

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **041587**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.11.09

(51) Int. Cl. **C25D 5/10 (2006.01)**
C25D 5/18 (2006.01)

(21) Номер заявки
201792049

(22) Дата подачи заявки
2010.06.08

(54) **ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫЕ НАНОЛАМИНАТНЫЕ ПОКРЫТИЯ И ОБОЛОЧКИ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ**

(31) **61/185,020**

(56) **US-A-4869971**
SU-A1-882417
SU-A1-36121

(32) **2009.06.08**

(33) **US**

(43) **2018.05.31**

(62) **201171456; 2010.06.08**

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

(72) Изобретатель:
Ломасни Кристина (US)

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

(57) Описаны электроосажденные коррозионно-стойкие многослойные покрытия и оболочки, содержащие множественные наномасштабные слои, которые периодически изменяются по электроосажденным материалам или электроосажденным микроструктурам. Покрытия могут содержать электроосажденные металлы, керамические материалы, полимеры или их сочетания. Кроме того, описаны способы приготовления покрытий и оболочек.

041587

B1

041587
B1

Эта заявка испрашивает преимущество предварительной патентной заявки США № 61/185020, поданной 08 июня 2009 г., озаглавленной "Электроосажденные наноламинатные покрытия и оболочки для защиты от коррозии", которая целиком включена в настоящий документ посредством ссылки.

Уровень техники

Ламинированные металлы и, в частности, наноламинированные металлы, представляют интерес для конструкционных и термических применений вследствие своей уникальной жесткости, усталостной прочности и термустойчивости. Однако относительно защиты от коррозии достигнут относительно небольшой успех в формировании коррозионно-стойких покрытий, которые ламинированы на наномасштабном уровне.

Электроосаждение успешно используется для осаждения наноламинированных покрытий на компонентах из металлов или сплавов для разнообразных технических применений.

Электроосаждение признано в качестве низкочастотного способа получения плотного покрытия на любой проводящей подложке. Электроосаждение продемонстрировано в качестве приемлемого способа получения наноламинированных покрытий, в котором отдельные слоистые материалы могут изменяться по составу металлической, керамической или металлоорганической композиции или другому микроструктурному признаку. Изменяя во времени параметры электроосаждения, такие как плотность тока, состав электролитов, pH, скорость перемешивания и/или температуру, многослойные материалы могут быть получены в одной электролитической ванне. Альтернативно, путем перемещения оправки или подложки из одной ванны в другую, каждая из которых представляет различное сочетание параметров, которые сохраняются постоянными, могут быть получены многослойные материалы или покрытия.

Коррозионные характеристики органических, керамических, металлических и содержащих металл покрытий зависят, главным образом, от их химического состава, микроструктуры, адгезии, толщины и электрохимического взаимодействия с подложкой, на которую их наносят. В случае расходуемых металлических или содержащих металл покрытий, таких как цинк на подложке на основе железа, покрытие является менее электроотрицательным, чем подложка, и, таким образом, преимущественно происходит окисление покрытия, тем самым защищая подложку. Поскольку эти покрытия защищают путем обеспечения предпочтительно окисляющегося расходуемого слоя, они будут продолжать работать, даже будучи поврежденными или поцарапанными. Выполнение расходуемых покрытий зависит в значительной степени от скорости окисления слоя покрытия и толщины расходуемого слоя. Защита подложки от коррозии продолжается только до тех пор, пока существует расходуемое покрытие, и может изменяться в зависимости от среды, воздействию которой подвергается покрытие, и результирующей скорости окисления покрытия.

Альтернативно, в случае барьерного покрытия, такого как никель на подложке с железной основой, покрытие является более электроотрицательным, чем подложка, и, таким образом, работает путем создания барьера от окислительной коррозии. Для металлов типа А, таких как Fe, Ni, Cr и Zn, обычно выполняется правило, что чем выше электроотрицательность, тем больше благородность (инертность). Когда покрытие является более благородным, чем подложка, если это покрытие как-либо повреждено или поцарапано, или если покрытие не завершено, эти покрытия не будут работать и могут ускорить развитие коррозии подложки на границе раздела подложки и покрытия, приводя к преимущественному агрессивному воздействию на подложку. Это также имеет место, когда используют керамические покрытия. Например, из предшествующего уровня техники известно, что хотя полностью плотные покрытия из TiN являются более благородными, чем сталь и алюминий, по сопротивлению с сопротивлением различных коррозионных сред, проколы и микропоры, которые могут возникать в процессе обработки этих покрытий, наносят ущерб их свойствам коррозионной стойкости. В случае барьерных покрытий проколы в покрытии могут ускорять коррозию нижележащего металла посредством механизмов точечной, щелевой или электрохимической коррозии.

Для улучшения коррозионной стойкости барьерных покрытий было использовано множество подходов, таких как уменьшение дефектов от проколов посредством применения металлического промежуточного слоя или многослойных схем. Такие подходы обычно нацелены на уменьшение вероятности дефектов или уменьшение чувствительности к повреждениям в случае дефекта, повреждения или царапины. Один пример многослойной схемы представляет собой общепринятая практика в нанесении промышленных покрытий, которая включает в себя использование грунтовочного слоя, содержащего расходуемый металл, такой как цинк, в сочетании с высокосшитым, имеющим низкую поверхностную энергию верхним слоем (таким как фторированный или полиуретановый верхний слой). В таком случае верхний слой выступает в качестве барьера от коррозии. В том случае, если целостность верхнего слоя нарушается по какой-либо причине, содержащийся в грунтовочном слое металл выступает в качестве расходуемого материала, таким образом защищая подложку от коррозии за счет расходования.

Термин "обесцинкование" используется, чтобы обозначить коррозионное удаление одного компонента любого сплава, в то время как остальные остаются более или менее на своем месте. Это явление, возможно, является наиболее распространенным в латунях с высоким процентным содержанием цинка, но такие же или аналогичные явления встречаются при коррозии алюминиевых бронз и других сплавов металлов, имеющих значительно отличающееся химическое сродство. Обесцинкование обычно стано-

вится очевидным как область с четко определенными границами, в пределах которой концентрируется более благородный металл по сравнению с исходным сплавом. В случае с латунию цинк зачастую почти полностью удаляется, и медь присутствует почти в чистом состоянии, но в очень слабом механическом состоянии. Коррозия путем обесцинкования обычно зависит от разности электрохимических потенциалов между разнородными металлами и условий окружающей среды, способствующих коррозии.

Обесцинкование сплавов приводит к общей потере структурной целостности сплава и считается одной из наиболее агрессивных форм коррозии.

Покрытия, которые могут обладать лучшими характеристиками как расходуемого покрытия, так и барьерного покрытия, представляют собой те, которые являются более благородными, чем подложка, и создают барьер от коррозии, но, в случае повреждения покрытия, оно также является менее благородным, чем подложка, и будет расходоваться в процессе коррозии, защищая тем самым подложку от непосредственного разрушения.

Сущность изобретения

В одном варианте осуществления технологии, описанной в настоящем документе, используются явления, наблюдаемые при обесцинковании сплавов, чтобы обеспечить коррозионно-стойкие покрытия, которые являются как более, так и менее благородными, чем подложка, и которые защищают подложку, действуя как в качестве барьерного, так и в качестве расходуемого покрытия. Другие варианты осуществления и преимущества данной технологии станут очевидными при ознакомлении со следующим описанием.

Технология, описанная в настоящем документе, включает в себя в одном варианте осуществления электроосажденные, коррозионно-стойкие многослойные покрытие или оболочку, которые содержат множественные наномасштабные слои, которые периодически изменяются по электроосажденным материалам или электроосажденным микроструктурам (микроструктурам электроосажденных материалов), при этом изменения в упомянутых слоях упомянутых электроосажденных материалов или микроструктур электроосажденных материалов приводят к электрохимическим взаимодействиям между слоями, причем упомянутые наномасштабные слои имеют между собой границы раздела.

Технология, описанная в настоящем документе, также обеспечивает способ электроосаждения для получения коррозионно-стойкого многослойного покрытия или оболочки, содержащий этапы:

- a) помещение оправки или покрываемой подложки в первый электролит, содержащий ионы одного или более металлов, частицы керамики, частицы полимера или их сочетание; и
- b) приложение электрического тока и изменение во времени одного или более из амплитуды электрического тока, температуры электролита, концентрации добавки электролита или перемешивания электролита, для того чтобы получить периодические слои электроосажденных материалов или периодический слой микроструктур электроосажденных материалов; и
- c) выращивание многослойного покрытия при таких условиях, пока не будет достигнута желательная толщина многослойного покрытия.

Такой способ может дополнительно содержать после этапа (c) этап (d), который содержит удаление оправки или подложки из ванны и промывание.

Технология, описанная в настоящем документе, дополнительно обеспечивает способ электроосаждения для получения коррозионно-стойкого многослойного покрытия или оболочки, содержащий этапы:

- a) помещение оправки или покрываемой подложки в первый электролит, содержащий ионы одного или более металлов, частицы керамики, частицы полимера или их сочетание; и
- b) приложение электрического тока и изменение во времени одного или более из: электрического тока, температуры электролита, концентрации добавки электролита или перемешивания электролита, для того чтобы получить периодические слои электроосажденных материалов или периодический слой микроструктур электроосажденных материалов; и
- c) выращивание слоя нанометровой толщины при таких условиях; и

d) помещение упомянутой оправки или покрываемой подложки во второй электролит, содержащий ионы одного или более металлов, который отличается от упомянутого первого электролита, причем упомянутый второй электролит содержит ионы металлов, частицы керамики, частицы полимера или их сочетание; и

e) повторение этапов (a)-(d), пока не будет достигнута желательная толщина многослойного покрытия;

при этом этапы (a)-(d) повторяют по меньшей мере два раза. Такой способ может дополнительно содержать после этапа (e) этап (f), который содержит удаление оправки или покрытой подложки из ванны и промывание.

Кроме того, в настоящем документе описаны электроосажденные, коррозионно-стойкие многослойные покрытие или оболочка, которые содержат множественные наномасштабные слои, которые изменяются по микроструктурам электроосажденных материалов, причем изменения слоев приводят к электрохимическим взаимодействиям, происходящим между слоями. Кроме того, описаны коррозионно-стойкие многослойные покрытие или оболочка, которые содержат множественные наномасштабные слои, которые изменяются по электроосажденным материалам, причем изменения слоев приводят к

электрохимическим взаимодействиям, происходящим между слоями.

Покрытие и оболочки, описанные в настоящем документе, устойчивы к коррозии, обусловленной окислением, восстановлением, механическим напряжением, растворением, обесцинкованием, кислотой, основанием или сульфированием и т.п.

Краткое описание чертежей

На чертеже изображен схематичный вид подложки с "многослойным покрытием" по предпочтительному варианту осуществления (слева на черт.) и схематичный вид подложки с известным в технике "однородным покрытием" (справа на черт.). Схематичные виды как слева, так и справа представляют, как прокол, микропора или повреждение покрытия изменяется с течением времени (в направлении сверху вниз на черт.) относительно подложки, изображенной внизу каждой последовательности. Данные схематичные виды иллюстрируют несколько представительных слоев, которые приведены не в масштабе с подложкой. В типичных вариантах осуществления слои покрытия наномасштабны и представлены в большем числе, чем показано на чертеже.

Подробное описание

В одном варианте осуществления обеспечено электроосажденное коррозионно-стойкое многослойное покрытие, состоящее из отдельных слоев с толщинами в нанометровом масштабе. В таком варианте осуществления отдельные слои могут отличаться по электроотрицательности от соседних слоев.

В других вариантах осуществления настоящая технология предусматривает коррозионно-стойкие многослойные покрытия или оболочки (в настоящем документе они все вместе называются термином "покрытие"), которые содержат множественные наномасштабные слои с изменениями в составе металлических, сплавных, полимерных или керамических компонентов, или их сочетания (в настоящем документе они все вместе называются термином "электроосажденные материалы").

В таких вариантах осуществления различия в составе между слоями приводят к электрохимическим взаимодействиям, происходящим между слоями.

В другом варианте осуществления настоящая технология обеспечивает коррозионно-стойкое многослойное покрытие, которое содержит множественные наномасштабные слои с изменениями слоев в размере зерен, ориентации кристаллов, геометрии границ зерен или их сочетании в слоях (в настоящем документе они все вместе называются термином "микроструктура(ы) электроосажденных материалов"), причем изменения приводят к электрохимическим взаимодействиям, возникающим между слоями.

В другом варианте осуществления обеспечены многослойные покрытие или оболочка, в которых слои изменяются по электроотрицательности или по благородности и в которых можно управлять скоростью коррозии, регулируя различие в электроотрицательности или в реакционной способности (или "благородности") соседних слоев.

Один вариант осуществления настоящей технологии обеспечивает многослойные покрытие или оболочку, в которых один из периодических слоев является менее благородным, чем другой слой, и является менее благородным, чем подложка, образуя тем самым периодический расходуемый слой в многослойном покрытии.

При использовании в настоящем документе термин "слои, которые периодически изменяются" означает ряд из двух или более неодинаковых слоев (неодинаковые "периодические слои"), которые повторно наносят на нижележащую поверхность или оправку. Ряд неодинаковых слоев может включать в себя простую чередующуюся структуру из двух или более неодинаковых слоев (например, слой 1, слой 2, слой 1, слой 2 и т.д.) или в другом варианте осуществления может включать три или более неодинаковых слоя (например, слой 1, слой 2, слой 3, слой 1, слой 2, слой 3 и т.д.). Более сложные чередующиеся структуры могут включать в себя два, три, четыре, пять или более слоев, расположенных в постоянных или изменяющихся последовательностях (например, слой 1, слой 2, слой 3, слой 2, слой 1, слой 2, слой 3, слой 2, слой 1 и т.д.). В одном варианте осуществления ряд из двух слоев поочередно наносят 100 раз, чтобы получить всего 200 слоев, в том числе 100 периодических слоев первого типа, чередующихся со 100 периодическими слоями второго типа, при этом первый и второй типы периодических слоев не являются одинаковыми. В других вариантах осуществления "слои, которые периодически изменяются" включают 2 или более, 3 или более, 4 или более, или 5 или более слоев, которые повторно наносят примерно 5, 10, 20, 50, 100, 200, 250, 500, 750, 1000, 1250, 1500, 1750, 2000, 3000, 4000, 5000, 7500, 10000, 15000, 20000 или более раз.

При использовании в настоящем документе термин "периодический слой" означает отдельный слой среди "слоев, которые периодически изменяются".

В другом варианте осуществления настоящая технология обеспечивает многослойные покрытие или оболочку, в которых один из периодических слоев является более благородным, чем другой слой, и является более благородным, чем подложка, образуя тем самым периодический слой барьера от коррозии в многослойном покрытии.

В другом варианте осуществления настоящая технология обеспечивает многослойное покрытие, в котором один из периодических слоев является менее благородным, чем соседние слои, и все слои являются менее благородными, чем подложка.

В еще одном другом варианте осуществления настоящая технология обеспечивает многослойные

покрытие или оболочку, в которых один из периодических слоев является более благородным, чем соседние слои, и все слои являются более благородными, чем подложка.

Один вариант осуществления настоящей технологии обеспечивает составы коррозионно-стойких многослойных покрытия или оболочки, которые содержат отдельные слои, причем данные слои не являются дискретными, а, наоборот, проявляют диффузные границы раздела с соседними слоями. В некоторых вариантах осуществления диффузная область между слоями может составлять 0,5, 0,7, 1, 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 75, 100, 200, 400, 500, 1000, 2000, 4000, 6000, 8000 или 10000 нм. В других вариантах осуществления диффузная область между слоями может составлять от 1 до 5, или от 5 до 25, или от 25 до 100, или от 100 до 500, или от 500 до 1000, или от 1000 до 2000, или от 2000 до 5000, или от 4000 до 10000 нм. Толщиной диффузной границы раздела можно управлять разнообразными способами, включая скорость, с которой изменяются условия электроосаждения.

Другой вариант осуществления технологии, описанной в настоящем документе, обеспечивает способ получения многослойного коррозионно-стойкого покрытия, которое содержит множественные наномасштабные слои ("наноламинаты"), которые изменяются по электроосажденным материалам или микроструктурам электроосажденных материалов или их сочетанию, причем слои получают в процессе электроосаждения.

Когда используют изменения электроосажденных материалов или их сочетания, в некоторых вариантах осуществления, электроосажденные материалы могут содержать один или более из Ni, Zn, Fe, Cu, Au, Ag, Pd, Sn, Mn, Co, Pb, Al, Ti, Mg и Cr, Al₂O₃, SiO₂, TiN, BoN, Fe₂O₃, MgO и TiO₂, эпоксид, полиуретан, полианилин, полиэтилен, полиэфирэфиркетон, полипропилен.

В других вариантах осуществления электроосажденные материалы могут содержать один или более металлов, выбранных из Ni, Zn, Fe, Cu, Au, Ag, Pd, Sn, Mn, Co, Pb, Al, Ti, Mg и Cr. Альтернативно, металлы можно выбирать из Ni, Zn, Fe, Cu, Sn, Mn, Co, Pb, Al, Ti, Mg и Cr; или из Ni, Zn, Fe, Cu, Sn, Mn, Co, Ti, Mg и Cr; или из Ni, Zn, Fe, Sn и Cr. Металл может присутствовать в любом процентном содержании. В таких вариантах осуществления процентное содержание каждого металла можно независимо выбирать из примерно 0,001, 0,005, 0,01, 0,05, 0,1, 0,5, 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 98, 99, 99,9, 99,99, 99,999 или 100% от электроосажденных материалов.

В других вариантах осуществления электроосажденные материалы могут содержать один или более керамических материалов (например, оксидов металлов или нитридов металлов), выбранных из Al₂O₃, SiO₂, TiN, BoN, Fe₂O₃, MgO, SiC, ZrC, CrC, частиц алмаза и TiO₂. В таких вариантах осуществления процентное содержание каждого керамического материала можно независимо выбирать из примерно 0,001, 0,005, 0,01, 0,05, 0,1, 0,5, 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 98, 99, 99,9, 99,99, 99,999 или 100% от электроосажденных материалов.

В еще других вариантах осуществления электроосажденные материалы могут содержать один или более полимеров, выбранных из эпоксида, полиуретана, полианилина, полиэтилена, полиэфирэфиркетона, полипропилена и поли(3,4-этилендиокситиофен)поли(стиролсульфоната). В таких вариантах осуществления процентное содержание каждого полимера можно независимо выбирать из примерно 0,001, 0,005, 0,01, 0,05, 0,1, 0,5, 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 98, 99, 99,9, 99,99, 99,999 или 100 процентов от электроосажденных материалов.

Другой вариант осуществления настоящей технологии обеспечивает способ электроосаждения для получения наноламинированного, коррозионно-стойкого покрытия, которое уменьшает дефекты сквозных отверстий по всему коррозионно-стойкому покрытию. Такие способы включают в себя те, при которых на подложку или оправку наносят многослойные покрытия или оболочки, как показано на фиг. 1.

Как показано слева на чертеже, нанесено многослойное покрытие согласно предпочтительному варианту осуществления, имеющее два чередующихся (светлый и темный) слоя, покрывающих подложку. В варианте осуществления слева на чертеже светлый слой представляет собой защитный слой, а темный слой представляет собой расходующий слой. Как показывает последовательность, с течением времени отверстие в светлом слое слегка расширяется в направлении, параллельном поверхности подложки, и расходующий темный слой под поврежденным светлым слоем расходует в направлении, параллельном поверхности подложки. Также отмечено, что отверстие в наиболее внешнем (открытом) слое этого многослойного покрытия не расширяется с повреждением второго светлого слоя, расположенного между отверстием и подложкой, защищая тем самым подложку от коррозии. В предпочтительном варианте осуществления коррозия ограничена менее благородными слоями (темными слоями), причем эти слои имеют катодную защиту, и коррозия протекает поперечно, а не к подложке.

Как показано справа на чертеже, нанесено известное в уровне техники однородное покрытие, имеющее один единственный слой, покрывающий подложку. Как показывает последовательность, с течением времени отверстие в этом однослойном покрытии расширяется в направлении, перпендикулярном поверхности подложки, пока оно окончательно не достигает подложки, которая после этого подвергается коррозии или другим формам разрушения.

В одном варианте осуществления описанная в настоящем документе технология описывает способ получения многослойного, наноламинированного покрытия посредством процесса электроосаждения, осуществляемого в одной единственной ванне, содержащий этапы:

а) помещение оправки или покрываемой подложки в первый электролит, содержащий ионы одного или более металлов, частицы керамики, частицы полимера или их сочетание; и

б) приложение электрического тока и изменение во времени одного или более из: амплитуды электрического тока, температуры электролита, концентрации добавки электролита или перемешивания электролита, чтобы получить периодические слои электроосажденных материалов или периодический слой микроструктур электроосажденных материалов; и

с) выращивание многослойного покрытия при таких условиях, пока не достигнута желательная толщина многослойного покрытия.

Такой способ может дополнительно содержать после этапа (с) этап (d) удаления оправки или подложки из ванны и промывания.

Технология, описанная в настоящем документе, также излагает способ получения многослойного, наноламинированного покрытия или оболочки с использованием последовательного электроосаждения в двух или более ваннах, содержащий этапы:

а) помещение оправки или покрываемой подложки в первый электролит, содержащий ионы одного или более металлов, частицы керамики, частицы полимера или их сочетание; и

б) приложение электрического тока и изменение во времени одного или более из: электрического тока, температуры электролита, концентрации добавки электролита или перемешивания электролита, чтобы получить периодические слои электроосажденных материалов или периодический слой микроструктур электроосажденных материалов; и

с) выращивание слоя нанометровой толщины при таких условиях; и

д) помещение упомянутой оправки или покрываемой подложки во второй электролит, содержащий ионы одного или более металлов, который отличается от упомянутого первого электролита, причем упомянутый второй электролит содержит ионы металлов, частицы керамики, частицы полимера или их сочетание; и

е) повторение этапов (а)-(d), пока не достигнута желательная толщина многослойного покрытия;

при этом этапы (а)-(d) повторяют по меньшей мере два раза. Такой способ может дополнительно содержать после этапа (е) этап (f) удаления оправки или покрытой подложки из ванны и промывания.

Коррозионно-стойкие многослойные покрытия могут быть получены на оправке, вместо нанесения непосредственно на подложку, чтобы изготовить самостоятельный материал или самостоятельную оболочку. Полученную таким образом оболочку можно прикреплять к подложке другими средствами, включая сварку, приклеивание, или путем использования других адгезивных материалов.

Многослойные покрытия могут содержать слои металлов, которые электролитически осаждают из водного раствора, таких как Ni, Zn, Fe, Cu, Au, Ag, Pd, Sn, Mn, Co, Pb и Cr. Многослойное покрытие может также содержать сплавы этих металлов, включая, но не ограничиваясь этим, ZnFe, ZnCu, ZnCo, NiZn, NiMn, NiFe, NiCo, NiFeCo, CoFe, CoMn. Многослойный пакет может также содержать металлы, которые электролитически осаждают из раствора в расплавленной соли или ионной жидкости. Они включают в себя те перечисленные выше металлы, а также другие, включая, но не ограничиваясь этим, Al, Mg, Ti и Na. В других вариантах осуществления многослойные покрытия могут содержать один или более металлов, выбранных из Ni, Zn, Fe, Cu, Au, Ag, Pd, Sn, Mn, Co, Pb, Al, Ti, Mg и Cr. Альтернативно, один или более электролитически осаждаемых металлов можно выбирать из Ni, Zn, Fe, Cu, Sn, Mn, Co, Pb, Al, Ti, Mg и Cr; или из Ni, Zn, Fe, Cu, Sn, Mn, Co, Ti, Mg и Cr; или из Ni, Zn, Fe, Sn и Cr.

Многослойное покрытие может содержать керамические материалы и полимеры, которые электрофоретически осаждаются из водных растворов или растворов в ионной жидкости, включая, но не ограничиваясь этим, Al₂O₃, SiO₂, TiN, BoN, Fe₂O₃, MgO и TiO₂. Подходящие полимеры включают в себя, но не ограничиваются этим, эпоксид, полиуретан, полианилин, полиэтилен, полиэфирэфиркетон, полипропилен.

Многослойное покрытие может также содержать сочетания металлов и керамических материалов, металлов и полимеров, таких как вышеупомянутые металлы, керамические материалы и полимеры.

Толщина отдельных слоев (наномасштабных слоев) может значительно изменяться, например, между 0,5 и 10000 нанометров, и в некоторых вариантах осуществления составляет примерно 200 нанометров на слой. Толщина отдельных слоев (наномасштабных слоев) может также составлять примерно 0,5, 0,7, 1, 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 75, 100, 200, 400, 500, 1000, 2000, 4000, 6000, 8000 или 10000 нм. В других вариантах осуществления слои могут составлять примерно от 0,5 до 1, или от 1 до 5, или от 5 до 25, или от 25 до 100, или от 100 до 300, или от 100 до 400, или от 500 до 1000, или от 1000 до 2000, или от 2000 до 5000, или от 4000 до 10000 нм.

Отдельные слои могут иметь одинаковую толщину или различную толщину. Слои, которые периодически изменяются, могут также изменяться по толщине.

Общая толщина покрытия или оболочки может значительно изменяться, например, между 2 мкм и 6,5 мм или более. В некоторых вариантах осуществления общая толщина покрытия или оболочки может также составлять между 2 и 10000 нм, 4 и 400 нм, 50 и 500 нм, 100 и 1000 нм, от 1 до 10 мкм, от 5 до 50 мкм, от 20 до 200 мкм, от 200 мкм до 2 мм, от 400 мкм до 4 мм, от 200 мкм до 5 мм, от 1 до 6,5 мм, от 5 до 12,5 мм, от 10 до 20 мм, от 15 до 30 мм.

Толщиной слоя можно управлять, помимо прочих способов, приложением тока в процессе электроосаждения. Эта технология включает в себя приложение тока к подложке или оправке, чтобы вызвать образование покрытия или оболочки на подложке или оправке. Ток можно прикладывать непрерывно или, более предпочтительно, согласно заданному шаблону, например, в форме волны. В частности, форму волны (например, синусоидальные волны, квадратные волны, пилообразные волны или треугольные волны) можно прикладывать время от времени (с перерывами), чтобы способствовать процессу электроосаждения, время от времени изменять направление процесса электроосаждения на противоположное, увеличивать или уменьшать скорость осаждения, изменять состав осаждаемого материала или обеспечивать сочетание таких методик для достижения определенной толщины слоя или определенной структуры различных слоев. Плотность тока и период форм волны можно изменять независимо. В некоторых вариантах осуществления плотность тока можно непрерывно или прерывисто изменять в диапазоне между 0,5 и 2000 мА/см². Также возможны другие диапазоны для плотностей тока, например, плотность тока можно изменять в пределах диапазона между: примерно 1 и 20 мА/см²; примерно 5 и 50 мА/см²; примерно 30 и 70 мА/см²; 0,5 и 500 мА/см²; 100 и 2000 мА/см²; более чем примерно 500 мА/см²; и примерно 15 и 40 мА/см² в расчете на площадь поверхности покрываемой подложки или оправки. В некоторых вариантах осуществления частота форм волны может составлять от примерно 0,01 до примерно 50 Гц. В других вариантах осуществления частота может составлять: от примерно 0,5 до примерно 10 Гц; от 0,02 до примерно 1 Гц или от примерно 2 до 20 Гц; или от примерно 1 до примерно 5 Гц.

Многослойные покрытия и оболочки, описанные в настоящем документе, являются подходящими для покрытия или плакирования различных подложек, которые являются чувствительными к коррозии. В одном варианте осуществления подложки являются особенно подходящими для покрытия подложек, изготовленных из материалов, которые могут корродировать, таких как железо, сталь, алюминий, никель, кобальт, железо, марганец, медь, титан, их сплавы, армированные композиты и т.п.

Покрытия и оболочки, описанные в настоящем документе, можно использовать для защиты от многочисленных типов коррозии, включая, но не ограничиваясь этим, коррозию, вызванную окислением, восстановлением, механическим напряжением (коррозия под механическим напряжением), растворением, обесцинкованием, кислотой, основанием, сульфированием и т.п.

Пример №1.

Приготовление многослойного покрытия, содержащего наномасштабные слои сплава цинка-железа, в которых концентрация железа различается в соседних слоях.

Железо-цинковую ванну получают, используя промышленную электролитическую ванну от фирмы MacDermid Inc. (Уотербери, штат Коннектикут). Состав данной ванны описан в табл. 1.

Таблица 1. Пример электролитической ванны

Материал от фирмы MacDermid	Содержание	№ продукта
Металлический цинк	10-12 г/л	118326
NaOH	125-135 г/л	
Носитель Enviralloy	0,5-0,6%	174384
Осветитель Enviralloy	0-0,1%	174383
Enviralloy Fe	0,2-0,4%	174385
Enviralloy C	4-6%	174386
Enviralloy B	0,4-0,6%	174399
Стабилизатор Enviralloy	0,1-0,2%	174387
Смачиватель Enviralloy	0,05-0,2%	174371

Стальную панель погружают в ванну и подключают к источнику питания. Источник питания объединен с источником генерируемого компьютером волнового сигнала, который выдавал квадратную форму волны, которая чередуется между 25 мА/см² (в течение 17,14 с) и 15 мА/см² (в течение 9,52 с). Полное время нанесения покрытия M90 (0,9 унций на квадратный фут) составляет примерно 1,2 ч. За это время было осаждено приблизительно 325 слоев для достижения общей толщины 19 мкм. Толщина отдельного слоя составляет между 50 и 100 нм.

Покрытие испытано в коррозионной среде в соответствии с ASTM B117 (Стандартная практика работы в солевом тумане) и не демонстрирует никаких следов красной ржавчины после 300 ч воздействия.

Пример №2.

Сплавы никеля и кобальта широко используются в последнее время вследствие их высокой износостойкости и коррозионной стойкости. Был создан наноламинированный сплав Ni-Co, который содержит соосажденные частицы алмаза. Сам по себе сплав Ni-Co представляет собой коррозионно- и износостойкий сплав. Путем модуляции потенциала электродов в ячейке оказалось возможным наслаивание состава сплава. В результате этого была установлена разность электрохимических потенциалов между слоями, и, таким образом, была создана более благоприятная ситуация для коррозии и усталостного износа. Кроме того, в кристаллической структуре матрицы образовались две уникальные фазы. Было также показано,

что скорость осаждения алмазов меняется вместе с плотностью тока в ячейке.

Приготовление многослойного покрытия, содержащего наномасштабные слои сплава никеля-кобальта с соосажденным алмазом, в котором концентрация металлов изменяется в соседних слоях.

Традиционная никелевая ванна Уотса использована в качестве основы для ванны. В следующей таблице описаны все компоненты данной ванны.

Таблица 2. Пример электролитической ванны

Компонент	Концентрация
Сульфат никеля	250 г/л
Хлорид никеля	30 г/л
Борная кислота	40 г/л
Хлорид кобальта	10 г/л
Додецилсульфат натрия (SDS)	0,01 г/л
Алмаз (размер <1 микрона)	5 г/л

Для создания образцов стальную панель погружают в ванну и подключают к источнику питания. Осуществляют модуляцию плотности тока между 10 и 35 мА/см² с помощью управляемого компьютером программного обеспечения для образования наномасштабных слоев. Ток подают и варьируют до тех пор, пока на поверхности подложки не будет образовано покрытие толщиной 20 мкм.

Испытание данного покрытия было осуществлено в камере с соевым туманом в соответствии со стандартом ASTM B117, а также проведены испытания Тэйбера на износ, которые показали, что устойчивость к истиранию была значительно лучше, чем у однородных покрытий из никеля-кобальта и из нержавеющей стали 316.

Пример №3. Приготовление системы сплава Ni-Zr-Cr, содержащей дисперсные предшественники.

Таблица 3. Состав электролитической ванны

Химический реагент	Концентрация (г/л)
Сульфат никеля	312
Хлорид никеля	45
Борная кислота	38
Поверхностно-активное вещество (С-ТАВ®)	0,1

Таблица 4. Добавки частиц

Частица	Концентрация (г/л)
Цирконий (1-3 микрона)	40
CrC (1-5 микрона)	15

Процедура приготовления электролитической ванны:

1. Смешать соли металлов, борную кислоту и С-Тав при 100°F.
2. Оставить до полного растворения, затем довести pH до 5-6 гидроксидом аммония.
3. Добавить частицы и оставить до полного перемешивания.

4. Частицам следует дать перемешаться в течение суток перед нанесением покрытия, чтобы обеспечить полное покрытие поверхностно-активным веществом.

Процедура нанесения покрытия:

1. Подложки должны быть подготовлены в соответствии со стандартами ASTM.
2. Электролит должен поддерживаться между 100 и 120°F.

3. Раствор должен обладать достаточным перемешиванием, чтобы предотвратить осаждение частиц, и поток текучей среды должен быть равномерным по подложке.

4. Подают ток с коэффициентом заполнения импульсной последовательности 50% при эффективной плотности тока 75 мА/см²; среднюю плотность тока импульсной последовательности можно изменять, и при этом будет изменяться включение частиц, обеспечивая ламинированную структуру с управляемым составом осадка.

На первом СЭМ-изображении покрытой подложки изображено внедрение высокоплотных частиц циркония и частиц карбида хрома на стальной подложке. Расстояние между частицами составляет между <1 и 5 мкм, и осадок является полностью плотным. Частицы демонстрируют относительно равномерное распределение по осадку. Второе СЭМ-изображение показывает включения низкоплотных частиц на стальной подложке. Расстояние между частицами составляет между 1 и 15 мкм, причем имеются некоторые разрывы осадка на границе раздела частица/матрица. На втором СЭМ-изображении равномерное распределение частиц является менее выраженным. В обоих осадках заметна незначительная шероховатость поверхности.

Необязательная термическая обработка.

В том случае, если требуется более высокая коррозионная стойкость покрытия, может быть применена термическая обработка для диффузии включенного циркония по всему осадку, создающая в данном случае коррозионно-стойкие интерметаллические фазы Ni, Cr и Zr. Термическую обработку можно осуществлять следующим образом:

1. Очистить и высушить деталь.
2. Используя печь с любой атмосферой, нагреть осадок со скоростью не более чем 10°C/мин до 927°C.
3. Выдерживать при 927°C в течение 2 ч.
4. Охлаждать деталь на воздухе.

Приведенные выше описания примерных вариантов осуществления способов образования наноламинатных структур являются иллюстративными для настоящего изобретения. Однако вследствие изменений, которые будут очевидны специалистам в данной области техники, не предусмотрено ограничение настоящего изобретения конкретными вариантами его осуществления, которые описаны выше. Объем настоящего изобретения определен в нижеследующей формуле изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ изготовления коррозионно-стойкого многослойного покрытия или плакировки, содержащий:

а) приведение в контакт по меньшей мере части подложки или сердечника с электролитом, содержащим ионы двух или более металлов;

б) электроосаждение ряда чередующихся нанослоев, которые периодически изменяются в электроосажденных продуктах или микроструктурах электроосажденных продуктов на подложке или сердечнике, путем подачи электрического тока и изменения во времени одного или более из амплитуды электрического тока, температуры электролита, концентрации добавок электролита или перемешивания электролита;

при этом ряд чередующихся нанослоев содержит множество первых слоев, имеющих первую реакционную способность, и множество вторых слоев, имеющих вторую реакционную способность, причем каждый первый слой из множества первых слоев находится в контакте по меньшей мере с одним вторым слоем из множества вторых слоев;

при этом каждый из нанослоев независимо имеет толщину в пределах от 5 до 400 нм;

указанные нанослои являются менее благородными, чем подложка или сердечник;

ряд чередующихся нанослоев содержит больше, чем 100 нанослоев;

причем коррозионно-стойкое многослойное покрытие или плакировка имеет толщину в пределах от 5 до 50 мкм;

при этом указанное множество первых слоев содержит первый сплав, содержащий первый металл в первой концентрации и второй металл, и множество вторых слоев содержит второй сплав, содержащий первый металл во второй концентрации и второй металл;

причем первый металл выбран из группы, состоящей из Co, Fe, Ni, и Zn.

2. Способ по п.1, в котором множество первых слоев и множество вторых слоев независимо содержат Zn, Fe или их комбинацию.

3. Способ по п.1 или 2, в котором электролит содержит ионы одного или более дополнительных металлов, выбранных из группы, состоящей из ионов Cu, Au, Ag, Pd, Sn, Mn, Pb, Al, Ti, Mg, и Cr.

4. Способ по любому из пп.1-3, в котором по меньшей мере один из нанослоев имеет толщину от 5 до 300 нм.

5. Способ по любому из пп.1-3, в котором по меньшей мере часть нанослоев независимо дополнительно содержит один или более из Al₂O₃, SiO₂, TiN, BN, Fe₂O₃, MgO, TiO₂, SiC, ZrC, CrC, алмаза или их комбинации.

6. Способ по любому из пп.1-5, в котором ряд чередующихся нанослоев содержит дополнительно третий слой.

7. Коррозионно-стойкое покрытие, содержащее

ряд чередующихся нанослоев, которые периодически изменяются в электроосажденных продуктах или микроструктурах электроосажденных продуктов на поверхности подложки, причем каждый слой из ряда чередующихся нанослоев имеет толщину в пределах от 5 до 400 нм, ряд чередующихся нанослоев содержит больше, чем 100 нанослоев, при этом последовательность слоев содержит

множество первых слоев из первого сплава, который менее благороден, чем подложка, первый сплав содержит первый металл в первой концентрации и второй металл, причем первый металл выбран из группы, состоящей из Co, Fe, Ni, и Zn; и

множество вторых слоев из второго сплава, который менее благороден, чем первый сплав, и менее благороден, чем подложка, второй сплав содержит первый металл во второй концентрации и второй металл;

при этом покрытие имеет толщину, находящуюся в пределах от 5 до 50 мкм.

8. Коррозионно-стойкое покрытие по п.7, в котором покрытие не демонстрирует никаких следов красной ржавчины после 300 ч воздействия в коррозионной среде в соответствии с ASTM B117.

9. Коррозионно-стойкое покрытие по п.7 или 8, в котором первый сплав и второй сплав независимо дополнительно содержат Cu, Au, Ag, Pd, Sn, Mn, Pb, Al, Ti, Mg, Cr или их комбинацию.

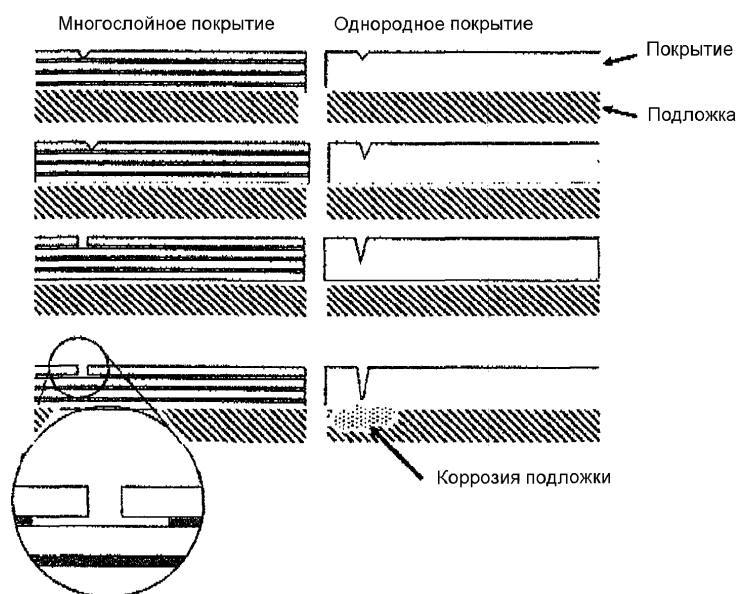
10. Коррозионно-стойкое покрытие по любому из пп.7-9, в котором один из множества первых слоев или один из множества вторых слоев независимо дополнительно содержит Al_2O_3 , SiO_2 , TiN, BoN , Fe_2O_3 , MgO, SiC, ZrC, CrC, частице алмаза или TiO_2 .

11. Коррозионно-стойкое покрытие по любому из пп.7-10, дополнительно содержащее диффузный интерфейс между каждым слоем из ряда чередующихся нанослоев.

12. Коррозионно-стойкое покрытие по любому из пп.7-10, в котором каждый слой из ряда чередующихся нанослоев является дискретным.

13. Коррозионно-стойкое покрытие по любому из пп.7-12, в котором ряд чередующихся нанослоев дополнительно содержит третий слой.

14. Коррозионно-стойкое покрытие по любому из пп.7-13, в котором указанное покрытие устойчиво к коррозии, обусловленной окислением, восстановлением, напряжением, растворением, кислотой, основанием, сульфированием или их комбинацией.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

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