия подведения каждого дополнительного электрического тока может проводиться в течение такого же числа мин, как для первого и/или второго слоев. В вариантах осуществления каждый дополнительный электрический ток подводят в течение числа минут в диапазоне от примерно 0,5 до примерно 25 мин. В других вариантах осуществления каждый дополнительный электрический ток подводят в течение более 25 мин. В дополнительных вариантах осуществления каждый дополнительный электрический ток подводят в течение количества времени в диапазоне от примерно 0,5 до примерно 1 мин, от примерно 1 до примерно 3 мин, от примерно 1 до примерно 4 мин, от примерно 1 до примерно 5 мин, от примерно 2 до примерно 4 мин, от примерно 2 до примерно 5 мин, от примерно 2 до примерно 6 мин, от примерно 3 до примерно 6 мин, от примерно 3 до примерно 7 мин, от примерно 4 до примерно 6 мин, от примерно 4 до примерно 7 мин, от примерно 4

до примерно 8 мин, от примерно 5 до примерно 8 мин, от примерно 5 до примерно 9 мин, от примерно 5 до примерно 10 мин, от примерно 6 до примерно 8 мин, от примерно 6 до примерно 9 мин, от примерно 6 до примерно 10 мин, от примерно 8 до примерно 12 мин, от примерно 10 до примерно 15 мин, от примерно 15 до примерно 20 мин, от примерно 20 до примерно 25 мин или дольше чем примерно 25 мин.

В вариантах осуществления, необязательная стадия подведения дополнительного тока включает повторение первого электрического тока в течение первого количества времени дополнительное число раз. В настоящем изобретении первый электрический ток подводят в течение первого количества времени 1 раз, 2 раза, 3 раза, 4 раза, 5 раз, 6 раз, 7 раз, 8 раз, 9 раз, 10 раз, 11 раз, 12 раз, 13 раз, 14 раз, 15 раз, 16 раз, 17 раз, 18 раз, 19 раз, 20 раз или более чем 20 раз. В вариантах осуществления необязательная стадия подведения дополнительного тока включает повторение второго электрического тока в течение второго количества времени дополнительное число раз. В некоторых вариантах осуществления второй электрический ток подводят в течение второго количества времени 1 раз, 2 раза, 3 раза, 4 раза, 5 раз, 6 раз, 7 раз, 8 раз, 9 раз, 10 раз, 11 раз, 12 раз, 13 раз, 14 раз, 15 раз, 16 раз, 17 раз, 18 раз, 19 раз, 20 раз или более чем 20 раз.

В вариантах осуществления необязательная стадия электроосаждения дополнительных слоев включает подведение тока, который является таким же, как первый или второй электрический ток, в течение периода времени, который является таким же, как либо первое, либо второе количество времени. В других вариантах осуществления необязательная стадия электроосаждения дополнительных слоев включает поведение тока, который таким же, как первый или второй электрический ток, в течение периода времени, который отличается от первого или второго количества времени. В вариантах осуществления необязательная стадия электроосаждения дополнительных слоев включает подведение тока, который отличается от первого или второго электрического тока, в течение периода времени, который является таким же, как первое или второе количество времени. В вариантах осуществления необязательная стадия электроосаждения дополнительных слоев включает подведение тока, который отличается от первого или второго электрического тока, в течение периода времени, который отличается либо от первого, либо от второго количества времени. Опять же, в зависимости от обсуждаемых выше параметров, включая напряжение, ток и желательную толщину слоя, количество времени осаждения каждого такого дополнительного слоя, вероятно, будет составлять величину порядка минут, например, от примерно 0,5 до примерно 1 мин, от примерно 1 до примерно 2 мин, от примерно 2 до примерно 3 мин, от примерно 3 до примерно 4 мин, от примерно 4 до примерно 5 мин, от примерно 5 до примерно 6 мин, от примерно 6 до примерно 7 мин, от примерно 7 до примерно 8 мин, от примерно 8 до примерно 9 мин, от примерно 9 до примерно 10 мин, от примерно 10 до примерно 11 мин, от примерно 11 до примерно 12 мин, от примерно 12 до примерно 14 мин, от примерно 14 до примерно 16 мин, от примерно 16 до примерно 18 мин, от примерно 18 до примерно 20 мин, от примерно 20 до примерно 25 мин или дольше чем примерно 25 мин.

В вариантах осуществления источник питания для процесса металлизации сконструирован для минимизации шума. Иллюстративные производители источников питания включают Dynatronix, American Plating Power и Kerco.

Электролиты и необязательные последующие обработки.

Электроосаждение покрытий, в том числе индивидуальных слоев, может быть проведено с использованием электролита (гальванической ванны), содержащего(ей) жидкость/растворитель и ионы материала(ов), подлежащих электроосаждению. Такие ванны хорошо известны в данной области техники. Жидкость/растворитель может представлять собой воду, органический растворитель, ионную жидкость, расплавленную соль или их сочетание. В дополнение к жидкости/растворителю, гальваническая ванна может содержать различные соли (например, соли металлов), которые будут восстанавливаться на катоде с образованием электроосажденного(ых) металла(ов). Ванна может дополнительно содержать металлоиды, полимеры, керамические или керамоподобные материалы, которые могут присутствовать, например, в виде частиц, которые подвергаются электрофоретическому осаждению. Во время процесса осаждения компоненты ванны будут истощаться, и поэтому их необходимо отслеживать и пополнять по мере необходимости, в зависимости от срока службы ванны.

Известны многообразные ионные жидкости, которые могут быть использованы при электроосаждении описываемых здесь покрытий и плакировок. Пригодные ионные жидкости включают те, которые перечислены в табл. 1, где

EMIM - 1-этил-3-метилимидазолий,
 PMIM - 1-пропил-3-метилимидазолий,
 BMIM - 1-бутил-3-метилимидазолий,
 HMIM - 1-гексил-3-метилимидазолий,
 DMIM - 1-децил-3-метилимидазолий,
 b-diMIM - 1-бутил-2,3-диметилимидазолий,
 OMIM - 1-метил-3-октилимидазолий,
 BZMIM - 1-бензил-3-метилимидазолий и

P14⁺ - катион фосфора.

Таблица 1

Катион	Анион
[EMIM] ⁺	[BF ₄] ⁻
	[(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻
[PMIM] ⁺	[BF ₄] ⁻
	[(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻
[BMIM] ⁺	[BF ₄] ⁻
	[PF ₆] ⁻
	[TfO] ⁻
	[(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻
	[SbF ₆] ⁻
	[CF ₃ SO ₃] ⁻
[HMIM] ⁺	[(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻
[OMIM] ⁺	[BF ₄] ⁻
	[PF ₆] ⁻
	[(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻
[DMIM] ⁺	[(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻
[b-diMIM] ⁺	[BF ₄] ⁻
	[(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻
[BZMIM] ⁺	[(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻
[OH(CH ₂) ₂ -MIM] ⁺	[(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻
[P ₁₄] ⁺	[(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻
н-бутиламмоний	[SCN] ⁻
втор-бутиламмоний	[SCN] ⁻
дипропиламмоний	[SCN] ⁻
этиламмоний	[NO ₃] ⁻
н-пропиламмоний	[NO ₃] ⁻
трибутиламмоний	[NO ₃] ⁻
тетрабутиламмоний	[CHES] ⁻
тетрапропиламмоний	[CHES] ⁻
тетрапентиламмоний	[(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻

Покрyтия могут быть подвергнуты вспомогательной обработке, например хроматной, карбонатной или термической обработке с использованием методов, известных специалисту в данной области техники, чтобы повысить коррозионную стойкость, твердость или какое-то другое свойство покpытия.

Другие параметры, которые влияют на металлизацию.

Дополнительные параметры процесса металлизации могут влиять на результаты металлизации. Как обсуждалось ранее, варианты осуществления, которые максимизируют перемешивание и минимизируют дрожание, склонны давать лучшие результаты в плане повышенной равномерности металлизации по множественным изделиям в партии.

Кроме того, в дополнение к варьированию подводимого электрического тока, как обсуждалось выше, для получения периодических слоев, которые переменны по составу или по микроструктуре, можно варьировать одно или более из температуры электролита, величины pH, концентрации добавок в электролите или помешивания электролита, по отдельности или в сочетании с изменениями подводимого тока, для получения одного или более слоев покpытия.

Для барабанной металлизации одним примером такого параметра является отношение самого длинного размера покpываемых заготовок к радиусу барабана, т.е. доля длины. В вариантах осуществления это отношение составляет менее примерно 1,5, менее примерно 1,3, менее примерно 1,1, менее примерно 1,0, менее примерно 0,9, менее примерно 0,8, менее примерно 0,75, менее примерно 0,7, менее примерно 0,6, менее примерно 0,5, менее примерно 0,45, менее примерно 0,4, менее примерно 0,35, менее примерно 0,3, менее примерно 0,25 или менее примерно 0,2. В других вариантах осуществления это отношение составляет в диапазоне от примерно 0,1 до примерно 1,5. В некоторых вариантах осуществления это отношение составляет в диапазоне от примерно 0,1 до примерно 0,2, от примерно 0,2 до примерно 0,3, от примерно 0,2 до примерно 0,4, от примерно 0,2 до примерно 0,5, от примерно 0,2 до примерно 0,6, от примерно 0,2 до примерно 0,7, от примерно 0,2 до примерно 0,8, от примерно 0,3 до примерно 0,4, от примерно 0,3 до примерно 0,5, от примерно 0,3 до примерно 0,6,

от примерно 0,3 до примерно 0,7, от примерно 0,3 до примерно 0,8, от примерно 0,4 до примерно 0,5, от примерно 0,4 до примерно 0,6, от примерно 0,4 до примерно 0,7, от примерно 0,4 до примерно 0,8, от примерно 0,5 до примерно 0,6, от примерно 0,5 до примерно 0,6, от примерно 0,5 до примерно 0,7, от примерно 0,5 до примерно 0,8, от примерно 0,6 до примерно 0,7, от примерно 0,6 до примерно 0,75, от примерно 0,6 до примерно 0,8, от примерно 0,6 до примерно 0,9, от примерно 0,7 до примерно 0,8, от примерно 0,7 до примерно 0,9, от примерно 0,7 до примерно 1,0, от примерно 0,8 до примерно 1,0, от примерно 0,8 до примерно 1,1, от примерно 0,8 до примерно 1,2, от примерно 0,9 до примерно 1,1, от примерно 0,9 до примерно 1,2, от примерно 0,9 до примерно 1,3, от примерно 1,0 до примерно 1,1, от примерно 1,0 до примерно 1,2, от примерно 1,0 до примерно 1,3, от примерно 1,0 до примерно 1,4, от примерно 1,1 до примерно 1,2, от примерно 1,1 до примерно 1,3, от примерно 1,1 до примерно 1,4, от примерно 1,1 до примерно 1,5, от примерно 1,2 до примерно 1,3, от примерно 1,2 до примерно 1,4 или от примерно 1,2 до примерно 1,5. В некоторых вариантах осуществления раскрытых здесь способов доля длины, составляющая в диапазоне от примерно 0,6 до примерно 0,75, обеспечивает приемлемый результат. В дополнительных вариантах осуществления доля длины примерно 0,67 может обеспечивать приемлемые результаты (см. Пример 1 ниже).

В других вариантах осуществления параметры системы регулируют, чтобы обеспечить возможность металлизации изделий, имеющих более высокую долю длины. В таких вариантах осуществления доля длины может составлять вплоть до примерно 1,1 или примерно 1,3. В дополнительных таких вариантах осуществления доля длины может быть более 1,3. Изменение параметров, таких как доля загрузки и/или состав типов заготовок в барабане, а также других параметров, таких как число оборотов в минуту и ток, могут позволить успешно применять более высокие доли длины.

Объемная доля загрузки, которая представляет собой отношение набивочного объема заготовок к объему той части контейнерного устройства, которая удерживает покрываемые заготовки, например барабана, вибрационной корзины или качающейся емкости, представляет собой еще один параметр, который может быть скорректирован для модифицирования результатов металлизации. В случае сплошных заготовок объемная доля загрузки будет такой же, как доля загрузки (т.е. отношение объема заготовок к объему контейнерного устройства). Набивочный объем - это объем заготовки, если бы она рассматривалась как геометрическое сплошное тело. Например, в случае шайбы набивочный объем не учитывал бы отверстие в шайбе. Таким образом, набивочный объем был бы больше, чем вытесняемый объем. Соответственно, в случае заготовок, которые не являются сплошными объектами (например, шайб или гаек), следует использовать набивочный объем (как не совпадающий с вытесняемым объемом).

В вариантах осуществления барабанной металлизации, если доля загрузки слишком велика, то будет снижаться дрожание, но также будет снижаться перемешивание, потенциально приводя к пониженной равномерности металлизации среди изделий в партии, в том числе при осаждении множественных слоев. Наоборот, если доля загрузки слишком мала, то будет улучшаться перемешивание, но будет повышаться дрожание, опять же потенциально приводя к пониженной равномерности металлизации среди изделий в партии.

В вариантах осуществления доля загрузки является меньшей, чем заданное значение, например, менее примерно 0,7 (т.е. 70%), менее примерно 0,6, менее примерно 0,5, менее примерно 0,4, менее примерно 0,35, менее примерно 0,3, менее примерно 0,25, менее примерно 0,2, менее примерно 0,15 или менее примерно 0,1. В вариантах осуществления процессы здесь имеют доли загрузки, например, в диапазоне от примерно 0,05 до примерно 0,10, от примерно 0,05 до примерно 0,15, от примерно 0,05 до примерно 0,20, от примерно 0,05 до примерно 0,25, от примерно 0,05 до примерно 0,3, от примерно 0,05 до примерно 0,35, от примерно 0,05 до примерно 0,4, от примерно 0,10 до примерно 0,15, от примерно 0,10 до примерно 0,20, от примерно 0,10 до примерно 0,25, от примерно 0,10 до примерно 0,3, от примерно 0,1 до примерно 0,35, от примерно 0,1 до примерно 0,4, от примерно 0,15 до примерно 0,20, от примерно 0,15 до примерно 0,25, от примерно 0,15 до примерно 0,30, от примерно 0,15 до примерно 0,35, от примерно 0,15 до примерно 0,40, от примерно 0,15 до примерно 0,45, от примерно 0,20 до примерно 0,25, от примерно 0,20 до примерно 0,30, от примерно 0,20 до примерно 0,35, от примерно 0,20 до примерно 0,40, от примерно 0,20 до примерно 0,45, от примерно 0,25 до примерно 0,30, от примерно 0,25 до примерно 0,35, от примерно 0,25 до примерно 0,40, от примерно 0,25 до примерно 0,45, от примерно 0,30 до примерно 0,35, от примерно 0,30 до примерно 0,40, от примерно 0,30 до примерно 0,45, от примерно 0,30 до примерно 0,50, от примерно 0,35 до примерно 0,40, от примерно 0,35 до примерно 0,45, от примерно 0,35 до примерно 0,50, от примерно 0,35 до примерно 0,60, от примерно 0,40 до примерно 0,50, от примерно 0,40 до примерно 0,60 или от примерно 0,50 до примерно 0,60. Вообще говоря, доли загрузки, составляющие в диапазоне от примерно 0,05 до примерно 0,4, могут обеспечивать приемлемые результаты металлизации, в зависимости от других параметров обсуждаемой здесь конкретной системы барабанной металлизации. В некоторых вариантах осуществления доля загрузки составляет в диапазоне от примерно 0,2 до примерно 0,4.

Доля загрузки может быть использована для определения объема заготовок, загруженных в контейнерное устройство, например барабан, вибрационную корзину или качающуюся емкость.

Еще одной мерой загрузки является "кажущаяся загрузка", которая представляет собой эксперимен-

тально определенное отношение (i) числа заготовок, например крепежных деталей, гаек, шайб и т.д., которые фактически загружены в барабан, корзину или другое контейнерное устройство, к (ii) числу заготовок, например крепежных деталей, гаек, шайб и т.д., которые могут быть физически загружены в эти барабан, корзину или другое контейнерное устройство.

В некоторых вариантах осуществления, где кажущаяся загрузка используется для определения загрузки, применяются проценты кажущейся загрузки, составляющие в диапазоне от примерно 10 до примерно 80%. В дополнительных вариантах осуществления применяются проценты кажущейся загрузки более примерно 10%. В некоторых вариантах осуществления кажущиеся загрузки составляют в диапазоне от примерно 10 до примерно 20%, от примерно 10 до примерно 30%, от примерно 10 до примерно 40%, от примерно 15 до примерно 25%, от примерно 15 до примерно 35%, от примерно 15 до примерно 45%, от примерно 20 до примерно 30%, от примерно 20 до примерно 40%, от примерно 25 до примерно 35%, от примерно 25 до примерно 45%, от примерно 25 до примерно 55%, от примерно 25 до примерно 65%, от примерно 25 до примерно 75%, от примерно 30 до примерно 40%, от примерно 30 до примерно 50%, от примерно 30 до примерно 60%, от примерно 30 до примерно 70%, от примерно 40 до примерно 50%, от примерно 40 до примерно 60%, от примерно 40 до примерно 70%, от примерно 40 до примерно 80%, от примерно 50 до примерно 60%, от примерно 50 до примерно 70% или от примерно 50 до примерно 80%. Следует отметить, что значения кажущейся загрузки могут иметь некоторую изменчивость, поскольку это значение экспериментально выводится по фактической загрузке заготовок в барабан, корзину или другое контейнерное устройство, а значит, может варьировать из-за упаковки заготовок при любой данной попытке определить, как много заготовок может быть загружено.

На результаты металлизации также могут влиять типы и геометрические формы металлизированных заготовок. Например, один набор параметров может давать приемлемые результаты, когда металлизации подвергаются заготовки одного типа, например, шпильки или болты одинакового размера. Иной набор параметров может давать приемлемые результаты, когда металлизации подвергаются заготовки множественных типов, например, шпильки вместе с гайками и шайбами. Это обусловливается тем, что присутствие более мелких заготовок может облегчать перемешивание более крупных изделий в барабане, корзине или другом контейнерном устройстве, так что может быть использована более высокая доля загрузки или доля длины. Дополнительно или альтернативно, в контейнерное устройство могут быть добавлены такие предметы, как шарики из нержавеющей стали, для способствования лучшему перемешиванию среды заготовок.

Еще одним параметром, который может влиять на результаты металлизации, является число оборотов в минуту (об/мин) барабана, вибрационной корзины или другого контейнерного устройства. В вариантах осуществления контейнерное устройство вращают во время подведения первого и второго токов с заданной скоростью в об/мин, например, по меньшей мере 3 об/мин. В некоторых вариантах осуществления контейнерное устройство вращают с числом оборотов в минуту в диапазоне от примерно 3 до примерно 20 об/мин. В некоторых вариантах осуществления контейнерное устройство вращают с числом оборотов в минуту в диапазоне от примерно 3 до 4 об/мин, от примерно 3 до 5 об/мин, от примерно 3 до примерно 6 об/мин, от примерно 3 до примерно 7 об/мин, от примерно 4 до примерно 5 об/мин, от примерно 4 до примерно 6 об/мин, от примерно 4 до примерно 7 об/мин, от примерно 4 до примерно 8 об/мин, от примерно 5 до примерно 6 об/мин, от примерно 5 до примерно 7 об/мин, от примерно 5 до примерно 8 об/мин, от примерно 5 до примерно 9 об/мин, от примерно 5 до примерно 10 об/мин, от примерно 6 до примерно 7 об/мин, от примерно 6 до примерно 8 об/мин, от примерно 6 до примерно 9 об/мин, от примерно 6 до примерно 10 об/мин, от примерно 7 до примерно 8 об/мин, от примерно 7 до примерно 9 об/мин, от примерно 7 до примерно 10 об/мин, от примерно 8 до примерно 9 об/мин, от примерно 8 до примерно 10 об/мин, от примерно 8 до примерно 11 об/мин, от примерно 8 до примерно 12 об/мин, от примерно 10 до примерно 12 об/мин, от примерно 10 до примерно 15 об/мин, от примерно 15 до примерно 18 об/мин, от примерно 15 до примерно 20 об/мин или более примерно 20 об/мин. Вообще говоря, для вариантов осуществления барабанной металлизации скорости вращения, составляющие в диапазоне от примерно 3 до примерно 8 об/мин, могут давать приемлемые результаты металлизации, в зависимости от других параметров обсуждаемой здесь конкретной системы барабанной металлизации. Вообще говоря, для металлизации в вибрационной корзине скорости вращения, составляющие в диапазоне от примерно 6 до примерно 20 об/мин, могут обеспечивать приемлемые результаты металлизации, опять же в зависимости от других параметров конкретной системы вибрационной корзины. Когда другие параметры в системе были установлены, число оборотов в минуту можно варьировать для улучшения общих результатов металлизации, например, улучшением дрожания и перемешивания в системе барабанной металлизации.

Поэтому в вариантах осуществления барабанной металлизации ряд параметров может быть протестирован и скорректирован для достижения системы барабанной металлизации, в которой наноламинатные покрытия могут быть получены на желательной порции заготовок или множестве заготовок в партии. Например, доля длины, доля загрузки, число оборотов в минуту и тип(ы) металлизированных заготовок все могут влиять на результаты металлизации. Величина дрожания и перемешивания также может быть экспериментально определена проведением измерений для любой конкретной системы барабанной

металлизации, включая загрузку (например, долю загрузки, долю длины и типы изделий), напряжение, число оборотов в минуту и ток.

Подобным образом, в вариантах осуществления с вибрацией или с качанием ряд параметров может быть протестирован и скорректирован для достижения системы металлизации, в которой наноламинатные покрытия могут быть получены на множестве заготовок в партии. Например, доля длины, доля загрузки, число оборотов в минуту и тип(ы) металлизированных заготовок все могут влиять на результаты металлизации.

Толщины слоев и покрытий.

В вариантах осуществления описываемых здесь процессов первый и второй слои в изделиях из множества имеют большую толщину, чем примерно 150 нм, например, составляющую в диапазоне от примерно 150 до примерно 5000 нм. В дополнительных вариантах осуществления первый и второй слои в изделиях из множества имеют толщину, например, независимо составляющую в диапазоне от примерно 200 до примерно 500 нм, от примерно 200 до примерно 500 нм, от примерно 200 до примерно 300 нм, от примерно 300 до примерно 400 нм, от примерно 400 до примерно 500 нм, от примерно 500 до примерно 750 нм, от примерно 500 до примерно 1000 нм, от примерно 500 до примерно 600 нм, от примерно 600 до примерно 700 нм, от примерно 700 до примерно 800 нм, от примерно 800 до примерно 900 нм, от примерно 900 до примерно 1000 нм, от примерно 1000 до примерно 1250 нм, от примерно 1000 до примерно 1500 нм, от примерно 1250 до примерно 1500 нм, от примерно 1500 до примерно 2000 нм, от примерно 2000 до примерно 2500 нм, от примерно 2500 до примерно 3000 нм, от примерно 3000 до примерно 4000 нм, от примерно 4000 до примерно 5000 нм или свыше 5000 нм. В вариантах осуществления первый и второй слои имеют минимальную толщину по меньшей мере примерно 200 нм. В вариантах осуществления первый и второй слои имеют минимальную толщину по меньшей мере примерно 250 нм. В конкретных вариантах осуществления первый и/или второй слой имеет толщину, составляющую в диапазоне от примерно 200 до примерно 400 нм. В других вариантах осуществления первый и/или второй слой имеет толщину, составляющую в диапазоне от примерно 250 до примерно 350 нм.

В вариантах осуществления второй слой является значительно более толстым, чем первый слой. Например, толщина первого слоя может быть в диапазоне от примерно 200 до примерно 400 нм, а толщина второго слоя может быть в диапазоне от примерно 600 до примерно 1000 нм. В вариантах осуществления толщина второго слоя приблизительно кратна толщине первого слоя, например, приблизительно двукратной (2×), трехкратной (3×) или четырехкратной (4×) толщиной первого слоя. Например, если первый слой имеет толщину примерно 250 нм, то второй слой может иметь толщину примерно 500 нм или примерно 750 нм. В вариантах осуществления толщина второго слоя составляет в диапазоне от примерно 400 до примерно 600 нм. В дополнительных вариантах осуществления толщина первого слоя составляет в диапазоне от примерно 200 до примерно 300 нм, а толщина второго слоя составляет в диапазоне от примерно 600 до примерно 900 нм. В вариантах осуществления толщины индивидуальных слоев составляют вплоть до 5000 нм. В других вариантах осуществления толщины индивидуальных слоев составляют более 5000 нм.

Как правило, будут наноситься один или более дополнительных слоев, и каждый дополнительный слой независимо может иметь толщину по меньшей мере примерно 150 нм, например, независимо составляющую в диапазоне от примерно 150 до примерно 5000 нм. В вариантах осуществления каждый дополнительный слой имеет толщину, например, от примерно 200 до примерно 500, от примерно 200 до примерно 300, от примерно 300 до примерно 400, от примерно 400 до примерно 500, от примерно 500 до примерно 750, от примерно 500 до примерно 1000, от примерно 500 до примерно 600, от примерно 600 до примерно 700, от примерно 700 до примерно 800, от примерно 800 до примерно 900, от примерно 900 до примерно 1000, от примерно 1000 до примерно 1250, от примерно 1000 до примерно 1500, от примерно 1250 до примерно 1500, от примерно 1500 до примерно 2000, от примерно 2000 до примерно 2500, от примерно 2500 до примерно 3000, от примерно 3000 до примерно 4000, от примерно 4000 до примерно 5000, или свыше примерно 5000 нм. Как и для первого и второго слоев, упомянутые один или более дополнительных слоев будут обычно иметь минимальную толщину по меньшей мере примерно 200 нм. В других вариантах осуществления упомянутые один или более дополнительных слоев будут обычно иметь минимальную толщину по меньшей мере примерно 250 нм. Например, первый и/или второй слой может иметь толщину, независимо составляющую в диапазоне от примерно 200 до примерно 400 нм, или от примерно 250 до примерно 350 нм.

Вообще говоря, может быть желательным формирование покрытий с общей толщиной в диапазоне от примерно 5 до примерно 15 мкм. В некоторых вариантах осуществления желательно, чтобы общая толщина покрытия была в диапазоне от примерно 6 до примерно 10 мкм, от примерно 6 до примерно 12 мкм, от примерно 8 до примерно 10 мкм, от примерно 8 до примерно 12 мкм, от примерно 10 до примерно 12 мкм, или от примерно 12 до примерно 15 мкм. Общая, или совокупная, толщина электроосажденных слоев (т.е. толщина покрытия) на множестве изделий может составлять по меньшей мере примерно 300 нм. В других вариантах осуществления толщина покрытия составляет в диапазоне от примерно 300 до примерно 50 мкм. В дополнительных вариантах осуществления толщина покрытия составляет

в диапазоне от примерно 500 до примерно 50 мкм. В других дополнительных вариантах осуществления толщина покрытия составляет более примерно 50 мкм. Общая толщина покрытия может составлять в диапазоне от примерно 400 до примерно 500 нм, от примерно 500 до примерно 750 нм, от примерно 500 до примерно 1000 нм, от примерно 750 до примерно 1000 нм, от примерно 500 до примерно 600 нм, от примерно 600 до примерно 700 нм, от примерно 700 до примерно 800 нм, от примерно 800 до примерно 900 нм, от примерно 900 до примерно 1000 нм, от примерно 1000 до примерно 1500 нм, от примерно 1500 до примерно 2000 нм, от примерно 2000 до примерно 3000 нм, от примерно 3000 до примерно 4000 нм, от примерно 4000 до примерно 5000 нм, от примерно 5000 до примерно 6000 нм, от примерно 6000 до примерно 7000 нм, от примерно 7000 до примерно 8000 нм, от примерно 8000 до примерно 9000 нм, от примерно 9000 до примерно 10000 нм, от примерно 10000 до примерно 11000 нм, от примерно 11000 до примерно 12000 нм, от примерно 12000 до примерно 13000 нм, от примерно 13000 до примерно 14000 нм, от примерно 14000 до примерно 15000 нм, от примерно 15000 до примерно 16000 нм, от примерно 16000 до примерно 17000 нм, от примерно 17000 до примерно 18000 нм, от примерно 18000 до примерно 19000 нм, от примерно 19000 до примерно 20000 нм, от примерно 20000 до примерно 25000 нм, от примерно 25000 до примерно 30000 нм, от примерно 30000 до примерно 40000 нм, от примерно 40000 до примерно 50000 нм, или более примерно 50000 нм. В вариантах осуществления совокупная толщина слоев на множестве изделий может составлять в диапазоне от примерно 200 до примерно 50000 нм. В некоторых вариантах осуществления совокупная толщина слоев на множестве изделий может составлять в диапазоне от примерно 5000 до примерно 15000 нм (от примерно 5 до примерно 15 мкм) или от примерно 8000 до примерно 12000 (от примерно 8 до примерно 12 мкм).

В случае, когда металлизированные заготовки являются резьбовыми, толщина покрытия обычно составляет примерно 12 мкм или менее, например толщина покрытия может составлять в диапазоне от примерно 6 до примерно 12 мкм. В некоторых вариантах осуществления, где металлизированные заготовки имеют резьбу, толщина покрытия составляет в диапазоне от примерно 8 до примерно 10 мкм. В зависимости от желательной суммарной толщины и желательной толщины индивидуальных слоев, может быть желательным общее число слоев в диапазоне от 10 до 18. В некоторых вариантах осуществления могут быть осаждены в целом от 12 до 15 слоев.

Одно соображение в отношении нанесения покрытий на резьбовые заготовки, такие как гайки, болты и шпильки, состоит в возможности существенной вариации состава и скорости осаждения между безрезьбовыми поверхностями и резьбами. В случае, когда заготовки подвержены воздействию способствующих коррозии условий и поэтому должны быть покрыты для обеспечения коррозионной стойкости, как правило, безрезьбовые поверхности могут в большей степени подвергаться воздействию способствующих коррозии условий, чем резьбовая поверхность, а значит, могут быть выбраны как целевые поверхности для оценки покрытия.

Примеры различных поверхностей заготовок, где могут быть проведены измерения, в том числе значимые поверхности, приведены на фиг. 1А-1Е. Как показано, для гайки или шайбы значимая поверхность может быть определена как грань гайки или шайбы. Для болта значимая поверхность может быть определена как верх головки болта, а для шпильки значимая поверхности может быть определена как безрезьбовой торец шпильки (как показано). Такие безрезьбовые поверхности также более доступны для электролита и тока, чем резьбы, и в результате этого проявляют в среднем более высокие скорости осаждения. Однако вершины резьбы действуют как острые неровности во время осаждения, и связанный с этим ток, сосредоточивающийся на этих поверхностях, приводит к более высоким локальным скоростям осаждения, а также может влиять на более высокие пропорции одного или более компонентов. Например, в случае, когда должно наноситься ZnNi-е покрытие, процентное содержание никеля может быть более высоким в области резьбы. Напротив, во "впадинах" профиля резьбы нанесение покрытия является значительно более трудным, поскольку ток отводится к вершинам резьбы. Результатом этого является то, что толщины во впадинах резьбы могут быть меньшими, чем на безрезьбовых поверхностях или вершинах резьбы. Поэтому системы и параметры, применяемые в процессе металлизации, должны быть оптимизированы для обеспечения того, что целевые поверхности удовлетворяют целевым составу и толщине, не оставляя покрытие во впадинах резьбы слишком тонким или покрытие на вершинах резьбы слишком толстым. Имея в виду эту вариацию, на практике система и параметры могут быть разработаны для нанесения покрытия на одну или более безрезьбовых поверхностей покрываемой заготовки, имеющего состав и толщину в пределах заданных диапазонов. Процесс и параметры обычно будут регулироваться так, что толщина покрытий в витках резьбы не является настолько большой, чтобы сделать поверхности неспособными к сопряжению с соответствующими резьбовыми поверхностями. Как отмечалось выше, безрезьбовые поверхности обычно представляют собой хорошее место для измерения и сравнения толщины и состава нанопластинчатого покрытия среди изделий в партии благодаря большей равномерности осаждения на таких поверхностях. Вообще говоря, при сравнении толщины и состава покрытия среди двух или более изделий в партии предпочтительно сравнивать толщину и/или состав в одном и том же месте на каждом из изделий. Такие сравнения также можно быть проделаны во многих местах на метал-

лизированных изделиях в партии, опять же сравнивая толщину и/или состав покрытия в каждом месте на одном изделии (например, вершине или впадине среднего участка резьбы, или вершине или впадине концевой участка резьбы) с толщиной и/или составом покрытия в тех же местах на другом изделии.

В зависимости от некоторых параметров, в том числе геометрии контура безрезьбовой поверхности, и срока службы и состава ванны, скорости осаждения могут составлять в диапазоне от менее 1 мкм/ч до более 10 мкм/ч. В различных вариантах осуществления скорости осаждения составляют менее 0,5 мкм/ч или же составляют в диапазоне от примерно 0,5 до примерно 1 мкм/ч, от примерно 1 до примерно 2 мкм/ч, от примерно 1 до примерно 3 мкм/ч, от примерно 1 до примерно 4 мкм/ч, от примерно 1 до примерно 5 мкм/ч, от примерно 2 до примерно 3 мкм/ч, от примерно 2 до примерно 4 мкм/ч, от примерно 2 до примерно 5 мкм/ч, от примерно 2 до примерно 6 мкм/ч, от примерно 2 до примерно 7 мкм/ч, от примерно 2 до примерно 8 мкм/ч, от примерно 2 до примерно 9 мкм/ч, от примерно 2 до примерно 10 мкм/ч, от примерно 3 до примерно 4 мкм/ч, от примерно 3 до примерно 5 мкм/ч, от примерно 3 до примерно 6 мкм/ч, от примерно 3 до примерно 7 мкм/ч, от примерно 3 до примерно 8 мкм/ч, от примерно 3 до примерно 9 мкм/ч, от примерно 3 до примерно 10 мкм/ч, от примерно 4 до примерно 5 мкм/ч, от примерно 4 до примерно 6 мкм/ч, от примерно 4 до примерно 7 мкм/ч, от примерно 4 до примерно 8 мкм/ч, от примерно 4 до примерно 9 мкм/ч, от примерно 4 до примерно 10 мкм/ч, от примерно 5 до примерно 6 мкм/ч, от примерно 5 до примерно 7 мкм/ч, от примерно 5 до примерно 8 мкм/ч, от примерно 5 до примерно 9 мкм/ч, от примерно 5 до примерно 10 мкм/ч, от примерно 6 до примерно 7 мкм/ч, от примерно 6 до примерно 8 мкм/ч, от примерно 6 до примерно 9 мкм/ч, от примерно 6 до примерно 10 мкм/ч, от примерно 7 до примерно 8 мкм/ч, от примерно 7 до примерно 9 мкм/ч, от примерно 7 до примерно 10 мкм/ч, от примерно 8 до примерно 10 мкм/ч, от примерно 9 до примерно 10 мкм/ч, от примерно 10 до примерно 15 мкм/ч, или от примерно 15 до примерно 20 мкм/ч.

Наноламинатное покрытие.

При регулировании обсуждаемых выше параметров металлизации заготовки в партии могут быть покрыты идентифицируемыми слоями. Используемый здесь термин "идентифицируемые слои" означает различные слои, которые отличаются по составу и/или структуре от соседних слоев. Идентифицируемые слои могут быть визуализированы с использованием любой процедуры, которая уместна, как было бы понятно специалисту в данной области техники. В одной процедуре изделие сначала разрезается алмазной пилой, чтобы вскрыть поперечное сечение. Затем участок разреза изделия, который должен быть визуализирован, защищается, например, заключением разрезанного материала в эпоксидную смолу. Разрезанный материал затем подвергается шлифованию и полированию наждачной бумагой и оксидом алюминия для подготовки к травлению. Затем полученный материал подвергается химическому травлению травителем, который протравливает медленно, например, травителем Nital, и обследуется с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM) с использованием детектора обратного рассеяния.

Такие методы травления выявляют, что предусмотренные этим изобретением металлизированные изделия будут иметь наноламинатные покрытия, которые включают идентифицируемые слои. Кроме того, в случае вариантов осуществления барабанной металлизации, покрытия отличимы от наноламинатных покрытий, полученных металлизацией на подвеске.

Граница раздела между индивидуальными слоями может быть дискретной или диффузной. Граница раздела между соседними слоями рассматривается как "дискретная", если состав между первым слоем и вторым слоем изменяется на расстоянии, которое составляет менее чем примерно 20% толщины более тонкого из этих двух слоев. В вариантах осуществления граница раздела между соседними слоями рассматривается как дискретная, если состав между первым и вторым слоем изменяется на расстоянии, которое составляет менее чем примерно 15%, примерно 10%, примерно 8%, примерно 5%, примерно 4% или примерно 2% толщины более тонкого из слоев.

В вариантах осуществления граница раздела является "диффузной", если изменение состава между первым слоем и вторым слоем происходит на протяжении более чем 20% толщины более тонкого из двух слоев. В вариантах осуществления граница раздела между соседними слоями считается диффузной, если состав изменяется между первым слоем и вторым слоем на расстоянии, которое составляет более чем примерно 15%, примерно 10%, примерно 8%, примерно 5%, примерно 4% или примерно 2% толщины более тонкого из слоев.

В вариантах осуществления диффузная граница раздела имеет изменение состава между первым слоем и вторым слоем на толщине в диапазоне от примерно 0,5 до примерно 5 нм. В некоторых вариантах осуществления диффузная граница раздела имеет толщину в диапазоне от примерно 0,5 до примерно 3 нм, от примерно 1 до примерно 4 нм или от примерно 2 до примерно 5 нм. В дополнительных вариантах осуществления диффузная граница раздела имеет толщину в диапазоне от примерно 0,5 до примерно 1 нм, от примерно 1 до примерно 2 нм, от примерно 2 до примерно 3 нм, от примерно 3 до примерно 4 нм или от примерно 4 до примерно 5 нм.

Как показано на фиг. 2А-2С, нанесенные барабанной металлизацией наноламинатные покрытия будут включать одну или более случайных "вызванных повреждением неоднородностей" в покрытии, которые являются результатом столкновений между изделиями в барабане, когда они перекачиваются друг

по другу во время процесса металлизации. Как показано на фиг. 2А-2С, эти вызванные повреждением неоднородности обычно могут принимать форму обращенного внутрь надреза, вмятины или деформации, направленной внутрь от поверхности наноламинатного покрытия в сторону поверхности заготовки. Слои наноламинатного покрытия на одной из сторон вызванной повреждением неоднородности опять же деформированы по направлению вдоль направления надреза, вмятины или деформации, обычно в направлении к поверхности подложки. Как также видно на фиг. 2А и 2В, вызванные повреждением неоднородности могут включать трещину или раскол, которые простираются до поверхности подложки или до места вблизи нее, и могут проходить в направлении, которое является практически перпендикулярным поверхности покрытия. Как показано на фиг. 2С, вызванная повреждением неоднородность может не иметь трещины или раскола в покрытии, а, скорее, только вмятину в слое покрытия, которая может быть дополнительно покрыта сверху металлом. Фиг. 2С показывает пример вмятины, которая покрыта сверху (закрыта). Однако в других вариантах осуществления такие вмятины не покрыты сверху, например, если они образовались незадолго до окончания цикла барабанной металлизации. Как также показано на фиг. 2А-2С, вызванная повреждением неоднородность также обычно содержит материал, осажденный в самой неоднородности. То есть, будучи образованной в процессе металлизации, неоднородность затем обычно закрывается на последующих стадиях металлизации. Следует отметить, что практически чистые, вертикальные неоднородности на фиг. 2А и 2В, которые выглядят как равномерные разломы от поверхности до подложки, не будучи покрытыми сверху металлом, или деформация слоев внутрь от поверхности покрытия к поверхности подложки, скорее всего, вызваны приготовлением поверхности к травлению, а не процессом барабанной металлизации.

На практике раскрытые здесь способы могут давать партию изделий, в которых множество изделий имеет желательное распределение характеристик. То есть, в пределах диапазонов, множество может быть практически полностью плотным (не имеющим точечных отверстий или трещин, которые распространяются от поверхности покрытия до поверхности изделия), и могут иметь желательное число слоев, желательную совокупную толщину покрытия и желательные составы слоев в одном или более местах на изделиях, например, на безрезьбовой поверхности. В зависимости от желательных характеристик и диапазонов, при регулировании обсуждаемых здесь параметров множество может составлять большинство изделий в партии, например, по меньшей мере 70%, по меньшей мере 75%, по меньшей мере 80%, по меньшей мере 85%, по меньшей мере 90%, по меньшей мере 95% или по меньшей мере 97%.

Например, в вариантах осуществления множество металлизированных изделий, полученных согласно этому изобретению, может иметь общую толщину наноламинатного покрытия в одном месте на изделии, которая составляет в пределах 6 мкм или менее от средней толщины наноламинатного покрытия в таком же месте на других изделиях в этом множестве, которые имеют одинаковые размер и форму. В других вариантах осуществления множество металлизированных изделий, полученных согласно этому изобретению, может иметь общую толщину наноламинатного покрытия в одном месте на изделии, которая составляет в пределах 5 мкм или менее от средней толщины наноламинатного покрытия в таком же месте на других изделиях в этом множестве, которые имеют одинаковые размер и форму. В дополнительных вариантах осуществления множество металлизированных изделий, полученных согласно этому изобретению, может иметь общую толщину наноламинатного покрытия в одном месте на изделии, которая составляет в пределах 4 мкм или менее от средней толщины наноламинатного покрытия в таком же месте на других изделиях в этом множестве, которые имеют одинаковые размер и форму. В других дополнительных вариантах осуществления множество металлизированных изделий, полученных согласно этому изобретению, может иметь общую толщину наноламинатного покрытия в одном месте на изделии, которая составляет в пределах 3 мкм или менее от средней толщины наноламинатного покрытия в таком же месте на других изделиях в этом множестве, которые имеют одинаковые размер и форму. В еще других дополнительных вариантах осуществления множество металлизированных изделий, полученных согласно этому изобретению, может иметь общую толщину наноламинатного покрытия в одном месте на изделии, которая составляет в пределах 2 мкм или менее от средней толщины наноламинатного покрытия в таком же месте на других изделиях в этом множестве, которые имеют одинаковые размер и форму. В еще дополнительных вариантах осуществления множество металлизированных изделий, полученных согласно этому изобретению, может иметь общую толщину наноламинатного покрытия в одном месте на изделии, которая составляет в пределах 1 мкм или менее от средней толщины наноламинатного покрытия в таком же месте на других изделиях в этом множестве, которые имеют одинаковые размер и форму.

Кроме того, в вариантах осуществления множество металлизированных изделий, полученных согласно этому изобретению, имеет общие толщины наноламинатного покрытия в двух различных местах на изделии, которые находятся в пределах 6 мкм или менее от средней толщины наноламинатного покрытия в таких же местах на других изделиях в этом множестве, которые имеют одинаковые размер и форму. В вариантах осуществления множество металлизированных изделий, полученных согласно этому изобретению, имеет общие толщины наноламинатного покрытия в двух различных местах на изделии, которые находятся в пределах 5 мкм или менее от средней толщины наноламинатного покрытия в таких же местах на других изделиях в этом множестве, которые имеют одинаковые размер и форму. В других вариантах осуществления множество металлизированных изделий, полученных согласно этому изобре-

Подобным образом, в вариантах осуществления множество металлизированных изделий, полученных способами согласно этому изобретению, будут иметь первый электроосаждаемый компонент (например, металл) в первом слое любого изделия в этом множестве, который отличается менее чем на заданное количество от массового процента того же электроосаждаемого компонента в другом изделии в этом множестве. В некоторых вариантах осуществления массовый процент первого электроосаждаемого компонента в первом слое любого из изделий в этом множестве отличается от массового процента того же электроосаждаемого компонента в другом изделии в этом множестве менее чем на 6 массовых процентов. В дополнительных вариантах осуществления массовый процент первого электроосаждаемого компонента в первом слое любого из изделий в этом множестве отличается от массового процента того же электроосаждаемого компонента в другом изделии в этом множестве менее чем на 5 мас.%. В дополнительных вариантах осуществления массовый процент первого электроосаждаемого компонента в первом слое любого из изделий в этом множестве отличается от массового процента того же электроосаждаемого компонента в другом изделии в этом множестве менее чем на 4 мас.%. В некоторых вариантах осуществления массовый процент первого электроосаждаемого компонента в первом слое любого из изделий в этом множестве отличается от массового процента того же электроосаждаемого компонента в другом изделии в этом множестве менее чем на 3 мас.%. В еще дополнительных вариантах осуществления массовый процент первого электроосаждаемого компонента в первом слое любого из изделий в этом множестве отличается от массового процента того же электроосаждаемого компонента в другом изделии в этом множестве менее чем на 2 мас.%. В конкретных вариантах осуществления массовый процент первого электроосаждаемого компонента в первом слое любого из изделий в этом множестве отличается от массового процента того же электроосаждаемого компонента в другом изделии в этом множестве менее чем на 1 мас.%.

Могут потребоваться измерения и/или испытания для определения того, обладают ли металлизированные изделия в партии желательными характеристиками. Могут быть использованы любые пригодные методы, как это понятно специалисту в данной области техники. Например, для определения состава и толщины конкретного покрытия может быть использован рентгено-флуоресцентный анализ (XRF). Измерения методом XRF могут быть подкреплены результатами энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS) и анализа с индуктивно-связанной плазмой (ICP).

Составы покрытий.

Состав каждого электроосажденного слоя, который нанесен на металлические заготовки в партии, может быть переменным по составляющим его элементам. В вариантах осуществления состав наноламинатного покрытия в одном или более местах на изделии включает по меньшей мере один (например, один или более, два или более, три или более, четыре или более и т.д.) из различных элементов, независимо выбранных из Ag, Al, Au, B, Be, C, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, In, Mg, Mn, Mo, Nb, Nd, Ni, P, Pb, Pd, Pt, Re, Rh, Sb, Sn, Ta, Ti, W, V, Zn и Zr, Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, BN, CrN, GaN, Mo₂N, NbN, TiN, VN, W₂N, Fe₂O₃, MgO, Cr₃C₂, Cr₇C₃, Cr₂₃C₆, Mo₂C, SiC, WC, ZrC, алмаза, эпоксида, полиуретана, полианилина, полиэтилена, полиэфирэфиркетона (PEEK), сополимеров полиэфирэфиркетона, полиэфиркетонкетона (PEKK), сополимеров полиэфиркетонкетона, полипропилена и других полимеров, в том числе проводящих полимеров, таких как поли(3,4-этилендиокситиофен) или полистиролсульфонат. В некоторых вариантах осуществления электроосаждаемые элементы выбираются из серебра (Ag), алюминия (Al), золота (Au), бора (B), бериллия (Be), углерода (C), кобальта (Co), хрома (Cr), меди (Cu), железа (Fe), ртути (Hg), индия (In), иридия (Ir), магния (Mg), марганца (Mn), молибдена (Mo), ниобия (Nb), неодима (Nd), никеля (Ni), фосфора (P), палладия (Pd), платины (Pt), рения (Re), родия (Rh), сурьмы (Sb), кремния (Si), олова (Sn), свинца (Pb), тантала (Ta), титана (Ti), вольфрама (W), ванадия (V), цинка (Zn) и циркония (Zr). В вариантах осуществления каждый из независимо выбранных элементов присутствует в количестве по меньшей мере 0,1, 0,05, 0,01, 0,005 или 0,001 мас.%. В дополнительных вариантах осуществления каждый из независимо выбранных элементов присутствует в количестве более 0,1, 0,05, 0,01, 0,005 или 0,001 мас.%. В некоторых вариантах осуществления каждый из независимо выбранных элементов присутствует в количестве, независимо составляющем в диапазоне от примерно 1 до примерно 99 мас.%.

В таких вариантах осуществления количество каждого присутствующего элемента может составлять от примерно 1 до примерно 5 мас.%, от примерно 5 до примерно 7 мас.%, от примерно 7 до примерно 10 мас.%, от примерно 10 до примерно 15 мас.%, от примерно 15 до примерно 20 мас.%, от примерно 20 до примерно 30 мас.%, от примерно 30 до примерно 40 мас.%, от примерно 40 до примерно 50 мас.%, от примерно 50 до примерно 55 мас.%, от примерно 55 до примерно 60 мас.%, от примерно 60 до примерно 65 мас.%, от примерно 65 до примерно 70 мас.%, от примерно 70 до примерно 75 мас.%, от примерно 75 до примерно 80 мас.%, от примерно 80 до примерно 85 мас.%, от примерно 85 до примерно 90 мас.%, от примерно 90 до примерно 92 мас.%, от примерно 92 до примерно 93 мас.%, от примерно 93 до примерно 94 мас.%, от примерно 94 до примерно 95 мас.%, от примерно 95 до примерно 96 мас.%, от примерно 96 до примерно 97 мас.%, от примерно 97 до примерно 98 мас.% или от примерно 98 до примерно 99 мас.%. Как было бы понятно специалисту в данной области техники, процентные содержания элементов, которые электроосаждены в данном слое, будут складываться до 100%. Варианты осуществления с двумя или более, тремя или более, или четырьмя или более различными электроосаждаемыми элементами (например, металлами), которые могут быть электроосаждены совместно, включают, например, по меньшей мере два или более элемента, независимо выбранных из группы, состоящей из Zn, Cr, Fe, Co и Ni. В таких вариантах осуществления один или более дополнительных элементов, которые могут быть введены с такими комбинациями, включают Ag, Al, Au, B, Be, C, Cu, Hg, In, Mg, Mn, Mo, Nb, Nd, Pd, Pt, Re, Rh, Sb, Sn, Mn, Pb, Ta, Ti, W, V и Zr. В некоторых вариантах осуществления один или более дополнительных элементов, которые могут быть введены с такими комбинациями, включая P, Al, Si и B, могут быть введены с двумя или более металлами, независимо выбранными из группы, состоящей из Zn, Cr, Fe, Co и Ni. В некоторых таких вариантах осуществления один или более дополнительных элементов выбираются из подгруппы, состоящей из P, Al, Si и B. Примеры таких комбинаций включают NiCr, NiFe, NiCo, NiCrCo, NiAl, NiCrAl, NiFeAl, NiCoAl, NiCrCoAl, NiMo, NiCrMo, NiFeMo, NiCoMo, NiCrCoMo, NiW, NiCrW, NiFeW, NiCoW, NiCrCoW, NiNb, NiCrNb, NiFeNb, NiCoNb, NiCrCoNb, NiTi, NiCrTi, NiFeTi, NiCoTi, NiCrCoTi, NiCrP, NiCrAl, NiCoP, NiCoAl, NiFeP, NiFeAl, NiCrSi, NiCrB, NiCoSi, NiCoB, NiFeSi, NiFeB, ZnCr, ZnFe, ZnCo, ZnNi, ZnCrP, ZnCrAl, ZnFeP, ZnFeAl, ZnCoP, ZnCoAl, ZnNiP, ZnNiAl, ZnCrSi, ZnCrB, ZnFeSi, ZnFeB, ZnCoSi, ZnCoB, ZnNiSi, ZnNiB, CoCr, CoFe, CoCrP, CoFeP, CoCrAl, CoFeAl, CoCrSi, CoFeSi, CoCrB, CoFeB, CoAl, CoW, CoCrW, CoFeW, CoTi, CoCrTi, CoFeTi, CoTa, CoCrTa, CoFeTa, CoC, CoCrC, CoFeC, FeCr, FeCrP, FeCrAl, FeCrSi и FeCrB.

В других вариантах осуществления один или более слоев покрытия содержат разнообразные элементы, включающие Ni, Zn, Co, Al и Fe. В рамки таких вариантов осуществления входят коррозионно-стойкие покрытия, содержащие Zn и Ni, где никель составляет от примерно 11 до примерно 17 мас.%, а остальной массовый процент состава, т.е. остальное, содержит цинк.

На протяжении этого описания там, где приведены процентные содержания компонентов покры-

тий, они указаны как процент по массе (массовый процент), если не оговорено иное. В тех примерах, где упоминается "остальное" покрытия, это следует понимать как указание на остальной массовый процент в покрытии, состав которого конкретно не указан иным образом. Так, например, приведенное выше указание, что остальное содержит цинк, означает только то, что остальное содержание в массовых процентах в составе слоя включает цинк, но не ограничивается цинком, и также может включать другие компоненты.

В этом описании элементы, перечисленные в сочетании элементов, не перечисляются в порядке от присутствующего в наибольшем количестве элемента до присутствующего в наименьшем количестве элемента. Например, вышеуказанное сочетание NiCr подразумевает комбинацию металлов Ni и Cr, в которой либо Ni, либо Cr может быть присутствующим в большем количестве элементом.

Другие варианты осуществления с двумя или более, тремя или более, или четырьмя или более различными элементами, которые подвергаются совместному электроосаждению, включают, например, по меньшей мере два или более элемента, независимо выбранных из C, Cr, Mo, W, Nb, Fe, Ti, Al, V и Ta. В некоторых вариантах осуществления эти по меньшей мере два или более элемента выбираются независимо из группы, состоящей из C, Cr, Mo, W, Nb, Fe, Ti, Al, V и Ta. В вариантах осуществления один или более дополнительных элементов, которые вводятся с такими комбинациями, включают Ag, Al, Au, B, Be, Co, Cu, Hg, In, Mg, Mn, Ni, Nd, Pd, Pt, Re, Rh, Sb, Sn, Mn, Pb, Ta, Zn и Zr.

Иллюстративные сплавы, которые могут быть использованы в одном или более слое(ях) покрытия, включают Zn и Fe; Zn и Ni; Co и Ni; Ni, Co и Mo; Ni и Fe; Ni и Cr; Cu и Zn; Cu и Sn; Ni, Co и P; Ni, Co, W и P; Ni, Co и W; Ni и W; Ni, W и P; Ni, Co и B; Ni, Co, W и B или Ni, W и B. В конкретных вариантах осуществления сплав, используемый в слое наноламинатного покрытия, включает Ni и Fe; или Ni и Co. В еще дополнительных вариантах осуществления слой наноламинатного покрытия содержит три или более, четыре или более или пять или более из Co, Cr, Mo, W, Fe, Si, Mn и Ni.

В вариантах осуществления первый слой и второй слой наноламинатного покрытия включают первый сплав и второй сплав соответственно, которые содержат одинаковые первый и второй металлы. В некоторых вариантах осуществления разница между концентрациями первого металла в первом сплаве и первого металла во втором сплаве составляет менее чем примерно 10%, примерно 20%, примерно 30% или примерно 50%. В дополнительных вариантах осуществления разница между концентрациями первого металла в первом сплаве и первого металла во втором сплаве составляет более чем примерно 1%, примерно 2%, примерно 5% или примерно 10%.

Вместе с любыми из вышеуказанных элементов и комбинаций элементов могут быть соосаждены или увлечены другие вещества. Такие другие вещества включают, например, Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO, P, Si, SiO_2 , TiN, TiO_2 , алмаз, эпоксид, полиуретан, полианилин, полиэтилен, полиэфирэфиркетон (ПЕЕК), сополимеры полиэфирэфиркетонов, полиэфиркетонкетон (ПЕКК), сополимеры полиэфиркетонкетонов и полипропилен, любые из которых могут присутствовать в виде частиц. В некоторых вариантах осуществления частицы имеют наибольший размер, который является меньшим, чем размер нанесенных индивидуальных слоев (например, составляющим одну десятую или менее, четверть или менее, или менее чем половину толщины слоя).

В некоторых вариантах осуществления первый и второй идентифицируемые слои в одном или более местах на изделии (например, на безрезьбовой поверхности) могут содержать от 1 до 99 мас.% Ni. В дополнительных вариантах осуществления Ni присутствует в первом и втором идентифицируемых слоях в одном или более местах на изделии в количестве, независимо составляющем в диапазоне от примерно 1 до примерно 5 мас.%, от примерно 5 до примерно 7 мас.%, от примерно 7 до примерно 10 мас.%, от примерно 10 до примерно 15 мас.%, от примерно 15 до примерно 20 мас.%, от примерно 20 до примерно 30 мас.%, от примерно 30 до примерно 40 мас.%, от примерно 40 до примерно 50 мас.%, от примерно 50 до примерно 55 мас.%, от примерно 55 до примерно 60 мас.%, от примерно 60 до примерно 65 мас.%, от примерно 65 до примерно 70 мас.%, от примерно 70 до примерно 75 мас.%, от примерно 75 до примерно 80 мас.%, от примерно 80 до примерно 85 мас.%, от примерно 85 до примерно 90 мас.%, от примерно 90 до примерно 92 мас.%, от примерно 92 до примерно 93 мас.%, от примерно 93 до примерно 94 мас.%, от примерно 94 до примерно 95 мас.%, от примерно 95 до примерно 96 мас.%, от примерно 96 до примерно 97 мас.%, от примерно 97 до примерно 98 мас.% или от примерно 98 до примерно 99 мас.%. Остальное (т.е. остаток состава) первого и второго идентифицируемых слоев в одном или более местах на изделии, например, на безрезьбовой поверхности, может содержать Co и/или Cr, а также дополнительные элементы или электроосаждаемые вещества, где кобальт и/или хром составляют большую часть остального. В некоторых вариантах осуществления Co и/или Cr присутствуют в количестве по меньшей мере 75 мас.%, по меньшей мере 80 мас.%, по меньшей мере 85 мас.%, по меньшей мере 90 мас.%, по меньшей мере 95 мас.%, по меньшей мере 97 мас.%, по меньшей мере 99 мас.%, по меньшей мере 99,9 мас.% или 100% остального.

В вариантах осуществления второй(ые) слой(и) содержат хром и/или кобальт в количестве, составляющем в диапазоне от 1 до 35 мас.%. В некоторых вариантах осуществления второй(ые) слой(и) со-

держат хром и/или кобальт в количестве, независимо составляющем в диапазоне от 1 до 3 мас.%, от 2 до 5 мас.%, от 5 до 10 мас.%, от 10 до 15 мас.%, от 15 до 20 мас.%, от 20 до 25 мас.%, от 25 до 30 мас.% или от 30 до 35 мас.%. Остальное второго(ых) слоя(ев) в таких вариантах осуществления содержит Ni. В таких вариантах осуществления остальное второго(ых) слоя(ев) также может содержать дополнительные элементы или электроосаждаемые вещества. В некоторых таких вариантах осуществления Ni составляет большую часть остального, например, по меньшей мере 75 мас.%, по меньшей мере 80 мас.%, по меньшей мере 85 мас.%, по меньшей мере 90 мас.%, по меньшей мере 95 мас.%, по меньшей мере 97 мас.%, по меньшей мере 99 мас.%, по меньшей мере 99,9 мас.% или 100 мас.% остального.

В некоторых вариантах осуществления первый и второй идентифицируемый(мые) слой(слои) в одном или более местах на изделии (например, на безрезьбовой поверхности) содержат Ni в диапазоне от примерно 1 до примерно 99 мас.%. В дополнительных вариантах осуществления первый и второй идентифицируемый(мые) слой(слои) в одном или более местах на изделии содержат Ni в количестве в диапазоне от примерно 1 до примерно 5 мас.%, от примерно 5 до примерно 7 мас.%, от примерно 7 до примерно 10 мас.%, от примерно 10 до примерно 15 мас.%, от примерно 15 до примерно 20 мас.%, от примерно 20 до примерно 30 мас.%, от примерно 30 до примерно 40 мас.%, от примерно 40 до примерно 50 мас.%, от примерно 50 до примерно 55 мас.%, от примерно 55 до примерно 60 мас.%, от примерно 60 до примерно 65 мас.%, от примерно 65 до примерно 70 мас.%, от примерно 70 до примерно 75 мас.%, от примерно 75 до примерно 80 мас.%, от примерно 80 до примерно 85 мас.%, от примерно 85 до примерно 90 мас.%, от примерно 90 до примерно 92 мас.%, от примерно 92 до примерно 93 мас.%, от примерно 93 до примерно 94 мас.%, от примерно 94 до примерно 95 мас.%, от примерно 95 до примерно 96 мас.%, от примерно 96 до примерно 97 мас.%, от примерно 97 до примерно 98 мас.% или от примерно 98 до примерно 99 мас.%. Остальное (т.е. остаток состава) в первом и втором идентифицируемых слоях в одном или более местах на изделии, например, на безрезьбовой поверхности, может содержать алюминий (например, нанесенный осаждением из ионной жидкости), а также дополнительные элементы или электроосаждаемые вещества. В некоторых таких вариантах осуществления Al составляет большую часть остального. В некоторых вариантах осуществления Al составляет, например, по меньшей мере примерно 75 мас.%, по меньшей мере примерно 80 мас.%, по меньшей мере примерно 85 мас.%, по меньшей мере примерно 90 мас.%, по меньшей мере примерно 95 мас.%, по меньшей мере примерно 97 мас.%, по меньшей мере примерно 99 мас.%, по меньшей мере примерно 99,9 мас.% или примерно 100 мас.% остального. В вариантах осуществления второй(рые) слой(слои) содержат Al в количестве в диапазоне от примерно 1 до примерно 35 мас.%. В некоторых вариантах осуществления второй(рые) слой(слои) содержат Al в количестве, составляющем в диапазоне от примерно 1 до примерно 3 мас.%, от примерно 2 до примерно 5 мас.%, от примерно 5 до примерно 10 мас.%, от примерно 10 до примерно 15 мас.%, от примерно 15 до примерно 20 мас.%, от примерно 20 до примерно 25 мас.%, от примерно 25 до примерно 30 мас.% или от примерно 30 до примерно 35 мас.%. В некоторых таких вариантах осуществления остальное второго слоя содержит Ni. В некоторых вариантах осуществления остальное второго слоя также содержит дополнительные элементы или электроосаждаемые вещества, причем Ni составляет большую часть остального. В некоторых вариантах осуществления Ni составляет, например, по меньшей мере примерно 75 мас.%, по меньшей мере примерно 80 мас.%, по меньшей мере примерно 85 мас.%, по меньшей мере примерно 90 мас.%, по меньшей мере примерно 95 мас.%, по меньшей мере примерно 97 мас.%, по меньшей мере примерно 99 мас.%, по меньшей мере примерно 99,9 мас.% или примерно 100 мас.% остального.

В некоторых вариантах осуществления первый и второй идентифицируемый(мые) слой(слои) в одном или более местах на изделии, например, на безрезьбовой поверхности, содержат никель в диапазоне от 1 до 99 мас.%. В некоторых вариантах осуществления первый и второй идентифицируемый(мые) слой(слои) в одном или более местах на изделии содержат никель в количестве, независимо составляющем в диапазоне от примерно 1 до примерно 5 мас.%, от примерно 5 до примерно 7 мас.%, от примерно 7 до примерно 10 мас.%, от примерно 10 до примерно 15 мас.%, от примерно 15 до примерно 20 мас.%, от примерно 20 до примерно 30 мас.%, от примерно 30 до примерно 40 мас.%, от примерно 40 до примерно 50 мас.%, от примерно 50 до примерно 55 мас.%, от примерно 55 до примерно 60 мас.%, от примерно 60 до примерно 65 мас.%, от примерно 65 до примерно 70 мас.%, от примерно 70 до примерно 75 мас.%, от примерно 75 до примерно 80 мас.%, от примерно 80 до примерно 85 мас.%, от примерно 85 до примерно 90 мас.%, от примерно 90 до примерно 92 мас.%, от примерно 92 до примерно 93 мас.%, от примерно 93 до примерно 94 мас.%, от примерно 94 до примерно 95 мас.%, от примерно 95 до примерно 96 мас.%, от примерно 96 до примерно 97 мас.%,

В вариантах осуществления первый и второй идентифицируемый(ые) слой(и) в одном или более местах на изделии, например на безрезьбовой поверхности, содержат никель в диапазоне от 1 до 99 мас.%. В некоторых вариантах осуществления первый и второй идентифицируемый(ые) слой(слои) в одном или более местах на изделии содержат никель в количестве, составляющем в диапазоне от примерно 1 до примерно 5 мас.%, от примерно 5 до примерно 7 мас.%, от примерно 7 до примерно 10 мас.%, от примерно 10 до примерно 15 мас.%, от примерно 15 до примерно 20 мас.%, от примерно 20 до примерно 30 мас.%, от примерно 30 до примерно 40 мас.%, от примерно 40 до примерно 50 мас.%, от примерно 50 до примерно 55 мас.%, от примерно 55 до примерно 60 мас.%, от примерно 60 до примерно 65 мас.%, от примерно 65 до примерно 70 мас.%, от примерно 70 до примерно 75 мас.%, от примерно 75 до примерно 80 мас.%, от примерно 80 до примерно 85 мас.%, от примерно 85 до примерно 90 мас.%, от примерно 90 до примерно 92 мас.%, от примерно 92 до примерно 93 мас.%, от примерно 93 до примерно 94 мас.%, от примерно 94 до примерно 95 мас.%, от примерно 95 до примерно 96 мас.%, от примерно 96 до примерно 97 мас.%, от примерно 97 до примерно 98 мас.% или от примерно 98 до примерно 99 мас.% по массе. В некоторых вариантах осуществления остальное первого и второго идентифицируемых слоев в одном или более местах на изделии, например, на безрезьбовой поверхности, содержит железо, а также дополнительные элементы или электроосаждаемые вещества. В некоторых таких вариантах осуществления Fe составляет большую часть остального. В некоторых вариантах осуществления Fe составляет, например, по меньшей мере примерно 75 мас.%, по меньшей мере примерно 80 мас.%, по меньшей мере примерно 85 мас.%, по меньшей мере примерно 90 мас.%, по меньшей мере примерно 95 мас.%, по меньшей мере примерно 97 мас.%, по меньшей мере примерно 99 мас.%, по меньшей мере примерно 99,9 мас.% или примерно 100 мас.% остального. В вариантах осуществления второй(ые) слой(и) содержат Fe в диапазоне от примерно 1% до примерно 35%. В некоторых вариантах осуществления второй(ые) слой(и) содержат железо в количестве в диапазоне от примерно 1% до примерно 3 мас.%, от примерно 2 до примерно 5 мас.%, от примерно 5 до примерно 10 мас.%, от примерно 10 до примерно 15 мас.%, от примерно 15 до примерно 20 мас.%, от примерно 20 до примерно 25 мас.%, от примерно 25 до примерно 30 мас.% или от примерно 30 до примерно 35 мас.%. Остальное второго слоя в таких вариантах осуществления содержит Ni. В некоторых вариантах осуществления остальное второго слоя также содержит дополнительные элементы или электроосаждаемые вещества, причем Ni составляет большую часть остального. В некоторых вариантах осуществления Ni составляет, например, по меньшей мере примерно 75 мас.%, по меньшей мере примерно 80 мас.%, по меньшей мере примерно 85 мас.%, по меньшей мере примерно 90 мас.%, по меньшей мере примерно 95 мас.%, по меньшей мере примерно 97 мас.%, по меньшей мере примерно 99 мас.%, по меньшей мере примерно 99,9 мас.% или примерно 100 мас.% остального.

В некоторых вариантах осуществления первый и второй идентифицируемые слои в одном или более местах на изделии, например, на безрезьбовой поверхности, содержат Zn в диапазоне от примерно 1 до примерно 99 мас.%. В некоторых вариантах осуществления первый и второй иденти-

по меньшей мере примерно 85 мас.%, по меньшей мере примерно 90 мас.%, по меньшей мере примерно 95 мас.%, по меньшей мере примерно 97 мас.%, по меньшей мере примерно 99 мас.%, по меньшей мере примерно 99,9 мас.% или примерно 100 мас.% остального.

Предусматриваемые здесь варианты осуществления с ZnNi представляют собой варианты осуществления, где первый и второй слои содержат сочетания Zn и Ni, в которых компонент Zn в одном или более местах на изделии, например, на безрезьбовой поверхности, составляет от примерно 80 до примерно 90 мас.% первого и второго слоев, а никель составляет от примерно 10 до примерно 20 мас.% первого и второго слоев. В рамках таких вариантов осуществления, в одном или более местах на изделии, например, на безрезьбовой поверхности, никель в наноламинатном покрытии может составлять от примерно 10 до примерно 17 мас.%, от примерно 13 до примерно 15 мас.%, от примерно 13 до примерно 16 мас.%, от примерно 13 до примерно 17 мас.%, примерно 14 мас.%, от примерно 14 до примерно 16 мас.%, от примерно 14 до примерно 17 мас.%, от примерно 14,5 до примерно 16,5 мас.%, от примерно 11 до примерно 16 мас.%, от примерно 12 до примерно 16 мас.% или от примерно 12 до примерно 15 мас.%, с Zn, составляющим по меньшей мере примерно 97 мас.% остального. В некоторых вариантах осуществления Zn составляет по меньшей мере примерно 99 мас.%, по меньшей мере примерно 99,9 мас.% или примерно 100 мас.%. Такие варианты осуществления могут дополнительно включать повторяющиеся первый и второй слои, причем первый слой имеет толщину от примерно 200 до примерно 300 нм, от примерно 200 до примерно 400 нм, от примерно 250 до примерно 300 нм, от примерно 250 до примерно 350 нм или примерно 250 нм, а второй слой имеет толщину от примерно 600 до примерно 900 нм, от примерно 650 до примерно 850 нм, от примерно 700 до примерно 800 нм или примерно 750 нм. Такие варианты осуществления дополнительно могут включать общее число первых и вторых слоев в диапазоне от 12 до 15 слоев и иметь совокупную толщину покрытия в диапазоне от примерно 5 до примерно 11 мкм или от примерно 8 до примерно 12 мкм. В некоторых вариантах осуществления толщина покрытия составляет в диапазоне от примерно 8 до примерно 10 мкм по меньшей мере на некоторых поверхностях изделий.

В некоторых вариантах осуществления первый(ые) слой(и) в одном или более местах на изделии, например на безрезьбовой поверхности, независимо содержат Cu в диапазоне от 1 до 99 мас.%. В некоторых вариантах осуществления первый слой в одном или более местах на изделии содержит Cu в диапазоне от примерно 1 до примерно 5 мас.%, от примерно 5 до примерно 7 мас.%, от примерно 7 до примерно 10 мас.%, от примерно 10 до примерно 15 мас.%, от примерно 15 до примерно 20 мас.%, от примерно 20 до примерно 30 мас.%, от примерно 30 до примерно 40 мас.%, от примерно 40 до примерно 50 мас.%, от примерно 50 до примерно 55 мас.%, от примерно 55 до примерно 60 мас.%, от примерно 60 до примерно 65 мас.%, от примерно 65 до примерно 70 мас.%, от примерно 70 до примерно 75 мас.%, от примерно 75 до примерно 80 мас.%, от примерно 80 до примерно 85 мас.%, от примерно 85 до примерно 90 мас.%, от примерно 90 до примерно 92 мас.%, от примерно 92 до примерно 93 мас.%, от примерно 93 до примерно 94 мас.%, от примерно 94 до примерно 95 мас.%, от примерно 95 до примерно 96 мас.%, от примерно 96 до примерно 97 мас.%, от примерно 97 до примерно 98 мас.% или от примерно 98 до примерно 99 мас.%. Остальное первого и второго слоев в одном или более местах на изделии, например, на безрезьбовой поверхности, содержит Zn и/или Sn, а также дополнительные элементы или электроосаждаемые вещества, причем Zn и/или Sn составляет большую часть остального, например, по меньшей мере примерно 75 мас.%, по меньшей мере примерно 80 мас.%, по меньшей мере примерно 85 мас.%, по меньшей мере примерно 90 мас.%, по меньшей мере примерно 95 мас.%, по меньшей мере примерно 97 мас.%, по меньшей мере примерно 99 мас.%, по меньшей мере примерно 99,9 мас.% или примерно 100 мас.% остального.

В вариантах осуществления второй(ые) слой(и) независимо содержат Zn и/или Sn в диапазоне от примерно 1 до примерно 35 мас.%, в том числе от примерно 1 до примерно 3 мас.%, от примерно 2 до примерно 5 мас.%, от примерно 5 до примерно 10 мас.%, от примерно 10 до примерно 15 мас.%, от примерно 15 до примерно 20 мас.%, от примерно 20 до примерно 25 мас.%, от примерно 25 до примерно 30 мас.% или от примерно 30 до примерно 35 мас.%. Остальное второго слоя в таких вариантах осуществления содержит Cu. В некоторых вариантах осуществления остальное также может содержать дополнительные элементы или электроосаждаемые вещества, причем Cu составляет большую часть остального. В некоторых вариантах осуществления Cu составляет, например, по меньшей мере примерно 75 мас.%, по меньшей мере примерно 80 мас.%, по меньшей мере примерно 85 мас.%, по меньшей мере примерно 90 мас.%, по меньшей мере примерно 95 мас.%, по меньшей мере примерно 97 мас.%, по меньшей мере примерно 99 мас.%, по меньшей мере примерно 99,9 мас.% или примерно 100 мас.% остального.

В вариантах осуществления электроосажденные слои в одном или более местах на изделии, например, на безрезьбовой поверхности, содержат металл "от тонкого до зернистого" или "от сверхтонкого до

зернистого", включающий металл или металлический сплав, имеющий средний размер зерен от 1 до 5000 нм (например, от примерно 1 до примерно 20 нм, от примерно 1 до примерно 100 нм, от примерно 5 до примерно 50 нм, от примерно 5 до примерно 100 нм, от примерно 5 до примерно 200 нм, от примерно 10 до примерно 100 нм, от примерно 10 до примерно 200 нм, от примерно 20 до примерно 200 нм, от примерно 20 до примерно 250 нм, от примерно 20 до примерно 500 нм, от примерно 50 до примерно 250 нм, от примерно 50 до примерно 500 нм, от примерно 100 до примерно 500 нм, от примерно 200 до примерно 1000 нм, от примерно 500 до примерно 2000 нм или от примерно 1000 до примерно 5000 нм), на основе измерения размера зерен на микрофотографиях. В таких вариантах осуществления тонкозернистый металл или сплав в одном или более местах на изделии, например, на безрезьбовой поверхности, может содержать один или более, два или более, три или более, или четыре или более элемента, независимо выбранных из группы, состоящей из Ag, Al, Au, B, Be, C, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, In, Ir, Mg, Mn, Mo, Nb, Nd, Ni, P, Pd, Pt, Re, Rh, Sb, Si, Sn, Pb, Ta, Ti, W, V, Zn и Zr, причем каждый из независимо выбранных металлов присутствует в количествах свыше 0,001 мас.%. В некоторых вариантах осуществления каждый из независимо выбранных металлов присутствует в количествах более чем примерно 0,1 мас.%, более чем примерно 0,05 мас.%, более чем примерно 0,01 мас.% или более чем примерно 0,005 мас.%. В других вариантах осуществления независимо выбранный металл присутствует в количестве в диапазоне от примерно 1 до примерно 99 мас.%.

В дополнительных вариантах осуществления независимо выбранный металл присутствует в количестве, составляющем в диапазоне от примерно 1 до примерно 5 мас.%, от примерно 5 до примерно 7 мас.%, от примерно 7 до примерно 10 мас.%, от примерно 10 до примерно 15 мас.%, от примерно 15 до примерно 20 мас.%, от примерно 20 до примерно 30 мас.%, от примерно 30 до примерно 40 мас.%, от примерно 40 до примерно 50 мас.%, от примерно 50 до примерно 55 мас.%, от примерно 55 до примерно 60 мас.%, от примерно 60 до примерно 65 мас.%, от примерно 65 до примерно 70 мас.%, от примерно 70 до примерно 75 мас.%, от примерно 75 до примерно 80 мас.%, от примерно 80 до примерно 85 мас.%, от примерно 85 до примерно 90 мас.%, от примерно 90 до примерно 92 мас.%, от примерно 92 до примерно 93 мас.%, от примерно 93 до примерно 94 мас.%, от примерно 94 до примерно 95 мас.%, от примерно 95 до примерно 96 мас.%, от примерно 96 до примерно 97 мас.%, от примерно 97 до примерно 98 мас.% или от 98 до примерно 99 мас.%.
 Хотя металлизация согласно этому изобретению обычно будет проводиться в единственной ванне, возможно наносить различные наноламинатные слои на изделия с использованием отдельных ванн. На практике таких вариантов осуществления одна гальваническая ванна применялась бы для нанесения одного слоя. Затем барабан, корзина, качающаяся емкость или другое контейнерное устройство вынимались бы из этой ванны, подвергались промыванию и затем погружались во вторую ванну, и процесс металлизации продолжался. Дополнительные слои могли бы быть получены с использованием различных ванн.

В вариантах осуществления коэффициент теплового расширения слоев наноламинатного покрытия находится в пределах 20% (например, менее 20, 15, 10, 5 или 2%) от заготовки в направлении, параллельном перемещению заготовки (т.е. в плоскости заготовки и параллельно направлению перемещения заготовки).

Коррозионная стойкость.

В вариантах осуществления снабженные наноламинатным покрытием изделия во множестве предусматривают коррозионностойкие покрытия. Как было бы понятно специалисту в данной области техники, "коррозия" включает изнашивание, выкрашивание, щелевую коррозию, межзеренную коррозию, коррозионное растрескивание под напряжением (SCC), вспучивание, охрупчивание, сероводородное растрескивание под напряжением (SSC) и коррозионную усталость.

В вариантах осуществления, в зависимости от состава и толщины покрытия, наноламинатные покрытия в одном или более местах на изделии, например на безрезьбовой поверхности, обеспечивают по меньшей мере 1000 ч до появления первой красной ржавчины при испытании в соляном тумане согласно стандарту ASTM-B117-11. Например, варианты осуществления с описанными здесь ZnNi-ыми покрытиями, имеющими толщину по меньшей мере 10 мкм, будут обеспечивать такую коррозионную стойкость. Другие варианты осуществления обеспечивают по меньшей мере 2000 ч до появления первой красной ржавчины, когда испытываются в соляном тумане согласно стандарту ASTM-B117-11, а другие варианты осуществления обеспечивают по меньшей мере 3000 ч до появления первой красной ржавчины, когда испытываются в соляном тумане согласно стандарту ASTM-B117-11. Еще другие варианты осуществления обеспечивают стойкость в течение по меньшей мере 4000 ч, по меньшей мере 5000 ч, по меньшей мере 6000 ч, по меньшей мере 7000 ч, по меньшей мере 8000 ч, по меньшей мере 9000 ч, по меньшей мере 10000 ч, по меньшей мере 12500 ч и по меньшей мере 15000 ч до появления первой красной ржавчины при испытании в соляном тумане согласно стандарту ASTM-B117-11. Варианты осуществления способов нанесения покрытий здесь также дают покрытия, которые рассматриваются как нехрупчивающиеся согласно стандарту ASTM F519-12a.

В вариантах осуществления снабженные наноламинатным покрытием изделия во множестве предусматривают коррозионностойкие покрытия. Варианты осуществления таких коррозионностойких покрытий могут содержать по меньшей мере первый и второй металлы (и, необязательно, один или более дополнительных металлов), независимо выбираемые для каждого слоя из группы, состоящей из Zn, Cr, Fe, Co и Ni, и, необязательно, также могут включать по меньшей мере один дополнительный элемент, выбранный из P, Al, Si или B. Примеры таких комбинаций включают NiCr, NiFe, NiCo, NiCrCo, NiAl, NiCrAl, NiFeAl, NiCoAl, NiCrCoAl, NiMo, NiCrMo, NiFeMo, NiCoMo, NiCrCoMo, NiW, NiCrW, NiFeW, NiCoW, NiCrCoW, NiNb, NiCrNb, NiFeNb, NiCoNb, NiCrCoNb, NiTi, NiCrTi, NiFeTi, NiCoTi, NiCrCoTi, NiCrP, NiCrAl, NiCoP, NiCoAl, NiFeP, NiFeAl, NiCrSi, NiCrB, NiCoSi, NiCoB, NiFeSi, NiFeB, ZnCr, ZnFe, ZnCo, ZnNi, ZnCrP, ZnCrAl, ZnFeP, ZnFeAl, ZnCoP, ZnCoAl, ZnNiP, ZnNiAl, ZnCrSi, ZnCrB, ZnFeSi, ZnFeB, ZnCoSi, ZnCoB, ZnNiSi, ZnNiB, CoCr, CoFe, CoCrP, CoFeP, CoCrAl, CoFeAl, CoCrSi, CoFeSi, CoCrB, CoFeB, CoAl, CoW, CoCrW, CoFeW, CoTi, CoCrTi, CoFeTi, CoTa, CoCrTa, CoFeTa, CoC, CoCrC, CoFeC, FeCr, FeCrP, FeCrAl, FeCrSi и FeCrB. Как отмечалось выше, в вышеуказанном списке элементы, перечисленные в сочетании элементов, не приведены в порядке от присутствующего в наибольшем количестве элемента до присутствующего в наименьшем количестве элемента. Другие варианты осуществления таких коррозионностойких покрытий могут включать по меньшей мере первый и второй слои, содержащие в качестве электроосажденных веществ Ni и один или более, два или более, три или более, или четыре или более элемента, независимо выбранных для каждого наноразмерного слоя из группы, состоящей из C, Co, Cr, Mo, W, Nb, Fe, Ti, Al, V и Ta.

Примеры

Нижеследующие примеры иллюстрируют варианты осуществления этого изобретения.

Пример 1. Получение барабанной металлизацией Zn-Ni наноламинатных покрытий.

Этот пример описывает получение в барабане многослойного покрытия, включающего наноразмерные слои цинк-никелевого сплава, в которых концентрация никеля варьирует в соседних слоях. В этом примере 200 шпилек, имеющих диаметр 5/8 дюйма и длину 3,25 дюйма, загружают в барабан, имеющий диаметр 10 дюймов и длину 18 дюймов, приводя к доле загрузки барабана 0,12. Доля длины шпилек относительно радиуса барабана составляет 0,676. В состав барабана входит два гибких электрода, имеющих общую площадь приблизительно 20 см².

Состав ванны описан в табл. 2. Ванна поддерживается в пределах температурного диапазона 69-73°F на протяжении процесса барабанного нанесения.

Таблица 2

Состав Zn-Ni ванны

Материал	Концентрация (г/л)
NaOH	117
Ni	1,3
Zn	7,7

Барабан может вращаться со скоростью 8 об/мин, и подводится сигнал в виде прямоугольной волны, причем плотность тока составляет примерно 2 мА/см² на протяжении примерно 4 мин, а вторую плотность тока примерно 4 мА/см² подавали на протяжении примерно 8 мин. Барабан проводит обработку в течение примерно 3,5 ч.

Перечень толщины и состава четырех образцов, наугад выбранных из партии в 200 шпилек, показан ниже в табл. 3. Полученное ламинатное покрытие выглядит блестящим и с однородной отделкой.

Таблица 3

Результаты испытания наноламинированных Zn-Ni шпилек по стандарту ASTM B117-11

Дата начала	Номер образца	Толщина (мкм)	Состав (%Ni)	Дата окончания	1-ая красная ржавчина (часов)
6/8/2014	113.018.01	7,0	15,4	нет данных	нет данных ⁽⁵⁾
	113.018.02	19,2	14,9	нет данных	нет данных ⁽⁵⁾
	113.019.01	9,3	15,2	нет данных	>19000 ⁽⁵⁾
	113.019.02	24,7	15,8	нет данных	нет данных ⁽⁵⁾

⁽⁵⁾ Испытание продолжается до сих пор, без признаков ржавчины после 19000 ч.

Пример 2. Сравнительное коррозионное испытание.

Этот пример иллюстрирует сравнительные результаты испытания по стандарту ASTM B117-11 антикоррозионных покрытий различных типов на шпильках, гайках и шайбах, в том числе образцов из партии, которая металлизирована цинком и никелем способом, аналогичным описанному в Примере 1.

Таблица 4

Результаты испытания наноламинированных Zn-Ni шпилек, гаек и шайб
по стандарту ASTM B117-11

Система покрытия	Минимальная толщина (мкм)	Итог испытания в соляном тумане (ASTM B117-11) (часов)		
		1-ая красная ржавчина (RR)	5% RR	10% RR (поражение)
Нет покрытия	нет данных	нет данных	16	36
Кадмий	4,3	нет данных	536	736
Электролитическое цинкование ⁽⁴⁾	1,7	48	168	329
Горячее цинкование погружением (HDG)	13,1	нет данных	245	677
Политетрафторэтилен (PTFE)	4,5	48	563	840
Нанесенное в барабане Zn-Ni-ое покрытие	4,7	нет данных ⁽¹⁾	нет данных ⁽¹⁾	нет данных ⁽¹⁾
Нанесенное в барабане Zn-Ni-ое покрытие + отделочное покрытие ⁽²⁾	4,7 ⁽³⁾	нет данных ⁽¹⁾	нет данных ⁽¹⁾	нет данных ⁽¹⁾

⁽¹⁾ Нет регистрируемого поражения после 4000 ч (продолжительности испытания).

⁽²⁾ Отделочное покрытие Finigard 460, нанесенное после металлизации.

⁽³⁾ Только толщина покрытия.

⁽⁴⁾ Электроосажденное цинковое покрытие.

Пример 3. Водородное охрупчивание (astm f519).

Чтобы оценить покрытые ZnNi покрытием изделия, полученные в процессе нанесения в барабане 10×18 дюймов, подобном описанному в Примере 1, на подверженность водородному охрупчиванию, выполняли испытание в соответствии со стандартом ASTM F519-12a.

Изделия испытывали на чувствительность к водородному охрупчиванию по стандарту ASTM F519-12A "Mechanical Hydrogen Embrittlement Evaluation of Plating/Coating Processes and Service Environments". После нанесения металлизующих покрытий образцы отжигали при 275°F в течение 24 ч в соответствии со стандартом ASTM B850.

Затем провели испытание на водородное охрупчивание по стандарту ASTM F 519-12A. Каждый образец был подвергнут воздействию длительной нагрузки, составляющей 75% сопротивления разрушению образца с надрезом (NFS), в течение 235 ч или до разрушения. Затем способ металлизации оценивали при допущении, что, если два или более образцов из одной отобранной серии разрушались во время испытания, то способ считался охрупчивающим.

Результаты испытания.

Ни один из подвергнутых отжигу образцов не разрушился в пределах требуемых 200,0 ч времени воздействия длительной нагрузки (табл. 4). Согласно стандарту ASTM F519-12a способ нанесения покрытия рассматривается как неохрупчивающий.

Таблица 4

Результаты испытания наноламинированных Zn-Ni шпилек, гаек и шайб
по стандарту ASTM B117-11

Образец №	Разрушение (да/нет)	Время нагрузки (час)	Место разрушения	Термическая обработка	Пригоден/ непригоден
1	нет	235	нет данных	24 часа при 275°F	пригоден
2	нет	235	нет данных	24 часа при 275°F	пригоден
3	нет	235	нет данных	24 часа при 275°F	пригоден
4	нет	235	нет данных	24 часа при 275°F	пригоден

Пример 4. Эксперимент с перемешиванием при барабанной металлизации.

Как отмечено выше, скорость перемешивания при барабанной металлизации может быть приближенно выражена "степенью перемешивания", которая описывает число появлений на металлизированной поверхности заготовки внутри партии, которая может быть покрыта в течение пятидесяти (50) оборотов барабана, деленное на число оборотов барабана (т.е. 50). В этом примере исследована степень перемешивания нескольких шпилек. Шпильки имеют размеры 3/8×2,0, 5/8×3,25 дюйма и 1/2×2,5 дюйма. Каждая из шпилек имеет отношение размеров 5:1. Использовали два восьмиугольных барабана Sterling (6×6 дюймов и 6×9 дюймов), каждый с двумя гибкими электродами из нержавеющей стали. Для исследования перемешивания, перемешивание приблизительно моделировалось добавлением трех заготовок, за которыми можно было бы следить во время процесса перемешивания. Эти три заготовки были завернуты в отражающую ленту разного цвета, а их концы погружены в пластизол для защиты. Заготовки измеря-

ют оптически, так что одна пометка делается на листе бумаги каждый раз, когда заготовка становится видимой внутри решетки из областей на барабане, которые считаются лучшими для металлизации. Такие области приведены в качестве примера на фиг. 4, и, как показано, эти области пронумерованы 1-6.

Появление каждого маркера в одной из шести решеток, показанных на фиг. 4, регистрируется на протяжении времени измерения, совпадающего с 50 оборотами. Отмечаются только новые появления в каждом секторе, и регистрируются только измерения в этих шести секторах. Заготовки, вновь появляющиеся в том же секторе, или заготовки, появляющиеся в непронумерованных секторах, не считаются. Затем может быть определено среднее значение появлений для трех маркеров, чтобы получить экспериментальное значение перемешивания для этого рабочего цикла. Даже очень малые численности заготовок заполняют все шесть секторов при вращении, когда заготовки накладываются на переднюю сторону барабана, когда она перемещается вверх.

Проводили различные рабочие циклы и варьировали различные параметры для определения комбинаций параметров, включая, например, долю длины, долю загрузки и число оборотов в минуту, которые обеспечивают самые высокие степени перемешивания. Многочисленные рабочие циклы при каждом данном сочетании параметров могут быть проведены для лучшего определения подходящего перемешивания при каждом данном сочетании набора параметров. Вообще говоря, когда все другие параметры выдерживаются постоянными, можно экспериментально наблюдать степень перемешивания как снижающуюся с увеличением доли загрузки или с возрастанием доли длины за пределы определенного значения. Подобным образом, когда все другие параметры выдерживаются постоянными, можно экспериментально наблюдать степень перемешивания как слегка снижающуюся при числе оборотов в минуту сверх определенного значения, например, выше 5.

Такие эксперименты могут быть подобным образом проведены для различных типов барабанов и различных типов загрузок и параметров.

Пример 5. Эксперимент с дрожанием при барабанной металлизации.

Используется барабанная установка, подобная описанной в Примере 4. Барабан дополнительно оснащен монитором дрожания, как показано на фиг. 5. Гибкие электроды позиционированы так, что они отделены друг от друга на одну длину заготовки для каждого размера детали. Гибкие электроды первоначально прижаты ко дну барабана, и заготовки хаотично добавляют в барабан. Сигнал тока 480 мА пропускают через провода гибких электродов для имитации шума в токовом сигнале (вроде "дрожания"). Во время этой процедуры испытания те маркированные заготовки, описанные в Примере 4 перемешивания, заменены тремя обычными немаркированными заготовками. При работе барабан вращается с переменным числом оборотов в минуту, долями загрузки и размерами заготовок. Ток отслеживается с 0,5-секундными интервалами в течение 25 мин = 3001 измерение. Отклонения от поданного сигнала представляют собой шум, вследствие того что заготовки между гибкими электродами создают шум, или "дрожание" в сигнале. Этот шум имитирует анодно/катодный шум во время металлизации. Прибор не может детектировать более чем 610 мА.

Полученные данные дрожания показаны на фиг. 6. Показаны поданный сигнал и рассчитанное среднее значение измеренного сигнала. Затем рассчитывается среднее значение тока для этого конкретного барабана для различных сочетаний доли длины, доли загрузки, средней степени перемешивания и числа оборотов в минуту и наносятся на график, как показано на фиг. 7, чтобы увидеть, может ли быть обнаружено одно или более сочетаний параметров, которые могут обеспечивать приемлемое нанесение наноламинатов, как здесь описано. Как показано на фиг. 7, в этом конкретном барабане с этими конкретными заготовками сочетание доли длины в 0,67, доли загрузки от примерно 0,20 до 0,25 и числа 5 об/мин выглядит как сочетание, которое может обеспечивать приемлемое нанесение наноламинатов, как здесь описано.

Пример 6. Zn-Ni покрытия.

А. Нанесение Zn-Ni наноламинатных покрытий.

Многослойное покрытие, включающее наноразмерные слои цинка и никеля, было сформировано на 200 резьбовых стальных стяжных болтах (шпильках), гайках и шайбах, в которых отношение концентраций цинка к никелю варьирует в соседних слоях, в процессе получения с использованием ванны, содержащей соли цинка и никеля, см. фиг. 8. Покрытие наносили с использованием импульсного волнового сигнала для осаждения чередующихся слоев Zn-Ni сплава с покрытием, имеющим общий состав 86,5% Zn и 13,5% Ni. Анализ показал, что покрытие варьировало по длине болта с толщиной 4,7 мкм (средние три витка резьбы); 7,7 (концевые три витка резьбы); средней толщиной 19,4 мкм.

В. Коррозионное испытание.

Резьбовые болты (5/8-дюймовые полностью нарезанные шпильки по стандарту ASTM A193 B7), гайки (5/8-дюймовые утолщенные шестигранные гайки по стандарту ASTM A194 2H) и шайбы (5/8-дюймовые по стандарту ASTM F436), приготовленные так, как описано в Разделе А этого примера, были подвергнуты ускоренному коррозионному испытанию согласно стандарту ASTM B117-11. Один комплект болтов, гаек и шайб был приготовлен так, как описано в Разделе А, с добавлением отделочного покрытия Finigard 460, нанесенного согласно листу технической информации изготовителя. Дополнительно были приготовлены контрольные болты, гайки и шайбы, которые в остальном были идентичны

использованным в Разделе А, но один комплект не был снабжен покрытием, другие были покрыты кадмием методом гальваностегии (6,6-15,5 мкм), цинком методом горячего цинкования погружением (14,1-22,5 мкм), PTFE (32,0 мкм, Teflon) или цинковым гальванопокрытием (1,7-7,1 мкм, электролитическое цинкование). Контрольные болты, гайки и шайбы испытывали параллельно с болтами, описанными в Разделе А. Время появления красной ржавчины приведено в табл. 5.

Таблица 5

Наноламинатное покрытие	Время до наблюдаемого появления красной ржавчины (часов)
Никель-цинковое покрытие (Раздел А)	Нет признаков коррозии после 4000 часов воздействия ¹
Контрольные покрытия	Время до наблюдаемого появления красной ржавчины (часов)
Без покрытия	5% красной ржавчины наблюдались после 16 часов; 10% красной ржавчины наблюдались за 36 часов.
Горячее цинкование погружением	5% красной ржавчины наблюдались после 245 часов; 10% после 677 часов
Электролитическое цинкование	Начальная красная ржавчина наблюдались после 48 часов; 5% красной ржавчины наблюдались за 168 часов, и 10% красной ржавчины за 329
Кадмиевая металлизация	5% красной ржавчины за 53 часа; 10% красной ржавчины за 736 часов
PTFE-покрытие	Начальная ржавчина за 48 часов; 5% красной ржавчины за 563 часа, и 10% за 840 часов

¹ Испытание завершено.

С. Циклическое коррозионное испытание и последующее испытание на водородную хрупкость при растяжении.

Три комплекта резьбовых болтов (шпилек), 5/8×3,25 дюйма, гаек и шайб были покрыты Zn-Ni до толщины 19,4 мкм средней толщины (4,7 мкм (средние три витка резьбы); 7,7 (концевые три витка резьбы)), как описано в Разделе А этого примера. Покрытие содержало 86,5±0,54% цинка по массе. Были приготовлены дополнительные контрольные болты, гайки и шайбы, которые в остальном были идентичны использованным в Разделе А, но один комплект не был снабжен покрытием, другие были покрыты кадмием методом гальваностегии (6,6-15,5 мкм), цинком методом горячего цинкования погружением (14,1-22,5 мкм), PTFE (32,0 мкм, Teflon) или цинковым гальванопокрытием (1,7-7,1 мкм, электролитическое цинкование). Экспериментальные и контрольные болты были помещены в цилиндрическое кольцо и затянуты гайками с крутящим моментом 227 фут-фунтов, 187 фут-фунтов или 176 фут-фунтов, чтобы подвергнуть болты растяжению перед испытанием на циклическую коррозию согласно предписаниям General Motors Worldwide Engineering Standard GMW 14872 (ускоренное коррозионное испытание фирмы "General Motors"). Время появления красной ржавчины на болтах при растяжении приведено в табл. 6.

Таблица 6

Циклическая коррозия и последующая водородная хрупкость

Наноламинатное покрытие	Время до наблюдаемого появления красной ржавчины в ускоренном коррозионном испытании по стандарту ASTM B117-11
Никель-цинковое покрытие (Раздел А) без растяжения	Нет признаков коррозии (красной ржавчины) после более чем 4000 часов
Никель-цинковое покрытие (Раздел А) при каждом уровне растяжения	Нет признаков коррозии (красной ржавчины) после более чем 1000 часов (42 цикла)
Контрольные образцы	Время до наблюдаемого появления красной ржавчины
Без покрытия	Красная ржавчина после 672 часов
Горячее цинкование погружением (цинк)	Красная ржавчина после 672 часов
Электролитическое цинкование (цинк)	Красная ржавчина после 672 часов
Кадмий	Красная ржавчина после 672 часов
PTFE-покрытие	Красная ржавчина после 672 часов

Варианты осуществления

В пределы объема этого изобретения входят нижеследующие варианты осуществления.

1. Способ барабанной металлизации партии металлических изделий для обеспечения наноламинатного металлического покрытия на множестве изделий в партии, включающий стадии: обеспечение барабана с партией покрываемых металлических изделий, причем барабан имеет длину и радиус, при этом каждое из изделий имеет самый длинный размер; размещение по меньшей мере части барабана и металлических изделий в резервуаре, содержащем

ванну электроосаждения, включающую один или более электроосаждаемых ионов металлов;

обеспечение по меньшей мере одного анода в ванне электроосаждения, причем анод находится снаружи барабана;

обеспечение по меньшей мере двух катодных гибких электродов в ванне электроосаждения, причем эти по меньшей мере два гибких электрода заходят в противоположные торцы барабана, при этом концы заходящих в барабан гибких электродов отделены друг от друга расстоянием;

вращение барабана;

подведение первого электрического тока в течение первого количества времени через гибкие электроды, тем самым вызывая электроосаждение первого идентифицируемого металлического слоя на металлические изделия во множестве, причем первый металлический слой имеет толщину в одном или более местах на изделии между 150 и 20000 нм и содержит по меньшей мере первый и второй металлические компоненты;

подведение второго электрического тока в течение второго количества времени через гибкие электроды, тем самым вызывая электроосаждение второго идентифицируемого металлического слоя на металлические изделия во множестве, причем второй металлический слой имеет толщину в одном или более местах на изделии между 150 и 20000 нм и содержит по меньшей мере один из первого и второго металлических компонентов, и при этом по меньшей мере один признак во втором слое, выбранный из группы, состоящей из состава, размера зерен и зеренной структуры (например, микроструктуры или морфологии), отличается от по меньшей мере одного из признаков в первом слое;

необязательно, подведение одного или более дополнительных электрических токов через гибкие электроды, вызывая электроосаждение дополнительных идентифицируемых металлических слоев на металлические изделия во множестве, причем каждый из дополнительных идентифицируемых слоев имеет толщину в одном или более местах на изделии между 150 и 20000 нм и содержит по меньшей мере один из первого и второго металлических компонентов, при этом для каждого такого дополнительного слоя по меньшей мере один признак, выбранный из группы, состоящей из состава, размера зерен и зеренной структуры (например, микроструктуры или морфологии), отличается от по меньшей мере одного из признаков непосредственно предшествующего металлического слоя.

2. Способ барабанной металлизации по варианту 1, причем каждый идентифицируемый металлический слой имеет толщину по меньшей мере 200 нм в одном или более местах на изделии.

3. Способ барабанной металлизации по варианту 1 или 2, причем отношение самого длинного размера металлических изделий в партии к радиусу барабана составляет менее 1,3.

4. Способ барабанной металлизации по варианту 1 или 2, причем отношение самого длинного размера металлических изделий в партии к радиусу барабана составляет менее 1,1.

5. Способ барабанной металлизации по варианту 1 или 2, причем отношение самого длинного размера металлических изделий в партии к радиусу барабана составляет менее 0,9.

6. Способ барабанной металлизации по варианту 1 или 2, причем отношение самого длинного размера металлических изделий в партии к радиусу барабана составляет менее 0,7.

7. Способ барабанной металлизации по любому из вариантов 1-6, причем следующее отношение набивочного объема загруженных в барабан изделий к объему барабана составляет менее 70%.

8. Способ барабанной металлизации по варианту 7, причем отношение объема загруженных в барабан изделий к объему барабана составляет менее 50%.

9. Способ барабанной металлизации по варианту 7, причем отношение объема загруженных в барабан изделий к объему барабана составляет между 10 и 40%.

10. Способ барабанной металлизации по любому из вариантов 1-9, причем во множестве подвергнутых барабанной металлизации изделий в партии массовый процент первого металлического компонента в одном или более местах на любом изделии из множества не отличается более чем на 6 мас.% от массового процента того же самого металлического компонента в одном или более местах еще одного изделия из множества.

11. Способ барабанной металлизации по любому из вариантов 1-10, причем во множестве подвергнутых барабанной металлизации изделий в партии массовый процент второго металлического компонента в одном или более местах на любом изделии из множества не отличается более чем на 6 мас.% от массового процента того же самого металлического компонента в одном или более местах еще одного изделия из множества.

12. Способ барабанной металлизации по любому из вариантов 1-11, причем барабан вращается во время подведения первого и второго токов со скоростью 4-10 об/мин.

13. Способ барабанной металлизации по любому из вариантов 1-12, причем каждое из первого и второго количеств времени составляет от 2 до 10 мин.

14. Способ барабанной металлизации по варианту 13, причем первое количество времени составляет от 2 до 6 мин.

15. Способ барабанной металлизации по варианту 13 или 14, причем первое количество времени составляет от 5 до 10 мин.

16. Способ барабанной металлизации по любому из вариантов 1-15, причем первый электрический

ток составляет между 20 и 70 А.

17. Способ барабанной металлизации по любому из вариантов 1-16, причем второй электрический ток составляет между 40 и 140 А.

18. Способ барабанной металлизации по любому из вариантов 1-17, причем напряжение, связанное с первым или вторым электрическим током или ими обоими, составляет между 3 до 8 В.

19. Способ барабанной металлизации по любому из вариантов 1-18, причем первый идентифицируемый слой в изделиях в упомянутом множестве имеет толщину от 200 до 500 нм в одном или более местах на изделии.

20. Способ барабанной металлизации по варианту 19, причем первый идентифицируемый слой в изделиях в упомянутом множестве имеет толщину от 200 до 350 нм в одном или более местах на изделии.

21. Способ барабанной металлизации по любому из вариантов 1-20, причем второй идентифицируемый слой в изделиях в упомянутом множестве имеет толщину от 400 до 1000 нм в одном или более местах на изделии.

22. Способ барабанной металлизации по варианту 21, причем второй слой в изделиях в упомянутом множестве имеет толщину от 650 до 850 нм в одном или более местах на изделии.

23. Способ барабанной металлизации по любому из вариантов 1-22, включающий подведение одного или более дополнительных электрических токов через гибкие электроды, причем каждый такой дополнительный электрический ток подводят в течение количества времени, достаточного для того, чтобы вызвать формирование дополнительного идентифицируемого металлического слоя электроосаждением в одном или более местах на множестве металлических изделий.

24. Способ барабанной металлизации по варианту 23, включающий подведение дополнительных токов через гибкие электроды для осаждения от 6 до 15 дополнительных идентифицируемых слоев в одном или более местах на множестве металлических изделий.

25. Способ барабанной металлизации по любому из вариантов 1-24, причем совокупная толщина в нанометрах электроосажденных металлических слоев в одном или более местах на каждом изделии из множества составляет от 6 до 14 мкм.

26. Способ барабанной металлизации по любому из вариантов 1-24, причем совокупная толщина в нанометрах электроосажденных металлических слоев в одном или более местах на каждом изделии из множества составляет от 8 до 10 мкм.

27. Способ барабанной металлизации по любому из вариантов 1-26, причем первый и второй металлические компоненты во множестве содержат по меньшей мере два элемента, выбранных из группы, состоящей из Ni, Zn, Fe, Cu, Au, Ag, Pd, Sn, Mn, Co, Pb, Al, Ti, Mg, W, Rh и Cr.

28. Способ барабанной металлизации по любому из вариантов 1-27, причем во множестве изделий первый идентифицируемый металлический слой, второй идентифицируемый металлический слой или оба из них содержат по меньшей мере два металла, выбранных из группы, состоящей из Ni и Zn, Ni и Co, Ni и Cr, и Zn и Fe.

29. Способ барабанной металлизации по любому из вариантов 1-28, причем в одном или более местах на изделиях во множестве первый идентифицируемый металлический слой, второй идентифицируемый металлический слой или оба из них содержат от 13 до 17% Ni.

30. Способ барабанной металлизации по варианту 29, причем в одном или более местах на изделиях во множестве первый идентифицируемый металлический слой, второй идентифицируемый металлический слой или оба из них содержат от 83 до 87% Zn.

31. Способ барабанной металлизации по любому из вариантов 1-30, причем одно или более мест на изделиях во множестве содержат коррозионностойкое наноламинатное покрытие, которое обеспечивает по меньшей мере 1000 ч до появления первой красной ржавчины при проведении испытания в соляном тумане по стандарту ASTM-B117-11.

32. Способ барабанной металлизации по любому из вариантов 1-30, причем одно или более мест на изделиях во множестве содержат коррозионностойкое наноламинатное покрытие, которое обеспечивает по меньшей мере 3000 ч до появления первой красной ржавчины при проведении испытания в соляном тумане по стандарту ASTM-B117-11.

33. Способ барабанной металлизации по любому из вариантов 1-30, причем одно или более мест на изделиях во множестве содержат коррозионностойкое наноламинатное покрытие, которое обеспечивает по меньшей мере 5000 ч до появления первой красной ржавчины при проведении испытания в соляном тумане по стандарту ASTM-B117-11.

34. Способ барабанной металлизации по любому из вариантов 1-33, причем любое изделие во множестве имеет общую толщину наноламинатного покрытия в первом месте на изделии, которая составляет в пределах толщины 6 мкм от средней толщины наноламинатного покрытия в таком же месте на других изделиях во множестве.

35. Способ барабанной металлизации по любому из вариантов 1-33, причем любое изделие во множестве имеет общую толщину наноламинатного покрытия в первом месте на изделии, которая составляет в пределах толщины 3 мкм от средней толщины наноламинатного покрытия в таком же месте на дру-

гих изделиях во множестве.

36. Способ барабанной металлизации по варианту 34 или 35, причем любое изделие во множестве имеет общую толщину наноламинатного покрытия во втором месте на изделии, которая составляет в пределах толщины 6 мкм от средней толщины наноламинатного покрытия в таком же месте на других изделиях во множестве.

37. Способ барабанной металлизации по варианту 34 или 35, причем любое изделие во множестве имеет общую толщину наноламинатного покрытия во втором месте на изделии, которая составляет в пределах толщины 3 мкм от средней толщины наноламинатного покрытия в таком же месте на другом изделии во множестве.

38. Способ барабанной металлизации по любому из вариантов 1-37, причем множество включает большинство изделий одинаковой формы в партии, и причем большинство составляет по меньшей мере 70% от общего числа изделий в партии с одинаковой формой.

39. Способ барабанной металлизации по любому из вариантов 1-37, причем множество включает большинство изделий одинаковой формы в партии, и причем большинство составляет по меньшей мере 90% от общего числа изделий в партии с одинаковой формой.

40. Способ барабанной металлизации по любому из вариантов 1-37, причем множество включает большинство изделий одинаковой формы в партии, и причем большинство составляет по меньшей мере 95% от общего числа изделий в партии с одинаковой формой.

41. Способ барабанной металлизации по любому из вариантов 1-40, причем одно или более мест включает резбовую поверхность.

42. Способ барабанной металлизации по любому из вариантов 1-41, причем одно или более мест включает безрезбовую поверхность.

43. Множество металлизированных в барабане металлических изделий, выполненных способом по любому из вариантов 1-42.

44. Металлизированное в барабане металлическое изделие во множестве, выполненное способом по любому из вариантов 1-42.

45. Комбинация, включающая барабан и множество металлизированных в барабане металлических изделий по варианту 41.

46. Металлическое изделие с наноламинатным покрытием, причем покрытие содержит:

первый идентифицируемый металлический слой, имеющий толщину между 150 и 20000 нм, в одном или более местах на изделии, причем первый металлический слой содержит по меньшей мере первый и второй металлические компоненты;

второй идентифицируемый металлический слой, имеющий толщину между 150 и 20000 нм, в одном или более местах на изделиях, причем второй металлический слой содержит первый и второй металлические компоненты;

причем по меньшей мере один признак во втором слое, выбранный из группы, состоящей из состава, размера зерен и зеренной структуры (например, микроструктуры или морфологии), отличается от по меньшей мере одного из признаков в первом слое;

причем металлическое изделие необязательно содержит один или более дополнительных, идентифицируемых металлических слоев, имеющих толщину между 150 и 20000 нм, в одном или более местах на изделии, причем дополнительный идентифицируемый металлический слой также содержит по меньшей мере один из первого и второго металлических компонентов, при этом для каждого такого дополнительного слоя по меньшей мере один признак, выбранный из группы, состоящей из состава, размера зерен и зеренной структуры (например, микроструктуры или морфологии), отличается от по меньшей мере одного из признаков в непосредственно предшествующем металлическом слое, и

причем наноламинатное покрытие содержит одну или более неоднородностей, характеризующиеся направленной внутрь деформацией наноламинатного покрытия в сторону поверхности подложки, причем слои наноламинатного покрытия на любой из сторон неоднородности деформированы вдоль неоднородности и в направлении от поверхности покрытия и к поверхности подложки.

47. Металлическое изделие с наноламинатным покрытием по варианту 46, причем каждый идентифицируемый металлический слой имеет толщину по меньшей мере примерно 200 нм в одном или более местах на изделии.

48. Металлическое изделие с наноламинатным покрытием по варианту 46 или 47, причем первый идентифицируемый металлический слой имеет толщину от 225 до 500 нм в одном или более местах на изделии.

49. Металлическое изделие с наноламинатным покрытием по варианту 48, причем первый идентифицируемый металлический слой имеет толщину от 225 до 350 нм в одном или более местах на изделии.

50. Металлическое изделие с наноламинатным покрытием по любому из вариантов 46-49, причем второй идентифицируемый металлический слой имеет толщину от 400 до 1000 нм в одном или более местах на изделии.

51. Металлическое изделие с наноламинатным покрытием по варианту 50, причем второй идентифицируемый металлический слой имеет толщину от 650 до 850 нм в одном или более местах на изделии.

52. Металлическое изделие с наноламинатным покрытием по любому из вариантов 46-51, причем изделие содержит от 6 до 20 идентифицируемых металлических слоев в одном или более местах на изделии.

53. Металлическое изделие с наноламинатным покрытием по любому из вариантов 46-52, причем совокупная толщина в нанометрах электроосажденных металлических слоев составляет от 6 до 14 мкм в одном или более местах на изделии.

54. Металлическое изделие с наноламинатным покрытием по любому из вариантов 46-52, причем совокупная толщина в нанометрах электроосажденных металлических слоев составляет от 8 до 10 мкм в одном или более местах на изделии.

55. Металлическое изделие с наноламинатным покрытием по любому из вариантов 46-54, причем первый и второй металлические компоненты содержат по меньшей мере два элемента, выбранных из группы, состоящей из Ni, Zn, Fe, Cu, Au, Ag, Pd, Sn, Mn, Co, Pb, Al, Ti, Mg, W, Rh и Cr.

56. Металлическое изделие с наноламинатным покрытием по любому из вариантов 46-55, причем первый идентифицируемый металлический слой, второй идентифицируемый металлический слой или оба из них содержат по меньшей мере два металла, выбранных из группы, состоящей из Ni и Zn, Ni и Co, Ni и Cr, и Zn и Fe.

57. Металлическое изделие с наноламинатным покрытием по любому из вариантов 46-56, причем первый идентифицируемый металлический слой, второй идентифицируемый металлический слой или оба из них содержат от 13 до 17% Ni в одном или более местах на изделии.

58. Металлическое изделие с наноламинатным покрытием по любому из вариантов 46-57, причем первый идентифицируемый металлический слой, второй идентифицируемый металлический слой или оба из них содержат от 83 до 87% Zn в одном или более местах на изделии.

59. Металлическое изделие с наноламинатным покрытием по любому из вариантов 46-58, причем в одном или более местах на изделии наноламинатное покрытие противостоит коррозии и обеспечивает по меньшей мере 1000 ч до появления первой красной ржавчины при проведении испытания в соляном тумане по стандарту ASTM-B117-11.

60. Металлическое изделие с наноламинатным покрытием по любому из вариантов 46-58, причем в одном или более местах на изделии наноламинатное покрытие противостоит коррозии и обеспечивает защиту по меньшей мере 2000 ч до появления первой красной ржавчины при проведении испытания в соляном тумане по стандарту ASTM-B117-11.

61. Металлическое изделие с наноламинатным покрытием по любому из вариантов 46-58, причем в одном или более местах на изделии наноламинатное покрытие противостоит коррозии и обеспечивает защиту по меньшей мере 3000 ч до появления первой красной ржавчины при проведении испытания в соляном тумане по стандарту ASTM-B117-11.

62. Металлическое изделие с наноламинатным покрытием по любому из вариантов 46-58, причем в одном или более местах на изделии наноламинатное покрытие противостоит коррозии и обеспечивает защиту по меньшей мере 5000 ч до появления первой красной ржавчины при проведении испытания в соляном тумане по стандарту ASTM-B117-11.

63. Металлическое изделие по любому из вариантов 46-62, причем одно или более мест включает резбовую поверхность.

64. Металлическое изделие по любому из вариантов 46-62, причем одно или более мест включает безрезбовую поверхность.

65. Множество металлических изделий по любому из вариантов 46-64, причем массовый процент первого металлического компонента в покрытии на любом изделии во множестве не отличается более чем на 6 мас.% от массового процента такого же металлического компонента в покрытии на другом изделии из множества.

66. Множество металлических изделий по любому из вариантов 46-64, причем массовый процент первого металлического компонента в покрытии на любом изделии во множестве не отличается более чем на три массовых процента от массового процента такого же металлического компонента в покрытии на другом изделии из множества.

67. Множество металлических изделий по любому из вариантов 46-66, причем массовый процент второго металлического компонента в покрытии на любом изделии во множестве не отличается более чем на 6 мас.% от массового процента такого же металлического компонента в покрытии на другом изделии из множества.

68. Множество металлических изделий по любому из вариантов 46-66, причем массовый процент второго металлического компонента в покрытии на любом изделии во множестве не отличается более чем на три массовых процента от массового процента такого же металлического компонента в покрытии на другом изделии из множества.

69. Множество металлических изделий по любому из вариантов 46-68, причем любое изделие во множестве имеет общую толщину наноламинатного покрытия в первом месте на изделии, которая находится в пределах толщины 3 мкм от средней толщины наноламинатного покрытия в таком же месте на других изделиях из множества.

70. Множество металлических изделий по любому из вариантов 46-68, причем любое изделие во множестве имеет общую толщину наноламинатного покрытия в первом месте на изделии, которая находится в пределах толщины 6 мкм от средней толщины наноламинатного покрытия в таком же месте на других изделиях из множества.

71. Множество металлических изделий по любому из вариантов 69 или 70, причем любое изделие во множестве имеет общую толщину наноламинатного покрытия во вторых местах на изделии, которая находится в пределах толщины 6 мкм от средней толщины наноламинатного покрытия в таком же месте на других изделиях из множества.

72. Множество металлических изделий по любому из вариантов 69 или 70, причем любое изделие во множестве имеет общую толщину наноламинатного покрытия во втором месте на изделии, которая находится в пределах толщины 3 мкм от средней толщины наноламинатного покрытия в таком же месте на других изделиях из множества.

73. Множество металлических изделий по любому из вариантов 65-72, причем одно или более мест включает безрезьбовую поверхность.

74. Множество металлических изделий по любому из вариантов 65-72, причем одно или более мест включает резьбовую поверхность.

75. Комбинация, включающая металлизующий барабан и множество металлических изделий по любому из вариантов 65-74.

76. Способ бесподвесочной металлизации партии изделий в ванне электроосаждения для обеспечения наноламинатного металлического покрытия на множестве изделий в партии, причем изделия размещаются в контейнерном устройстве, и причем по меньшей мере часть контейнерного устройства способна перемещаться внутри ванны так, чтобы вызывать движение изделий внутри контейнерного устройства, причем способ включает стадии:

введение партии покрываемых изделий в контейнерное устройство;

помещение по меньшей мере части контейнерного устройства, содержащего изделия, в резервуар, содержащий ванну электроосаждения, причем ванна электроосаждения содержит один или более электроосаждаемых ионов металлов;

обеспечение по меньшей мере одного анода в ванне электроосаждения снаружи контейнерного устройства;

обеспечение по меньшей мере двух катодных соединений, обеспечивающих практически непрерывный или прерывистый контакт с партией металлических изделий внутри контейнерного устройства;

приведение контейнерного устройства в движение в заданном режиме движения, тем самым побуждая изделия перемещаться внутри контейнерного устройства;

подведение первого электрического тока в течение первого количества времени, тем самым вызывая электроосаждение первого идентифицируемого металлического слоя на металлические изделия в партии, имеющего толщину в одном или более местах на изделии между 150 и 20000 нм и содержащего по меньшей мере первый и второй металлические компоненты;

подведение второго электрического тока в течение второго количества времени, тем самым вызывая электроосаждение второго идентифицируемого металлического слоя на металлические изделия в партии, имеющего толщину в одном или более местах на изделии между 150 и 20000 нм и содержащего по меньшей мере первый и второй металлические компоненты, при этом по меньшей мере один признак, выбранный из группы, состоящей из состава, размера зерен и зеренной структуры (например, микро-структуры или морфологии), второго слоя отличается от таковых у первого слоя, и дополнительно второй слой также может отличаться по толщине от первого слоя; и

необязательно, подведение одного или более дополнительных электрических токов в течение одного или более дополнительных количеств времени, чтобы вызвать электроосаждение одного или более дополнительных идентифицируемых металлических слоев на металлические изделия в партии, каждый из которых независимо имеет толщину в одном или более местах на изделии между 150 и 20000 нм и содержит по меньшей мере один из первого и второго металлических компонентов, и при этом для каждого такого дополнительного слоя по меньшей мере один признак, выбранный из группы, состоящей из состава, размера зерен и зеренной структуры, отличается по меньшей мере от одного из таких же признаков в непосредственно предшествующем металлическом слое, и причем дополнительно может иметь толщину, которая является такой же как или отличной от толщины либо первого, и/или второго слоев.

77. Способ по варианту 76, причем контейнерное устройство выбрано из группы, состоящей из устройства металлизации в барабане, устройства металлизации в вибрационной корзине и устройства металлизации в качающейся емкости.

78. Способ по варианту 76 или 77, причем по меньшей мере один параметр, выбранный из группы, состоящей из первого тока, первого времени, второго тока, второго времени, необязательных одного или более дополнительных электрических токов и необязательных одного или более дополнительных времен, определяется на основе, по меньшей мере части, одного или более параметров, которые применяются к контейнерному устройству, причем применимые к контейнерному устройству параметры выбираются из группы, состоящей из доли загрузки, объемной доли загрузки, кажущейся загрузки, доли длины,

набивочного объема, числа оборотов в минуту, частоты, амплитуды, скорости перемещения контейнерного устройства, дрожания и скорости перемешивания.

79. Способ по варианту 78, причем применимые к контейнерному устройству параметры выбираются из амплитуды и частоты.

80. Способ по любому из вариантов 76-79, причем каждый идентифицируемый металлический слой имеет толщину по меньшей мере 200 нм в одном или более местах на изделии.

81. Способ металлизации по любому из вариантов 1-6, причем следующее отношение набивочного объема загруженных в контейнерное устройство изделий к объему контейнерного устройства составляет менее 70%.

82. Способ по варианту 81, причем отношение объема загруженных в контейнерное устройство изделий составляет менее 50%.

83. Способ по варианту 81, причем отношение объема загруженных в контейнерное устройство изделий к объему контейнерного устройства составляет между 10 и 40%.

84. Способ металлизации по любому из вариантов 76-83, причем во множестве изделий в партии массовый процент первого металлического компонента в одном или более местах в любом изделии из множества не отличается более чем на 6 мас.% от массового процента такого же металлического компонента в одном или более местах в другом изделии из множества.

85. Способ по любому из вариантов 76-84, причем во множестве изделий в партии массовый процент второго металлического компонента в одном или более местах в любом изделии из множества не отличается более чем на 6 мас.% от массового процента такого же металлического компонента в одном или более местах в другом изделии из множества.

86. Способ по любому из вариантов 76-85, причем контейнерное устройство вращают во время подведения первого и второго токов со скоростью 4-10 об/мин.

87. Способ по любому из вариантов 76-86, причем каждое из первого и второго количеств времени составляет от 2 до 10 мин.

88. Способ по варианту 87, причем первое количество времени составляет от 2 до 6 мин.

89. Способ по варианту 87 или 88, причем первое количество времени составляет от 5 до 10 мин.

90. Способ по любому из вариантов 76-89, причем первый электрический ток составляет между 20 и 70 А.

91. Способ по любому из вариантов 76-90, причем второй электрический ток составляет между 40 и 140 А.

92. Способ по любому из вариантов 76-91, причем напряжение, связанное с первым или вторым электрическим током или обоими из них, составляет между 3 и 8 В.

93. Способ по любому из вариантов 76-92, причем первый идентифицируемый слой в изделиях во множестве имеет толщину от 200 до 500 нм в одном или более местах на изделии.

94. Способ по варианту 93, причем первый идентифицируемый слой в изделиях во множестве имеет толщину от 200 до 350 нм в одном или более местах на изделии.

95. Способ по любому из вариантов 76-94, причем второй идентифицируемый слой в изделиях во множестве имеет толщину от 400 до 1000 нм в одном или более местах на изделии.

96. Способ по варианту 95, причем второй слой в изделиях во множестве имеет толщину от 650 до 850 нм в одном или более местах на изделии.

97. Способ по любому из вариантов 76-96, включающий подведение одного или более дополнительных электрических токов, причем каждый такой дополнительный электрический ток подводят в течение количества времени, достаточного для того, чтобы вызвать формирование дополнительного идентифицируемого металлического слоя электроосаждением в одном или более местах на множестве металлических изделий.

98. Способ по варианту 97, включающий подведение дополнительных токов для осаждения от 6 до 15 дополнительных идентифицируемых слоев в одном или более местах на множестве металлических изделий.

99. Способ по любому из вариантов 76-98, причем совокупная толщина в нанометрах электроосажденных металлических слоев в одном или более местах на каждом изделии во множестве составляет от 6 до 14 мкм.

100. Способ по любому из вариантов 76-98, причем совокупная толщина в нанометрах электроосажденных металлических слоев в одном или более местах на каждом изделии во множестве составляет от 8 до 10 мкм.

101. Способ по любому из вариантов 76-100, причем первый и второй металлические компоненты во множестве содержат по меньшей мере два элемента, выбранных из группы, состоящей из Ni, Zn, Fe, Cu, Au, Ag, Pd, Sn, Mn, Co, Pb, Al, Ti, Mg, W, Rh и Cr.

102. Способ по любому из вариантов 76-101, причем во множестве изделий первый идентифицируемый металлический слой, второй идентифицируемый металлический слой или оба из них содержат по меньшей мере два металла, выбранных из группы, состоящей из Ni и Zn, Ni и Co, Ni и Cr, и Zn и Fe.

103. Способ по любому из вариантов 76-102, причем в одном или более местах на изделиях во мно-

жестве первый идентифицируемый металлический слой, второй идентифицируемый металлический слой или оба из них содержат от 13 до 17% Ni.

104. Способ по варианту 103, причем в одном или более местах на изделиях во множестве первый идентифицируемый металлический слой, второй идентифицируемый металлический слой или оба из них содержат от 83 до 87% Zn.

105. Способ по любому из вариантов 76-104, причем одно или более мест на изделиях во множестве содержат коррозионностойкое наноламинатное покрытие, которое обеспечивает по меньшей мере 1000 ч до появления первой красной ржавчины при проведении испытания в соляном тумане по стандарту ASTM-B117-11.

106. Способ по любому из вариантов 76-104, причем одно или более мест на изделиях во множестве содержат коррозионностойкое наноламинатное покрытие, которое обеспечивает по меньшей мере 3000 ч до появления первой красной ржавчины при проведении испытания в соляном тумане по стандарту ASTM-B117-11.

107. Способ по любому из вариантов 76-104, причем одно или более мест на изделиях во множестве содержат коррозионностойкое наноламинатное покрытие, которое обеспечивает по меньшей мере 5000 ч до появления первой красной ржавчины при проведении испытания в соляном тумане по стандарту ASTM-B117-11.

108. Способ по любому из вариантов 76-107, причем любое изделие во множестве имеет общую толщину наноламинатного покрытия в первом месте на изделии, которая находится в пределах толщины 6 мкм от средней толщины наноламинатного покрытия в таком же месте на других изделиях во множестве.

109. Способ по любому из вариантов 76-107, причем любое изделие во множестве имеет общую толщину наноламинатного покрытия в первом месте на изделии, которая находится в пределах толщины 3 мкм от средней толщины наноламинатного покрытия в таком же месте на других изделиях во множестве.

110. Способ по варианту 108 или 109, причем любое изделие во множестве имеет общую толщину наноламинатного покрытия во втором месте на изделии, которая находится в пределах толщины 6 мкм от средней толщины наноламинатного покрытия в таком же месте на других изделиях во множестве.

111. Способ по варианту 108 или 109, причем любое изделие во множестве имеет общую толщину наноламинатного покрытия во втором месте на изделии, которая находится в пределах толщины 3 мкм от средней толщины наноламинатного покрытия в таком же месте на других изделиях во множестве.

112. Способ по любому из вариантов 76-111, причем множество включает большинство изделий одинаковой формы в партии, и причем большинство составляет по меньшей мере 70% общего числа изделий в партии с одинаковой формой.

113. Способ по любому из вариантов 76-111, причем множество включает большинство изделий одинаковой формы в партии, и причем большинство составляет по меньшей мере 90% общего числа изделий в партии с одинаковой формой.

114. Способ по любому из вариантов 76-111, причем множество включает большинство изделий одинаковой формы в партии, и причем большинство составляет по меньшей мере 95% общего числа изделий в партии с одинаковой формой.

115. Способ по любому из вариантов 76-114, причем одно или более мест включает безрезьбовую поверхность.

116. Способ по любому из вариантов 76-115, причем одно или более мест включает резьбовую поверхность.

117. Способ по любому из вариантов 76-116, причем множество включает шпильки, и причем контейнерное устройство представляет собой устройство металлизации в качающейся емкости.

118. Способ по варианту 117, причем множество включает шпильки весом по меньшей мере 0,25 кг.

119. Способ по варианту 117, причем множество включает шпильки весом по меньшей мере 0,5 кг.

120. Множество металлических изделий, выполненных способом по любому из вариантов 76-120.

121. Металлическое изделие во множестве металлических изделий, выполненное способом по любому из вариантов 76-120.

122. Комбинация, включающая контейнерное устройство и множество металлических изделий по варианту 120.

123. Комбинация, включающая устройство вибрационной металлизации и множество металлических изделий по варианту 120.

124. Комбинация, включающая устройство металлизации в качающейся емкости и множество металлических изделий по варианту 120.

125. Способ получения множества изделий металлизацией партии заготовок, включающий приведение по меньшей мере части партии заготовок в контакт с ванной электроосаждения в контакте с частью контейнерного устройства, причем ванна электроосаждения содержит по меньшей мере первый и второй электроосаждаемые материалы;

перемещение части партии заготовок приведением в движение контейнерного устройства в задан-

ном режиме движения;

электроосаждение первого идентифицируемого слоя по меньшей мере на часть заготовок в партии подведением первого электрического тока в течение первого количества времени по меньшей мере через два катодных контакта, которые создают по меньшей мере прерывистый электрический контакт с частью партии заготовок, причем первый идентифицируемый слой содержит по меньшей мере первый и второй электроосаждаемые материалы; и

электроосаждение второго идентифицируемого слоя на часть заготовок в партии подведением второго электрического тока в течение второго количества времени через катодные контакты, причем второй идентифицируемый слой содержит по меньшей мере первый и второй электроосаждаемые материалы, а состав, размер зерен, структура или толщина, или их сочетание, второго идентифицируемого слоя отличается от таковых у первого идентифицируемого слоя.

126. Способ по варианту 125, причем контейнерное устройство представляет собой устройство металлизации в барабане, устройство металлизации в вибрационной корзине или устройство металлизации в качающейся емкости.

127. Способ по варианту 125 или 126, дополнительно включающий электроосаждение дополнительного слоя на часть заготовок в партии подведением дополнительного электрического тока через катодные контакты, причем дополнительный слой содержит по меньшей мере первый и второй электроосаждаемые материалы, а состав, размер зерен, структура (например, микроструктура или морфология) или толщина дополнительного слоя отличается от таковых у непосредственно предшествующего слоя.

128. Способ по любому из вариантов 125-127, причем по меньшей мере один параметр, выбранный из группы, состоящей из первого тока, первого времени, второго тока и второго времени, определяется на основе, по меньшей мере отчасти, одного или более параметров, которые применимы к контейнерному устройству, причем применимые к контейнерному устройству параметры выбираются из группы, состоящей из доли загрузки, объемной доли загрузки, кажущейся загрузки, доли длины, набивочного объема, числа оборотов в минуту, частоты, амплитуды, скорости перемещения контейнерного устройства, дрожания и скорости перемешивания.

129. Способ по любому из вариантов 125-128, причем отношение набивочного объема загруженных в контейнерное устройство изделий к объему контейнерного устройства составляет менее 70%.

130. Способ по любому из вариантов 125-129, причем отношение объема загруженных в контейнерное устройство изделий к объему контейнерного устройства составляет от примерно 10 до примерно 40%.

131. Способ по любому из вариантов 125-130, причем во множестве полученных изделий массовый процент первого электроосаждаемого материала в одном или более местах на любом изделии из множества не отличается более чем на 6 мас.% от массового процента того же самого электроосаждаемого материала в одном или более местах в другом изделии из множества или причем во множестве изделий в партии массовый процент второго электроосаждаемого материала в одном или более местах на любом изделии из множества не отличается более чем на 6 мас.% от массового процента того же самого электроосаждаемого материала в одном или более местах в другом изделии из множества.

132. Способ по любому из вариантов 125-131, причем каждое из первого и второго количеств времени составляет в диапазоне от примерно 2 до примерно 10 мин.

133. Способ по любому из вариантов 125-132, причем первый электрический ток составляет в диапазоне от примерно 20 до примерно 70 А или причем второй электрический ток составляет в диапазоне от примерно 40 до примерно 140 А.

134. Способ по любому из вариантов 125-133, причем напряжение, связанное с первым электрическим током, вторым электрическим током или обоими из них, составляет в диапазоне от примерно 3 до примерно 8 В.

135. Способ по любому из вариантов 125-134, причем совокупная толщина электроосажденных слоев в одном или более местах на каждом изделии во множестве независимо составляет от 6 до 14 мкм.

136. Способ по любому из вариантов 125-135, причем первый и второй электроосаждаемые материалы во множестве изделий содержат по меньшей мере два элемента, выбранных из группы, состоящей из Ni, Zn, Fe, Cu, Au, Ag, Pd, Sn, Mn, Co, Pb, Al, Ti, Mg, W, Rh и Cr.

137. Способ по любому из вариантов 125-136, причем во множестве изделий первый идентифицируемый слой, второй идентифицируемый слой или оба из них содержат по меньшей мере два металла, выбранных из группы, состоящей из Ni и Zn, Ni и Co, Ni и Cr, и Zn и Fe.

138. Способ по любому из вариантов 125-137, причем в одном или более местах на изделиях во множестве первый идентифицируемый слой, второй идентифицируемый слой или оба из них содержат от 13 до 17 мас.% Ni или причем в одном или более местах на изделиях во множестве первый идентифицируемый слой, второй идентифицируемый слой или оба из них содержат от 83 до 87 мас.% Zn.

139. Способ по любому из вариантов 125-138, причем одно или более мест на изделиях во множестве содержат коррозионностойкое наноламинатное покрытие, которое обеспечивает по меньшей мере 1000 ч до появления первой красной ржавчины при проведении испытания в соляном тумане по стандарту ASTM-B117-11.

140. Способ по любому из вариантов 125-139, причем любое изделие во множестве имеет общую толщину наноламинатного покрытия в первом месте на изделии, которая составляет в пределах толщины 6 мкм от средней толщины наноламинатного покрытия в таком же месте на другом изделии во множестве.

141. Способ по любому из вариантов 125-140, причем любое изделие во множестве имеет общую толщину наноламинатного покрытия во втором месте на изделии, которая составляет в пределах толщины 6 мкм от средней толщины наноламинатного покрытия в таком же месте на другом изделии во множестве.

142. Способ по любому из вариантов 125-141, причем множество изделий включает большинство изделий, имеющих одинаковую форму, и при этом большинство составляет по меньшей мере 70% общего числа изделий.

143. Способ по любому из вариантов 125-142, причем одно или более мест включает безрезьбовую поверхность.

144. Способ по любому из вариантов 125-143, причем множество изделий включает шпильки, и причем контейнерное устройство представляет собой устройство металлизации в качающейся емкости.

145. Способ по любому из вариантов 125-144, причем множество изделий включает шпильки весом по меньшей мере 0,25 кг.

146. Способ по любому из вариантов 125-145, причем по меньшей мере два катодных контакта создают по меньшей мере практически непрерывный контакт с частью партии заготовок.

147. Способ получения множества изделий формированием наноламинатного покрытия на множестве заготовок, включающий

приведение по меньшей мере части множества заготовок в контакт с ванной электроосаждения в контакте с внутренним объемом барабана, причем ванна электроосаждения содержит по меньшей мере первый и второй электроосаждаемые материалы, при этом заготовки, каждая независимо, имеют самый длинный размер, и барабан имеет длину и радиус;

вращение барабана;

электроосаждение первого идентифицируемого слоя по меньшей мере на часть множества заготовок подведением первого электрического тока в течение первого количества времени по меньшей мере через два катода с расположенными внутри внутреннего объема барабана концами, отделенными друг от друга расстоянием, и причем первый идентифицируемый слой содержит упомянутые по меньшей мере первый и второй электроосаждаемые материалы; и

электроосаждение второго идентифицируемого слоя на часть множества заготовок подведением второго электрического тока в течение второго количества времени через упомянутые по меньшей мере два катода, причем второй идентифицируемый слой содержит по меньшей мере первый и второй электроосаждаемые материалы, при этом по меньшей мере одно из состава, размера зерен, структуры или толщины, или их сочетаний, второго идентифицируемого слоя отличается от таковых у первого идентифицируемого слоя.

148. Способ по варианту 147, дополнительно включающий электроосаждение дополнительного идентифицируемого слоя на часть множества заготовок подведением дополнительного электрического тока через упомянутые по меньшей мере два катода, причем дополнительный слой содержит по меньшей мере первый и второй электроосаждаемые материалы, при этом по меньшей мере одно из состава, размера зерен, структуры и толщины, или их сочетаний, дополнительного слоя отличается от таковых у соседнего слоя.

149. Способ по вариантам 147 или 148, причем первый электрический ток представляет собой первый варьирующий во времени волновой сигнал или причем второй электрический ток представляет собой второй варьирующий во времени волновой сигнал.

150. Способ по любому из вариантов 147-149, причем первый идентифицируемый слой имеет толщину в одном или более местах на заготовке, составляющую в диапазоне от примерно 150 до примерно 20000 нм; или причем второй идентифицируемый слой имеет толщину в одном или более местах на заготовке, составляющую в диапазоне от примерно 150 до примерно 20000 нм.

151. Способ по любому из вариантов 147-150, причем отношение самого длинного размера множества заготовок к радиусу барабана составляет менее 1,3.

152. Способ по любому из вариантов 147-151, причем отношение набивочного объема множества загруженных в барабан заготовок к внутреннему объему барабана составляет менее 70%.

153. Способ по любому из вариантов 147-152, причем отношение объема множества загруженных в барабан заготовок к объему барабана составляет в диапазоне от примерно 10 до примерно 40%.

154. Способ по любому из вариантов 147-153, причем во множестве изделий массовый процент первого электроосаждаемого материала в одном или более местах в любом изделии из множества не отличается более чем на 6 мас.% от массового процента такого же электроосаждаемого материала в одном или более местах в другом изделии из множества или причем во множестве изделий массовый процент второго электроосаждаемого материала в одном или более местах в любом изделии из множества не отличается более чем на 6 мас.% от массового процента такого же электроосаждаемого материала в одном

или более местах в другом изделии из множества.

155. Способ по любому из вариантов 147-154, причем барабан вращают во время подведения первого и второго токов со скоростью 4-10 об/мин.

156. Способ по любому из вариантов 147-155, причем каждое из первого и второго количеств времени составляет в диапазоне от примерно 2 до примерно 10 мин.

157. Способ по любому из вариантов 147-156, причем первый электрический ток составляет в диапазоне от примерно 20 до примерно 70 А.

158. Способ по любому из вариантов 147-157, причем второй электрический ток составляет в диапазоне от примерно 40 до примерно 140 А.

159. Способ по любому из вариантов 147-158, причем напряжение, связанное с первым электрическим током, вторым электрическим током или обоими из них, составляет в диапазоне от примерно 3 до примерно 8 В.

160. Способ по любому из вариантов 147-159, причем совокупная толщина в нанометрах электроосажденных слоев в одном или более местах на каждой заготовке во множестве составляет в диапазоне от примерно 6 до примерно 14 мкм.

161. Способ по любому из вариантов 147-160, причем первый и второй электроосаждаемые материалы содержат по меньшей мере два элемента, выбранных из группы, состоящей из Ni, Zn, Fe, Cu, Au, Ag, Pd, Sn, Mn, Co, Pb, Al, Ti, Mg, W, Rh и Cr.

162. Способ по любому из вариантов 147-161, причем первый идентифицируемый слой, второй идентифицируемый слой или оба из них содержат по меньшей мере два металла, выбранных из группы, состоящей из Ni и Zn, Ni и Co, Ni и Cr, и Zn и Fe.

163. Способ по любому из вариантов 147-162, причем в одном или более местах на изделиях во множестве первый идентифицируемый слой, второй идентифицируемый слой или оба из них содержат от примерно 13 до примерно 17 мас.% Ni или причем в одном или более местах на изделиях во множестве первый идентифицируемый слой, второй идентифицируемый слой или оба из них содержат от примерно 83 до примерно 87 мас.% Zn.

164. Способ по любому из вариантов 147-163, причем одно или более мест на изделиях во множестве содержат коррозионностойкое наноламинатное покрытие, которое обеспечивает по меньшей мере 1000 ч до появления первой красной ржавчины при проведении испытания в соляном тумане по стандарту ASTM-B117-11.

165. Способ по любому из вариантов 147-164, причем любое изделие во множестве имеет общую толщину наноламинатного покрытия в первом месте на изделии, которая находится в пределах толщины 6 мкм от средней толщины наноламинатного покрытия в таком же месте на других изделиях во множестве; или причем любое изделие во множестве имеет общую толщину наноламинатного покрытия во втором месте на изделии, которая находится в пределах толщины 6 мкм от средней толщины наноламинатного покрытия в таком же месте на других изделиях во множестве.

166. Способ по любому из вариантов 147-165, причем множество изделий включают большинство изделий, имеющих одинаковую форму, и причем большинство составляет по меньшей мере 70% общего числа изделий во множестве.

167. Способ по любому из вариантов 150-166, причем одно или более мест включает безрезьбовую поверхность.

168. Металлизированное изделие, выполненное способом по любому из вариантов 125-167.

169. Изделие с наноламинатным покрытием, содержащим первый идентифицируемый слой, имеющий толщину в диапазоне от примерно 150 до примерно 20000 нм, в одном или более местах на изделии, причем первый идентифицируемый слой содержит по меньшей мере первый и второй компоненты, причем первый идентифицируемый слой имеет первый состав, первый размер зерен и первую зеренную структуру;

второй идентифицируемый слой, имеющий толщину в диапазоне от примерно 150 до примерно 20000 нм, в одном или более местах на изделии, причем второй идентифицируемый слой содержит первый и второй компоненты, причем второй идентифицируемый слой имеет второй состав, второй размер зерен и вторую зеренную структуру, при этом по меньшей мере одно из второго состава, второго размера зерен и второй зеренной структуры является иным, нежели первый состав, первый размер зерен и первая зеренная структура; и

одну или более неоднородностей, характеризующихся направленной внутрь деформацией первого и второго идентифицируемых слоев в сторону поверхности подложки.

170. Изделие по варианту 169, дополнительно включающее дополнительный идентифицируемый слой, имеющий толщину в диапазоне от примерно 150 до примерно 20000 нм, в одном или более местах на изделии, причем дополнительный идентифицируемый слой содержит по меньшей мере один из первого и второго компонентов, и причем дополнительный идентифицируемый слой имеет по меньшей мере один признак, выбранный из группы, состоящей из состава, размера зерен и зеренной структуры (например, микроструктуры или морфологии), отличающийся по меньшей мере от одного из признаков непосредственно предшествующего слоя.

171. Изделие по вариантам 169 или 170, причем первый идентифицируемый слой имеет толщину в диапазоне от примерно 225 до примерно 500 нм в одном или более местах на изделии.

172. Изделие по любому из вариантов 169-171, причем второй идентифицируемый слой имеет толщину в диапазоне от примерно 400 до примерно 1000 нм в одном или более местах на изделии.

173. Изделие по любому из вариантов 169-172, причем изделие включает по меньшей мере 6 слоев в одном или более местах на изделии.

174. Изделие по любому из вариантов 169-173, причем совокупная толщина слоев составляет от 6 до 14 мкм в одном или более местах на изделии.

175. Изделие по любому из вариантов 169-174, причем первый и второй компоненты содержат Ni, Zn, Fe, Cu, Au, Ag, Pd, Sn, Mn, Co, Pb, Al, Ti, Mg, W, Rh или Cr.

176. Изделие по любому из вариантов 169-175, причем первый идентифицируемый слой, второй идентифицируемый слой или оба из них содержат Ni и Zn, Ni и Co, Ni и Cr или Zn и Fe.

177. Изделие по любому из вариантов 169-176, причем первый идентифицируемый слой, второй идентифицируемый слой или оба из них содержат от примерно 13 до примерно 17 мас.% Ni в одном или более местах на изделии или причем первый идентифицируемый слой, второй идентифицируемый слой или оба из них содержат от примерно 83 до примерно 87 мас.% Zn в одном или более местах на изделии.

178. Изделие по любому из вариантов 169-178, причем в одном или более мест на изделии наноламинатное покрытие противостоит коррозии и обеспечивает по меньшей мере 1000 ч до появления первой красной ржавчины при проведении испытания в соляном тумане по стандарту ASTM-B117-11.

179. Изделие по любому из вариантов 169-177, причем одно или более мест включают безрезьбовую поверхность.

180. Изделие по любому из вариантов 169-179, причем одно или более мест включают резьбовую поверхность.

181. Изделие по любому из вариантов 169-180, причем первый и второй компоненты являются электроосажденными.

182. Множество изделий по любому из вариантов 169-181, причем массовый процент первого электроосажденного компонента в покрытии на любом изделии во множестве не отличается более чем на 6 мас.% от массового процента такого же компонента в покрытии на другом изделии в этом множестве; или причем массовый процент второго электроосажденного компонента в покрытии на любом изделии во множестве не отличается более чем на 6 мас.% от массового процента такого же компонента в покрытии на другом изделии в этом множестве.

183. Множество изделий по любому из вариантов 169-182, причем любое изделие во множестве имеет общую толщину наноламинатного покрытия в первом месте на изделии, которая находится в пределах толщины 6 мкм от средней толщины наноламинатного покрытия в таком же месте на других изделиях в этом множестве.

184. Множество изделий по любому из вариантов 169-183, причем любое изделие во множестве имеет общую толщину наноламинатного покрытия во втором месте на изделии, которая находится в пределах толщины 6 мкм от средней толщины наноламинатного покрытия в таком же месте на других изделиях в этом множестве.

185. Множество изделий по любому из вариантов 169-184, причем одно или более мест включают безрезьбовую поверхность.

186. Множество изделий по варианту 184, причем первое или второе места включают безрезьбовую поверхность.

Приведенные выше описания примерных вариантов осуществления способов формирования наноламинатных покрытий являются лишь иллюстративными, а значит, раскрытое здесь изобретение не предполагается ограниченным описанными выше конкретными вариантами осуществления. Модификации и вариации, которые являются очевидными специалистам в данной области техники по прочтении приведенного выше описания, предполагаются охваченными этим раскрытием изобретения. Более того, специалисты в данной области техники поймут или будут в состоянии выяснить с использованием не более чем рутинных экспериментов многие эквиваленты описанных здесь конкретных вариантов осуществления. Предполагается, что такие эквиваленты охватываются нижеследующей формулой изобретения.

Описанные выше разнообразные варианты осуществления могут быть скомбинированы для создания дополнительных вариантов осуществления. Все из патентов США, публикаций патентных заявок США, патентных заявок США, иностранных патентов, иностранных патентных заявок и непатентных публикаций, цитированные в этом описании и/или перечисленные в информационном листе заявки, включая заявку на патент США № 62/385,071, включены сюда по ссылке во всей их полноте. Аспекты вариантов осуществления могут быть модифицированы, если необходимо, для использования концепций из различных патентов, заявок и публикаций с обеспечением других дополнительных вариантов осуществления.

Эти и другие изменения могут быть проделаны в отношении вариантов осуществления в свете приведенного выше подробного описания. В целом, использованные в нижеследующей формуле изобрете-

ния термины не должны толковаться как ограничивающие формулу изобретения до конкретных вариантов осуществления, раскрытых в описании и формуле изобретения, но должны рассматриваться как включающие все возможные варианты осуществления наряду с полным объемом эквивалентов, на которые распространяется такая формула изобретения. Соответственно, формула изобретения не ограничена приведенным раскрытием изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ нанесения наноламинатного покрытия гальваностегией на множество подложек, включающий

загрузку упомянутого множества подложек в контейнерное устройство, причем доля загрузки упомянутого множества подложек в контейнерном устройстве составляет в диапазоне от 0,6 до 0,7 и доля длины упомянутого множества подложек в контейнерном устройстве составляет в диапазоне от 0,1 до 1,5, причем долей загрузки и долей длины управляют так, что измеренный процент дрожания составляет менее 6,25%, чтобы получить равномерное покрытие среди подложек в упомянутом множестве;

помещение контейнерного устройства в ванну электроосаждения для приведения по меньшей мере части упомянутого множества подложек в контейнерном устройстве в контакт с электролитом в ванне электроосаждения, причем электролит содержит по меньшей мере первый и второй электроосаждаемые материалы, при этом контейнерное устройство содержит по меньшей мере два катодных контакта и отверстия, позволяющие электролиту поступать в контейнерное устройство и контактировать с упомянутой по меньшей мере частью упомянутого множества подложек;

перемещение части упомянутого множества подложек приведением в движение контейнерного устройства в заданном режиме движения;

электроосаждение первого слоя по меньшей мере на часть подложек в упомянутом множестве подведением первого электрического тока в течение первого количества времени через упомянутые по меньшей мере два катодных контакта, которые создают по меньшей мере прерывистый электрический контакт с частью упомянутого множества подложек, причем первый слой содержит по меньшей мере первый и второй электроосаждаемые материалы; и

электроосаждение второго слоя на часть подложек в упомянутом множестве подведением второго электрического тока в течение второго количества времени через упомянутые по меньшей мере два катодных контакта, причем второй слой содержит по меньшей мере первый и второй электроосаждаемые материалы, а состав, размер зерен, структура или толщина или их сочетание второго слоя отличаются от таковых у первого слоя; и

неоднократное подведение первого и второго электрических токов в течение первого количества времени и второго количества времени соответственно, пока не будет электроосаждено требуемое число чередующихся первых и вторых слоев,

причем доля загрузки определяется как отношение объема упомянутого множества подложек к объему контейнерного устройства,

причем доля длины определяется как отношение самого длинного размера каждой подложки из упомянутого множества подложек к радиусу контейнерного устройства,

причем измененный процент дрожания определяется следующей формулой:

$$\text{процент дрожания} = ((|\text{подведенный сигнал тока} - \text{среднее значение измеренного сигнала тока}|) / \text{подведенный сигнал тока}) \times 100\%.$$

2. Способ по п.1, причем контейнерное устройство представляет собой устройство металлизации в барабане, устройство металлизации в вибрационной корзине или устройство металлизации в качающейся емкости.

3. Способ по п.1 или 2, причем по меньшей мере один параметр, выбранный из группы, состоящей из первого тока, первого времени, второго тока и второго времени, определяется на основе, по меньшей мере отчасти, одного или более параметров, которые применимы к контейнерному устройству, причем применимые к контейнерному устройству параметры выбраны из группы, состоящей из доли загрузки, объемной доли загрузки, кажущейся загрузки, доли длины, набивочного объема, числа оборотов в минуту, частоты, амплитуды, скорости перемещения контейнерного устройства, дрожания, скорости перемешивания или их сочетания.

4. Способ по любому из пп.1-3, причем упомянутое множество подложек включает шпильки, и причем контейнерное устройство представляет собой устройство металлизации в качающейся емкости.

5. Способ по любому из пп.1-4, причем упомянутое множество подложек включает шпильки весом по меньшей мере 0,25 кг.

6. Способ по любому из пп.1-5, причем упомянутые по меньшей мере два катодных контакта создают по меньшей мере практически непрерывный контакт с частью упомянутого множества подложек.

7. Способ по любому из пп.1-6, причем контейнерное устройство представляет собой барабан для нанесения гальванопокрытий, и при этом перемещение части упомянутого множества подложек осуществляют путем вращения барабана для нанесения гальванопокрытий.

8. Способ по любому из пп.1-7, дополнительно включающий электроосаждение дополнительного слоя на часть упомянутого множества подложек подведением дополнительного электрического тока через упомянутые по меньшей мере два катодных контакта, причем дополнительный слой содержит по меньшей мере первый и второй электроосаждаемые материалы, при этом по меньшей мере одно из состава, размера зерен, структуры и толщины дополнительного слоя отличается от таковых у соседнего слоя.

9. Способ по п.7 или 8, причем первый электрический ток представляет собой первый варьирующийся во времени волновой сигнал или причем второй электрический ток представляет собой второй варьирующийся во времени волновой сигнал.

10. Способ по любому из пп.7-9, причем первый слой имеет толщину в одном или более местах на подложке, составляющую в диапазоне от примерно 150 до примерно 10000 нм; или причем второй слой имеет толщину в одном или более местах на подложке, составляющую в диапазоне от примерно 150 до примерно 10000 нм.

11. Способ по любому из пп.7-10, причем доля длины составляет менее 1,3.

12. Способ по любому из пп.1-11, причем в упомянутом множестве подложек массовый процент первого электроосаждаемого материала в одном или более местах в любой подложке из упомянутого множества не отличается более чем на 6 мас.% от массового процента такого же электроосаждаемого материала в одном или более местах в другой подложке из упомянутого множества или причем в упомянутом множестве подложек массовый процент второго электроосаждаемого материала в одном или более местах в любой подложке из упомянутого множества не отличается более чем на 6 мас.% от массового процента такого же электроосаждаемого материала в одном или более местах в другой подложке из упомянутого множества.

13. Способ по любому из пп.1-12, причем барабан для нанесения гальванопокрытий вращают во время подведения первого и второго токов со скоростью от 4 до 10 об/мин,

причем каждое из первого и второго количеств времени составляет в диапазоне от примерно 2 до примерно 10 мин;

причем напряжение, связанное с первым электрическим током, вторым электрическим током или обоими из них, составляет в диапазоне от примерно 3 до примерно 8 В; или

и то, и другое.

14. Способ по любому из пп.1-13, причем первый электрический ток составляет в диапазоне от примерно 20 до примерно 70 А или причем второй электрический ток составляет в диапазоне от примерно 40 до примерно 140 А.

15. Способ по любому из пп.1-14, причем совокупная толщина первого и второго слоев в одном или более местах на каждой подложке из упомянутого множества составляет в диапазоне от примерно 6 микрон до примерно 14 микрон.

16. Способ по любому из пп.1-15, причем первый и второй электроосаждаемые материалы независимо содержат по меньшей мере два элемента, выбранных из группы, состоящей из Ni, Zn, Fe, Cu, Au, Ag, Pd, Sn, Mn, Co, Pb, Al, Ti, Mg, W, Rh и Cr.

17. Способ по любому из пп.1-16, причем первый слой, второй слой или оба из них, независимо, содержат по меньшей мере два металла, выбранных из группы, состоящей из Ni и Zn, Ni и Co, Ni и Cr и Zn и Fe.

18. Способ по любому из пп.1-17, причем в одном или более местах на подложках из упомянутого множества первый слой, второй слой или оба из них, независимо, содержат от примерно 13 до примерно 17 мас.% Ni или причем в одном или более местах на подложках из упомянутого множества первый слой, второй слой или оба из них, независимо, содержат от примерно 83 до примерно 87 мас.% Zn.

19. Способ по любому из пп.1-18, причем одно или более мест на подложках из упомянутого множества содержат коррозионностойкое наноламинатное покрытие, которое обеспечивает по меньшей мере 1000 ч до появления первой красной ржавчины при проведении испытания в соляном тумане по стандарту ASTM-B117-11.

20. Способ по любому из пп.1-19, причем любая подложка из упомянутого множества имеет общую толщину наноламинатного покрытия в первом месте на подложке, которая находится в пределах толщины 6 мкм от средней толщины наноламинатного покрытия в таком же месте на других подложках из упомянутого множества; или причем любая подложка из упомянутого множества имеет общую толщину наноламинатного покрытия во втором месте на подложке, которая находится в пределах толщины 6 мкм от средней толщины наноламинатного покрытия в таком же месте на других подложках из упомянутого множества.

21. Способ по любому из пп.1-20, причем упомянутое множество подложек составляет большинство подложек, имеющих одинаковую форму, и причем большинство составляют по меньшей мере 70% общего числа подложек в упомянутом множестве.

22. Способ по любому из пп.10, 12, 15, 18 или 19, причем одно или более мест включают безрезьбовую поверхность.

23. Подложка с покрытием, содержащая наноламинатное покрытие на поверхности подложки, вы-

полненное согласно способу по любому из пп.1-22.

24. Подложка с покрытием по п.23, причем наноламинатное покрытие содержит множество многократно чередующихся слоев, содержащее

первый слой с толщиной в диапазоне от примерно 150 до примерно 10000 нм в одном или более местах на подложке, причем первый слой содержит по меньшей мере первый и второй компоненты, причем первый слой имеет первый состав, первый размер зерен и первую зеренную структуру;

второй слой с толщиной в диапазоне от примерно 150 до примерно 10000 нм в одном или более местах на подложке, причем второй слой содержит первый и второй компоненты, причем второй слой имеет второй состав, второй размер зерен и вторую зеренную структуру, при этом по меньшей мере одно из второго состава, второго размера зерен и второй зеренной структуры или их сочетаний, отличается от первого состава, первого размера зерен и первой зеренной структуры; и

одну или более неоднородностей, характеризующихся направленной внутрь деформацией первого и второго слоев в сторону поверхности подложки.

25. Подложка с покрытием по п.24, причем наноламинатное покрытие дополнительно содержит дополнительный слой с толщиной в диапазоне от примерно 150 до примерно 10000 нм в одном или более местах на подложке, причем дополнительный слой содержит по меньшей мере один из первого и второго компонентов, и причем дополнительный слой имеет по меньшей мере один признак, выбранный из группы, состоящей из состава, размера зерен и зеренной структуры или их сочетаний, отличающийся по меньшей мере от одного из признаков в непосредственно предшествующем слое.

26. Подложка с покрытием по п.24 или 25, причем первый слой имеет толщину в диапазоне от примерно 225 до примерно 500 нм в одном или более местах на подложке; второй слой имеет толщину в диапазоне от примерно 400 до примерно 1000 нм в одном или более местах на подложке или и то, и другое.

27. Подложка с покрытием по любому из пп.24-26, причем подложка с покрытием включает по меньшей мере 6 слоев в одном или более местах на подложке.

28. Подложка с покрытием по любому из пп.24-27, причем совокупная толщина первого и второго слоев составляет от 6 до 14 мкм в одном или более местах на подложке.

29. Подложка с покрытием по любому из пп.24-27, причем первый и второй компоненты, независимо, содержат Ni, Zn, Fe, Cu, Au, Ag, Pd, Sn, Mn, Co, Pb, Al, Ti, Mg, W, Rh или Cr.

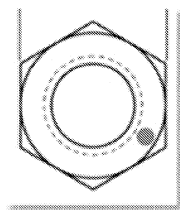
30. Подложка с покрытием по любому из пп.24-29, причем первый слой, второй слой или оба из них, независимо, содержат Ni и Zn, Ni и Co, Ni и Cr или Zn и Fe.

31. Подложка с покрытием по любому из пп.24-30, причем первый слой, второй слой или оба из них, независимо, содержат от примерно 13 до примерно 17 мас.% Ni в одном или более местах на подложке или причем первый слой, второй слой или оба из них, независимо, содержат от примерно 83 до примерно 87 мас.% Zn в одном или более местах на подложке.

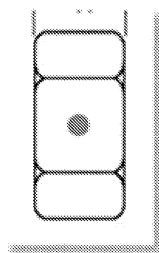
32. Подложка с покрытием по любому из пп.24-31, причем в одном или более местах на подложке наноламинатное покрытие противостоит коррозии и обеспечивает по меньшей мере 1000 ч до появления первой красной ржавчины при проведении испытания в соляном тумане по стандарту ASTM-B117-11.

33. Подложка с покрытием по любому из пп.24-32, причем упомянутые одно или более мест включают безрезьбовую поверхность.

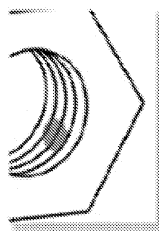
34. Подложка с покрытием по любому из пп.24-33, причем упомянутые одно или более мест включают резьбовую поверхность.



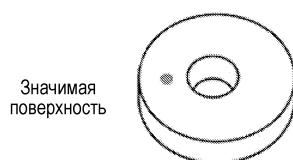
Значимая
поверхность
Фиг. 1А



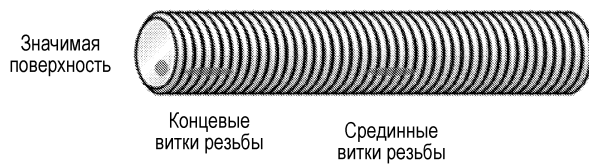
Грань
Фиг. 1B



Витки резьбы
Фиг. 1C



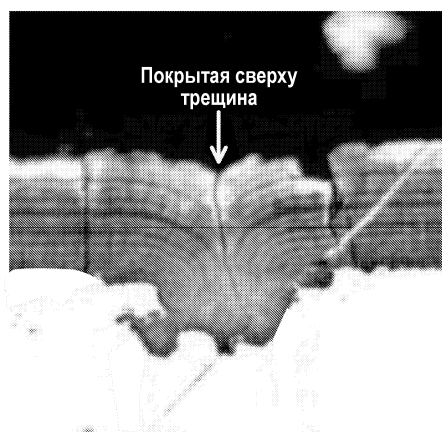
Фиг. 1D



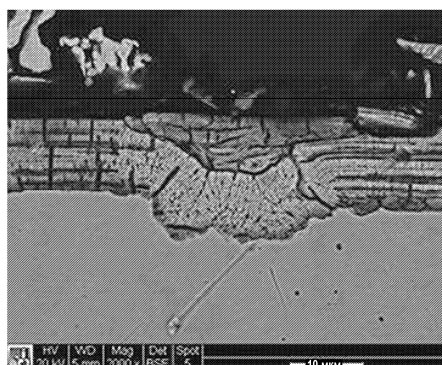
Фиг. 1E



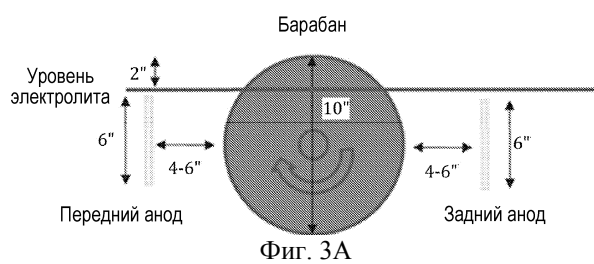
Фиг. 2A



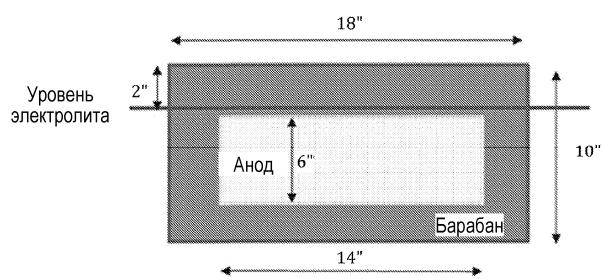
Фиг. 2В



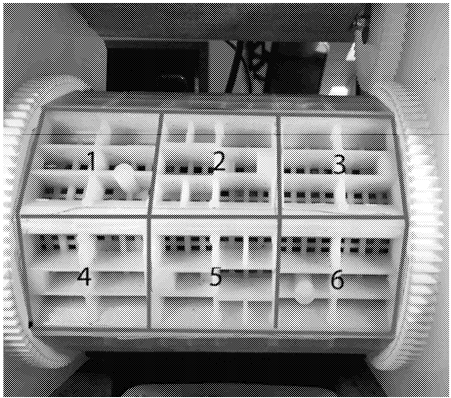
Фиг. 2С



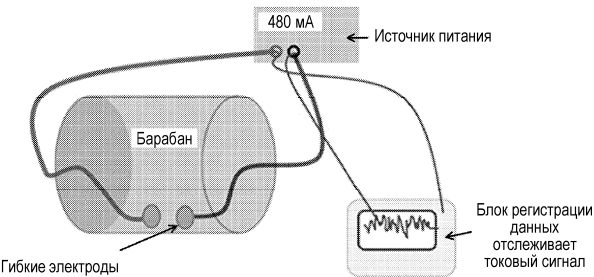
Фиг. 3А



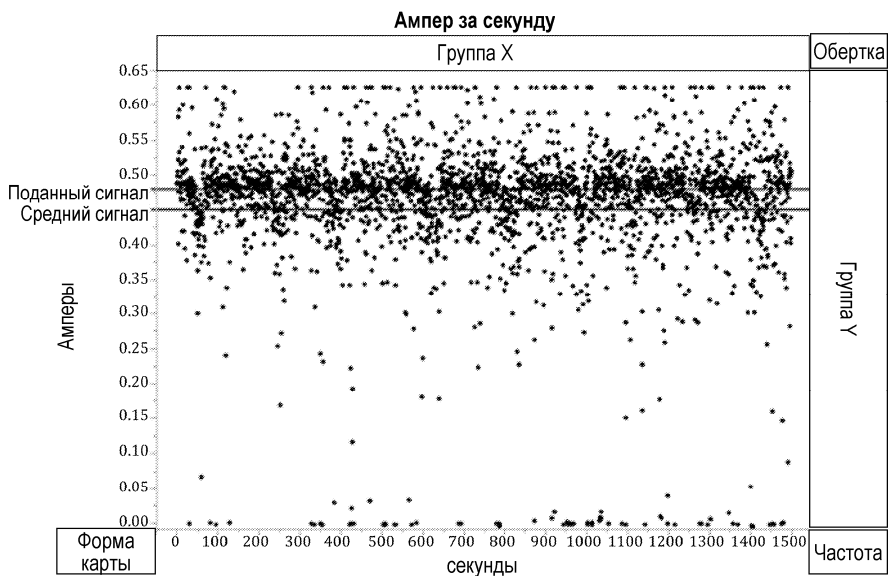
Фиг. 3В



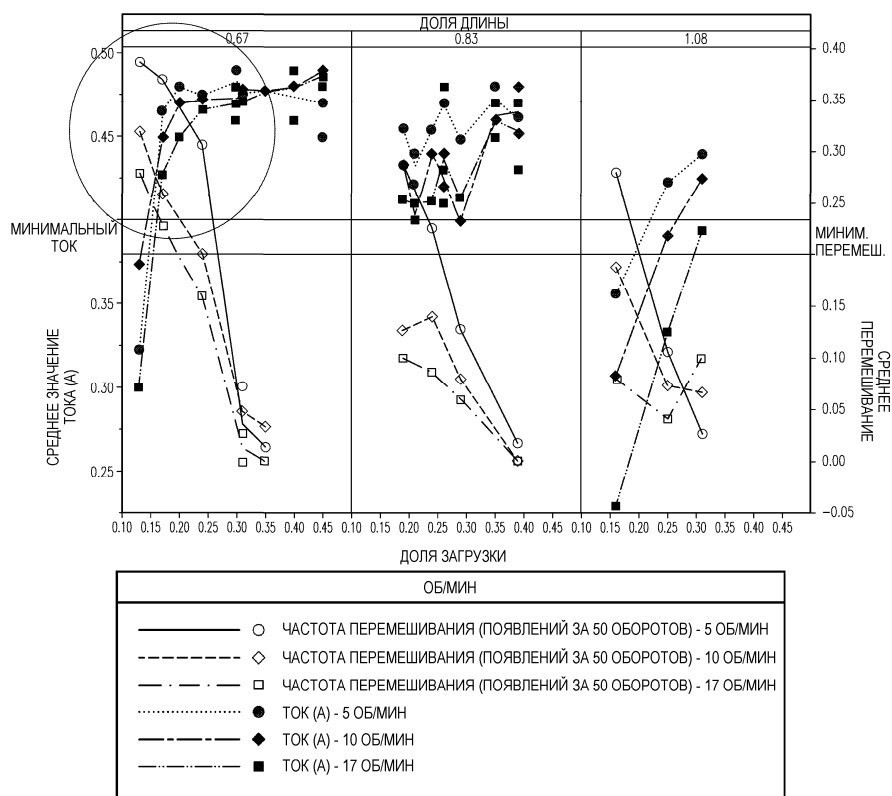
Фиг. 4



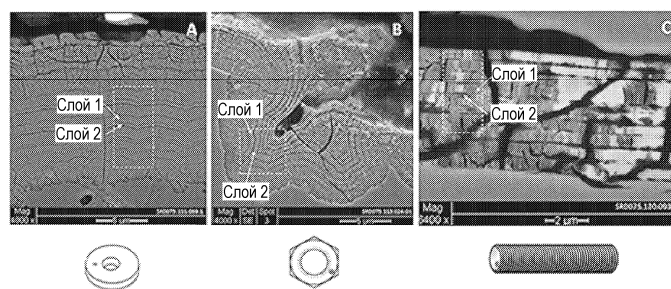
Фиг. 5



Фиг. 6



Фиг. 7



Фиг. 8



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

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