

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **041805**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.12.05

(21) Номер заявки
201790645

(22) Дата подачи заявки
2015.09.18

(51) Int. Cl. **C25D 5/02** (2006.01)
C25D 5/08 (2006.01)
C25D 5/14 (2006.01)

(54) **СПОСОБ ФОРМИРОВАНИЯ МНОГОСЛОЙНОГО ПОКРЫТИЯ ИЛИ ОБОЛОЧКИ НА ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩЕЙ ПОДЛОЖКИ ИЛИ МАТРИЦЫ ПОСРЕДСТВОМ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ**

(31) **62/052,437**

(32) **2014.09.18**

(33) **US**

(43) **2017.08.31**

(86) **PCT/US2015/050910**

(87) **WO 2016/044708 2016.03.24**

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

(72) Изобретатель:
Склар Гленн (US)

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

(56) **US-A-4461680**
US-B2-8152985
US-A-4975337

(57) Раскрыты электролитически осажденные нанослоистые материалы, имеющие слои высокой твердости, состоящие из никеля и/или хрома, а также способы их изготовления. Однородный или практически однородный внешний вид, химическая стойкость и высокая твердость вариантов реализации описанных здесь нанослоистых NiCr материалов делают их пригодными для применения по различным назначениям, в том числе в качестве устойчивых к износу (истиранию) барьерных покрытий или оболочек для декоративного использования, а также в жестких физических, конструктивных и химических средах.

041805

B1

041805

B1

Включение посредством ссылки

По данной заявке испрашивается приоритет предварительной заявки на патент США №62/052437, поданной 18 сентября 2014 г., которая включена в данный документ посредством ссылки в полном объеме. Кроме того, описания предварительной заявки на патент США №61/802112, поданной 15 марта 2013 г., и международной заявки PCT/US2014/030381, поданной 17 марта 2014 г., специально включены в настоящий документ посредством ссылки в полном объеме.

Уровень техники

Электроосаждение признано недорогим способом формирования плотного покрытия или оболочки на различных проводящих материалах, включая металлы, сплавы, проводящие полимеры и т.п. Электроосаждение также успешно используют в различных технических областях применения для осаждения наноламинированных покрытий или оболочек на непроводящем материале, например, на непроводящих полимерах посредством введения соответствующих материалов в непроводящий полимер, чтобы сделать его достаточно проводящим, или посредством обработки поверхности, чтобы сделать ее проводящей, например, посредством химического осаждения никеля, меди, серебра, кадмия и т.д.

Электроосаждение было также продемонстрировано как эффективный метод изготовления ламинированных и наноламинированных покрытий, оболочек, материалов и изделий, в которых отдельные напластованные слои могут различаться по составу металла, керамики, металлоорганики и/или особенностям микроструктуры. Ламинированные покрытия или оболочки и материалы и, в частности, наноламинированные металлы представляют интерес для различных целей, в том числе в областях применения структурной, термической и коррозионной стойкости, благодаря их уникальным свойствам вязкости разрушения, сопротивления усталости, термической стабильности, износостойкости, стойкости к истиранию и химическим свойствам.

Сущность изобретения

Настоящее раскрытие направлено, в частности, на производство NiCr наноламинированных материалов, обладающих высокой твердостью. Указанные материалы имеют множество применений, включая, но не ограничиваясь ими, создание защищающих нижележащую подложку покрытий или оболочек, которые могут также увеличивать ее прочность. В одном варианте реализации изобретения твердые NiCr покрытия или оболочки и материалы являются устойчивыми к износу/истиранию и находят применение в качестве износостойких покрытий или оболочек в трибологических областях применения. В другом варианте реализации изобретения твердые NiCr покрытия или оболочки предотвращают повреждение нижележащих подложек. В случае, когда NiCr материалы применяются в качестве покрытия или оболочки, являясь более благородными, чем нижележащий материал, на который их помещают, они могут функционировать как устойчивое к коррозии барьерное покрытие или оболочка.

Описание изобретения

1.1. Обзор.

Настоящее раскрытие относится к способам производства слоистых материалов и к покрытиям или оболочкам, содержащим слои, каждый из которых содержит никель или никель и хром. Указанные материалы, которые изготавливаются посредством электроосаждения, имеют твердость по Виккерсу более чем около 750, без добавления других элементов или термообработок.

Некоторые варианты реализации изобретения относятся к способу электроосаждения для формирования многослойного никель- и хромсодержащего покрытия или оболочки на подложке или матрице, включающему:

- (a) обеспечение раствора электролита, содержащего соль никеля и/или соль хрома;
- (b) обеспечение электропроводящей подложки или матрицы для электроосаждения;
- (c) приведение по меньшей мере части поверхности подложки или матрицы в контакт с раствором электролита;
- (d) пропускание через подложку или матрицу тока электролитического осаждения затравочного слоя для осаждения никель- и хромсодержащего затравочного слоя на подложке или матрице, причем затравочный слой содержит более чем около 90% никеля по массе;
- (e) пропускание через подложку или матрицу первого электрического тока для осаждения первого слоя никель-хромового сплава, содержащего от около 5 до около 35% хрома по массе;
- (f) пропускание через подложку или матрицу второго электрического тока для осаждения никель- и хромсодержащего второго слоя, содержащего более чем около 90% никеля по массе; и
- (g) повторение стадий (e) и (f) четыре или более раз, с получением тем самым многослойного покрытия или оболочки, имеющих затравочный слой и чередующиеся первые слои и вторые слои, на поверхности подложки или матрицы.

Данный способ может дополнительно включать стадию отделения указанной подложки или матрицы от покрытия или оболочки, причем покрытие или оболочка образует изделие, состоящее из слоистого материала.

Высокотвердое покрытие или оболочка, изготовленные этим способом, как правило, имеют чередующиеся первые и вторые слои. В некоторых вариантах реализации изобретения каждый из первых слоев имеет толщину от около 125 нм до около 175 нм и содержит от около 5% до около 35% хрома по

массе, а остальное, как правило, содержит никель, и каждый из вторых слоев имеет толщину от около 25 нм до около 75 нм и содержит более чем около 90% никеля по массе, а остальное, как правило, содержит хром. В других вариантах реализации изобретения процентные содержания хрома и процентные содержания никеля в первых и вторых слоях могут изменяться за пределами вышеуказанных диапазонов, причем каждый из первых и вторых слоев может быть толще или тоньше, чем вышеуказанные толщины первых и вторых слоев.

1.2. Определения.

Термины "слоистый" или "ламинированный", используемые в контексте настоящего изобретения, относятся к материалам, содержащим последовательность слоев, включая наноламинированные материалы.

Термины "нанослоистый" или "наноламинированный", используемые в контексте настоящего изобретения, относятся к материалам, содержащим последовательность слоев менее чем в 1 мкм.

Все составы, приведенные в виде процентных содержаний, приводятся как проценты по массе, если не указано иное.

1.3. Нанослоистые NiCr покрытия и оболочки.

1.3.1. Нанослоистые NiCr материалы и покрытия или оболочки и способы их изготовления.

Электроосаждение было продемонстрировано как эффективный метод изготовления наноламинированных металлических материалов и покрытий или оболочек, в которых отдельные напластованные слои могут различаться по составу или структуре металлических компонентов. К тому же, электроосаждение обеспечивает возможность введения других компонентов, таких как, например, керамические частицы и металлоорганические компоненты.

Многослоистые материалы, имеющие слои с разными составами, могут быть получены посредством перемещения матрицы или подложки из одной ванны в другую и электроосаждения слоя конечного материала. Каждая ванна соответствует различной комбинации параметров, которые могут поддерживаться постоянными или изменяться систематическим образом. Соответственно, ламинированные материалы могут быть изготовлены посредством попеременного нанесения гальванического покрытия на подложку или матрицу в двух или более электролитических ваннах с различным составом электролита и/или при отличающихся условиях электролитического осаждения (например, плотности тока и контроля массопереноса). В альтернативном варианте ламинированные материалы могут быть изготовлены с использованием одной электролитической ванны посредством изменения параметров электроосаждения, например, прилагаемого напряжения, плотности тока, скорости перемешивания, скорости перемещения подложки или матрицы (например, вращения) и/или температуры. Путем изменения тех и/или иных параметров ламинированные материалы, имеющие слои с различным содержанием металла, могут быть изготовлены в одной ванне.

Варианты реализации настоящего изобретения предлагают способы формирования многослойного никель- и хромсодержащего покрытия или оболочки на подложке или матрице посредством электроосаждения, включающие:

- (a) обеспечение раствора электролита, содержащего соль никеля и/или соль хрома;
- (b) обеспечение электропроводящей подложки или матрицы для электроосаждения;
- (c) приведение по меньшей мере части поверхности подложки или матрицы в контакт с раствором электролита;
- (d) пропускание через подложку или матрицу тока электролитического осаждения затравочного слоя для осаждения никель- и хромсодержащего затравочного слоя на подложке или матрице, причем затравочный слой содержит более чем около 90% никеля по массе;
- (e) пропускание через подложку или матрицу первого электрического тока для осаждения первого слоя никель-хромового сплава, содержащего от около 5 до около 35% хрома по массе;
- (f) пропускание через подложку или матрицу второго электрического тока для осаждения никель- и хромсодержащего второго слоя, содержащего более чем около 90% никеля по массе; и
- (g) повторение стадий (e) и (f) четыре или более раз, с получением тем самым многослойного покрытия или оболочки, имеющих затравочный слой и чередующиеся первые слои и вторые слои, на поверхности подложки или матрицы.

Варианты реализации предложенных здесь способов могут дополнительно включать стадию отделения подложки или матрицы от покрытия или оболочки.

Варианты реализации способа могут дополнительно включать перед пропусканием указанного первого электрического тока стадию динамического управления в катодном диффузионном слое концентрацией и составом ионов хрома посредством пропускания тока электролитического осаждения затравочного слоя через подложку; и осаждения первого слоя никель-хромового сплава, имеющего шероховатость поверхности (среднеарифметическую шероховатость или Ra) менее чем 0,1 мкм (например, менее чем 0,09, 0,08, 0,07 или 0,05 мкм) и содержащего от около 5% до около 35% хрома по массе (например, от около 5% до около 10%, от около 10% до около 20%, от около 10% до около 25% или от около 20% до около 35%).

В случае, когда применяют отдельные ванны для осаждения первых и вторых слоев, стадия (f)

включает приведение по меньшей мере части подложки или матрицы, имеющей первый осажденный на ней слой, в контакт со вторым из указанных одного или более растворов электролита (ванн) перед пропуском второго электрического тока через подложку для осаждения на поверхности второго слоя, содержащего никель-хромовый сплав.

В случае, когда электроосажденный материал является желательным как "изделие, изготовленное методом гальванопластики" или как материал, отделенный от подложки или матрицы, данный может способ дополнительно включать стадию отделения подложки или матрицы от электроосажденного покрытия или оболочки. В случае, когда должна применяться стадия отделения электроосажденного материала от подложки или матрицы, можно применять использование электродов (матрицы), например, титановых электродов (матрицы), не образующих крепких связей с покрытием или оболочкой.

В тех вариантах реализации изобретения, где используют одну ванну для осаждения первых и вторых слоев, обеспечение одного или более растворов электролита включает обеспечение единственного раствора электролита, содержащего соль никеля и соль хрома. Стадия пропуска электрического тока через подложку или матрицу включает попеременную пульсацию указанного электрического тока в течение заранее заданной продолжительности между плотностью указанного первого электрического тока и плотностью указанного второго электрического тока, причем плотность первого электрического тока эффективна для электроосаждения первого состава, содержащего сплав никеля и хрома, а плотность второго электрического тока эффективна для электроосаждения второго состава, содержащего никель, или состава (например, сплава), содержащего никель и хром. Этот процесс повторяют для получения многослойного сплава, имеющего чередующиеся первые и вторые слои, по меньшей мере на части поверхности подложки или матрицы.

Независимо от того, получают ли ламинированный материал посредством электроосаждения в более чем одной ванне (например, попеременного электролитического осаждения в двух разных ваннах) или в одной единственной ванне, используемые электролиты могут быть водными или неводными. В случае, когда применяют водные ванны, можно извлечь пользу от добавления одного или более, двух или более или трех или более комплексобразователей, что может быть особенно полезно при образовании комплекса хрома с валентностью +3. В число комплексобразователей, которые можно применять в водных ваннах, входит один или более из: лимонной кислоты, этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), триэтанолamina (ТЭА), этилендиамина (Еп), муравьиной кислоты, уксусной кислоты, гидроксидуксусной кислоты, малоновой кислоты или соли щелочного металла или аммониевой соли любого из них. В некоторых вариантах реализации изобретения электролит, используемый для электролитического осаждения, содержит соль Cr^{+3} (например, гальваническая ванна с трехвалентным хромом). В других вариантах реализации изобретения электролит, используемый для электролитического осаждения, содержит Cr^{+3} и один или более из комплексобразователей, выбранных из лимонной кислоты, муравьиной кислоты, уксусной кислоты, гидроксидуксусной кислоты, малоновой кислоты или соли щелочного металла или аммониевой соли любого из них. В других вариантах реализации изобретения электролит, используемый для электролитического осаждения, содержит Cr^{+3} и один или более из аминсодержащих комплексобразователей, выбранных из ЭДТА, ТЭА, Еп, или соли любого из них.

Температура, при которой проводят процесс электроосаждения, может изменять состав электролитического покрытия. В случае, когда применяется(ются) водный(ые) электролит(ы), процесс электроосаждения, как правило, будет поддерживаться в диапазоне от около 18°C до около 45°C (например, от 18°C до около 35°C) для нанесения как первых, так и вторых слоев.

Потенциостатический и гальваностатический контроль электроосаждения первых и вторых слоев возможен независимо от того, наносятся ли эти слои в разных электролитических ваннах или в одной ванне. В некоторых вариантах реализации изобретения применяется одна электролитическая ванна, и первый электрический ток составляет в диапазоне от около 100 до около 300 mA/cm^2 для осаждения первых слоев, а второй электрический ток составляет в диапазоне от около 20 до около 60 mA/cm^2 для осаждения вторых слоев. В таких вариантах реализации изобретения первый электрический ток подают к подложке или матрице в течение от около 50 мс до около 500 мс, а второй электрический ток подают к подложке или матрице в течение от около 50 мс до около 500 мс. В других вариантах реализации изобретения, в которых электроосаждают чередующиеся Ni- и/или Ni/Cr-содержащие слои, при электроосаждении могут использоваться периоды электролитического осаждения с постоянным током, за которыми следуют периоды электролитического осаждения с пульсирующим током. В вариантах реализации изобретения электролитическое осаждение слоя практически чистого никеля может проводиться посредством электролитического осаждения с постоянным током или с пульсирующим током.

В таких вариантах реализации изобретения первый электрический ток подают к подложке или матрице в виде импульса длительностью в диапазоне от около 50 мс до около 500 мс при плотности тока от около 100 до около 300 mA/cm^2 , а второй электрический ток подают к подложке или матрице в виде импульса длительностью в диапазоне от около 50 мс до около 500 мс при плотности тока от около 20 до около 60 mA/cm^2 . В таких вариантах реализации изобретения полученное покрытие или оболочка имеет слои по существу чистого никеля, чередующиеся со слоями никеля и хрома.

Перед нанесением первых и вторых слоев на подложку или матрицу наносят затравочный слой, со-

державший более чем около 90% никеля по массе (например, от около 90,00 вплоть до около 100, от около 90 до около 92, от около 92 до около 95, от около 94 до около 98, от около 95 вплоть до около 100, от около 96 до около 100, от около 97,00 до около 99,99, от около 98,00 до около 99,99, от около 99,00 до около 99,99). В случае, когда также наносят подслоя, этот подслоя наносят перед нанесением затравочного слоя.

Для того, чтобы обеспечить достаточное связывание NiCr-ых покрытий или оболочек с подложками, необходимо подготовить подложку к электроосаждению (например, поверхность должна быть чистой и электрохимически активной, а шероховатость должна ограничиваться соответствующим диапазоном). К тому же, в зависимости от подложки, возможно желательным является применение подслоя, особенно в случае, когда подложка является полимером или пластиком, который был предварительно сделан проводящим посредством осаждения методом химического восстановления или посредством химического превращения его поверхности, выполняемого перед химическим или электролитическим осаждением, как в случае с цинкатной обработкой алюминия. В случае, когда наносят подслоя, для него может быть выбран любой из ряда металлов, включая, но не ограничиваясь ими, медь, никель, цинк, кадмий, платина и т.д. В некоторых вариантах реализации изобретения подслоем является никель или сплав никеля толщиной от около 100 нм до около 1000 нм или от около 250 нм до около 2500 нм. В других вариантах реализации изобретения в случае, когда подложка является непроводящим полимерным материалом, сделанным проводящим посредством осаждения металла методом химического восстановления, металлический состав, осажденный методом химического восстановления, может действовать в качестве подслоя.

Твердые нанослоистые материалы, например, покрытия и оболочки, изготовленные посредством описанных выше способов, как правило, будут содержать чередующиеся первые и вторые слои в дополнение к затравочному слою и любому подслою, нанесенному на подложку. Каждый из первых слоев имеет толщину, независимо выбранную из следующих диапазонов: от около 25 нм до около 75 нм, от около 25 нм до около 50 нм, от около 35 нм до около 65 нм, от около 40 нм до около 60 нм, или от около 50 нм до около 75 нм. Каждый из вторых слоев имеет толщину, независимо выбранную из следующих диапазонов: от около 75 нм до около 225 нм, от около 100 до около 200 нм, от около 125 нм до около 175 нм, от около 125 нм до около 150 нм, от около 135 нм до около 165 нм, от около 140 нм до около 160 нм или от около 150 нм до около 175 нм.

Первые слои могут, как правило, содержать массовую долю хрома, выбранную из одного из следующих диапазонов: от около 7 до около 32%, от около 10 до около 30%, от около 12 до около 28%, от около 10 до около 32%, от около 10 до около 18%, от около 10 до около 16%, от около 9 до около 17%, от около 9 до около 19%, от около 20 до около 32%, от около 10 до около 20%, от около 15 до около 30%, от около 16 до около 25% и от около 18 до около 27%. Остальная часть первых слоев может быть никелем или может содержать никель и один или более, два или более, три или более, или четыре или более дополнительных элемента, выбранных независимо для каждого второго слоя, например, из таких элементов, как С, Со, Сг, Fe, In, Mn, Мо, Р, Nb, Ni и W. В некоторых вариантах реализации изобретения остальные части первых слоев, каждая независимо от другой, содержат никель и один или более, два или более, или три или более элемента, выбранных независимо для каждого слоя из С, Со, Сг, Cu, Мо, Р, Fe, Ti и W (например, С, Со, Сг, Cu, Мо, Р, Fe и W, или, альтернативно, Со, Сг, Cu, Мо, Fe и W).

Вторые слои могут, как правило, содержать массовую долю никеля в одном из следующих диапазонов: от около 90,00 вплоть до около 100%, от около 90 до около 92%, от около 92 до около 95%, от около 94 до около 98%, от около 96 вплоть до около 100%, от около 97,00 до около 99,99%, от около 98,00 до около 99,99% и от около 99,00 до около 99,99%. Остальная часть вторых слоев может быть хромом или может состоять из одного или более, двух или более, трех или более, или четырех или более дополнительных элементов, выбранных независимо для каждого второго слоя, например, из таких элементов, как С, Со, Сг, Cu, Fe, In, Mn, Nb, Sn, W, Мо и/или Р. В некоторых вариантах реализации изобретения остальные части вторых слоев, каждая независимо от другой, содержат хром и один или более дополнительных элементов, выбранных независимо для каждого слоя, например, из таких элементов, как С, Со, Cu, Fe, Ni, W, Мо и/или Р. В описанных здесь вариантах реализации любой такой дополнительный элемент, который будет рассматриваться как присутствующий, должен присутствовать в электроосажденном материале в ненулевом количестве, т.е., не менее чем в количестве, выбранном из следующих количеств: 0,005%, 0,01%, 0,05% или 0,1% по массе.

Ламинированные или наноламинированные материалы, включая покрытия и оболочки, изготовленные по настоящему описанию, содержат два или более, три или более, четыре или более, шесть или более, восемь или более, десять или более, двадцать или более, сорок или более, пятьдесят или более, 100 или более, 200 или более, 500 или более или 1000 или более чередующихся первых и вторых слоев. В таких вариантах реализации первые и вторые слои считают парами первых и вторых слоев. Соответственно, два слоя, каждый из которых имеет первый слой и второй слой, состоят в общей сложности из четырех ламинированных слоев (т.е. каждый слой считают отдельно).

В дополнение к способам изготовления твердых NiCr материалов, настоящее раскрытие относится к твердым NiCr материалам, включая твердые NiCr покрытия или оболочки и изготовленные методом

гальванопластики NiCr изделия, полученные описанными выше способами.

1.3.2. Характеристики и области применения нанослоистых NiCr покрытий или оболочек.

1.3.2.1. Характеристики поверхности.

Варианты реализации описанных здесь твердых NiCr материалов обладают рядом характеристик, которые делают их полезными как для промышленных, так и для декоративных целей. Нанесенные покрытия или оболочки являются самовыравнивающимися и, в зависимости от точного состава наружного слоя, могут отражать видимый свет. Следовательно, твердые NiCr материалы могут служить в качестве замены хромированных покрытий в различных областях применения, где желательны отражающие металлические поверхности. Такие области применения включают, но не ограничиваются ими: зеркала, автомобильные детали, например, бамперы или крылья, декоративные покрытия и т.п.

В некоторых вариантах реализации ламинированные NiCr покрытия или оболочки, описанные здесь, имеют шероховатость поверхности (среднеарифметическую шероховатость или Ra) менее чем 0,1 микрометра (например, 0,09, 0,08, 0,07 или 0,05 мкм).

1.3.2.2. Твердость.

Благодаря использованию наноламинирования можно повысить твердость NiCr сплавов выше твердости, наблюдаемой для гомогенных электроосажденных NiCr составов (сплавов), которые не подвергались термообработке и имеют те же толщину и средний состав, что и у твердого NiCr нанослоистого материала. Варианты реализации ламинированных NiCr материалов, описанные здесь, имеют измеренное по стандарту ASTM E384-11e1 число твердости по Виккерсу (микротвердость) в диапазоне, выбранном из: 550-750, 550-600, 600-650, 650-700, 700-750, 750-1000, 1000-1100, 1100-1200 или 1200 или более; или, альтернативно, число твердости более чем 750, 800, 850, 900, 950, 1000, 1050, 1100, 1150, 1200, или более, без термообработки. Применение термообработок в присутствии других элементов, таких как В, Р или С, в первых и вторых слоях может увеличить твердость покрытия или оболочки.

В других вариантах реализации описанные здесь NiCr материалы содержат чередующиеся первые и вторые слои, состоящие по существу из никеля или никель-хромового сплава. Измеренная по ASTM E384-11e1 микротвердость по Виккерсу таких материалов составляет 550-750, 550-600, 600-650, 650-700, 700-750, 750-800, 800-850, 850-900, 900-1000, 1000-1100, 1100-1200 или 1200 или более без термообработки.

В некоторых вариантах реализации описанные здесь NiCr материалы состоят из чередующихся первых и вторых слоев, состоящих из никеля или никель-хромового сплава. Такие материалы имеют измеренную по ASTM E384-11e1 микротвердость по Виккерсу в диапазоне, выбранном из 550-750, 550-600, 600-650, 650-700, 700-750, 750-800, 800-850, 850-900, 900-1000 или 1000-1100 без термообработки.

1.3.2.3. Устойчивость к истиранию.

Благодаря своей высокой твердости, описанные здесь варианты реализации ламинированных NiCr материалов являются полезными в качестве средства обеспечения устойчивости к истиранию, особенно, когда они используются в качестве покрытий или оболочек. При испытании на абразиметре Табера, оборудованном колесами CS-10 и с нагрузкой в 250 г, работающем при комнатной температуре с одинаковой скоростью для двух образцов (например, 95 об/мин), описанные здесь варианты реализации нанослоистых NiCr покрытий или оболочек, не подвергавшихся термообработке, показывают на 5%, 10%, 20%, 30% или 40% меньшие потери массы, чем гомогенные электроосажденные NiCr составы (сплавы), не подвергавшиеся термообработке и имеющие те же толщину и средний состав, что и у твердого NiCr нанослоистого материала. В других вариантах реализации изобретения ламинированные NiCr составы показывают более высокую устойчивость к истиранию при испытании по ASTM D4060, чем их гомогенный аналог (например, гомогенный электроосажденный аналог, имеющий средний состав ламинированной NiCr композиции).

1.3.2.4. Защита от коррозии.

Поведение органических, керамических, металлических и металлсодержащих покрытий или оболочек в коррозионных средах зависит, главным образом, от их химического состава, микроструктуры, адгезии, толщины и гальванического взаимодействия с подложкой, на которую они нанесены.

Как правило, NiCr действует как барьерное покрытие или оболочка, будучи более электроотрицательным (более благородным), чем подложки, на которые он будет наноситься, например, подложки на основе железа. По сути, NiCr покрытия или оболочки действуют за счет формирования барьера для кислорода и других агентов (например, воды, кислоты, основания, солей и/или H₂S), способных привести к коррозионному повреждению, в том числе окислительной коррозии. В случае, когда барьерное покрытие или барьерная оболочка, которое(ая) является более благородным(ой), чем нижележащая подложка, повреждается или оцарапывается, или если степень покрытия неполная, такие покрытия или оболочки не будут работать и могут ускорить развитие коррозии подложки на границе раздела подложка-покрытие или подложка-оболочка, что приводит к избирательному агрессивному воздействию на подложку. Следовательно, варианты реализации покрытий или оболочек, изготавливаемые из описанных здесь твердых NiCr покрытий или оболочек, дают преимущества перед более мягкими NiCr нанослоистыми покрытиями или оболочками, поскольку они с меньшей вероятностью позволят царапине достичь поверхности подверженной коррозии подложки. Другим преимуществом, обеспечиваемым некоторыми вариантами

реализации описанных здесь твердых NiCr слоистых покрытий или оболочек, является их полностью плотная структура, не имеющая каких-либо значительных пор или микротрещин, проходящих от поверхности покрытия или оболочки до подложки. В некоторых вариантах реализации изобретения во избежание образования микротрещин первым слоем может быть богатый никелем пластичный слой, который препятствует образованию непрерывных трещин от поверхности покрытия или оболочки к подложке. В тех случаях, когда в высокохромовых слоях встречаются микротрещины, они могут быть небольшими и плотно расположенными. Отсутствие пор и непрерывных микротрещин более эффективно препятствует тому, чтобы коррозионно-активные агенты достигали нижележащей подложки, и делает описанные здесь слоистые NiCr покрытия или оболочки более эффективными в качестве барьерных покрытий или оболочек в отношении окислительного повреждения подложки, чем электроосажденный хром эквивалентной толщины.

2.0. Некоторые варианты реализации изобретения.

1. Способ формирования многослойного покрытия или оболочки на поверхности подложки или матрицы посредством электроосаждения, включающий:

- (a) обеспечение раствора электролита, содержащего соль никеля и/или соль хрома;
- (b) обеспечение электропроводящей подложки или матрицы для электроосаждения;
- (c) приведение по меньшей мере части поверхности подложки или матрицы в контакт с раствором электролита;
- (d) пропускание через подложку или матрицу тока электролитического осаждения затравочного слоя для осаждения никель- и хромсодержащего затравочного слоя на подложке или матрице, причем затравочный слой содержит более чем около 90% никеля по массе;
- (e) пропускание через подложку или матрицу первого электрического тока для осаждения первого слоя никель-хромового сплава, содержащего от около 5 до около 35% хрома по массе;
- (f) пропускание через подложку или матрицу второго электрического тока для осаждения никель- и хромсодержащего второго слоя, содержащего более чем около 90% никеля по массе;
- (g) повторение стадий (e) и (f) четыре или более раз, с получением тем самым многослойных покрытия или оболочки, имеющих затравочный слой и чередующиеся первые слои и вторые слои, на поверхности подложки или матрицы; и
- (h) необязательно, отделение подложки или матрицы от покрытия или оболочки.

2. Способ по варианту 1, в котором ток электролитического осаждения затравочного слоя имеет плотность, выбранную из группы, состоящей из от около 20 до около 60 мА/см², от около 20 до около 50 мА/см², от около 30 до около 60 мА/см², от около 30 до около 50 мА/см², от около 25 до около 55 мА/см², от около 20 до около 45 мА/см², от около 20 до около 35 мА/см², от около 30 до около 45 мА/см², от около 30 до около 40 мА/см² и от около 40 до около 50 мА/см².

3. Способ по варианту 1 или варианту 2, в котором ток электролитического осаждения затравочного слоя имеет плотность, выбранную из группы, состоящей из около 20 мА/см², около 25 мА/см², около 30 мА/см², около 35 мА/см², около 40 мА/см², около 45 мА/см², около 50 мА/см², около 55 мА/см² и около 60 мА/см².

4. Способ по любому предшествующему варианту, в котором ток электролитического осаждения затравочного слоя подают к подложке или матрице в течение периода времени, выбранного из группы, состоящей из от около 1 мин до около 10 мин, от около 1 мин до около 5 мин, от около 3 мин до около 8 мин, от около 5 мин до около 10 мин, от около 2 мин до около 6 мин, от около 4 мин до около 8 мин и от около 6 мин до около 10 мин.

5. Способ по любому предшествующему варианту, в котором затравочный слой содержит никель с массовой долей (мас.% Ni) в диапазоне, выбранном из группы, состоящей из от около 90,00 вплоть до около 100, от около 90 до около 92, от около 92 до около 95, от около 94 до около 98, от около 95 вплоть до около 100, от около 96 до около 100, от около 97,00 до около 99,99, от около 98,00 до около 99,99 и от около 99,00 до около 99,99.

6. Способ по любому предшествующему варианту, в котором первый электрический ток имеет плотность в диапазоне, выбранном из группы, состоящей из от около 100 до около 300 мА/см², от около 100 до около 200 мА/см², от около 200 до около 300 мА/см², от около 150 до около 250 мА/см², от около 150 до около 290 мА/см² и от около 160 до около 280 мА/см².

7. Способ по любому предшествующему варианту, в котором первый электрический ток имеет плотность, выбранную из группы, состоящей из около 160 мА/см², около 180 мА/см², около 200 мА/см², около 220 мА/см², около 240 мА/см² и около 260 мА/см².

8. Способ по любому предшествующему варианту, в котором первый ток подают в течение периода времени, выбранного из группы, состоящей из от около 50 мс до около 500 мс, от около 50 мс до около 100 мс, от около 100 мс до около 200 мс, от около 200 мс до около 300 мс, от около 200 мс до около 400 мс, от около 300 мс до около 400 мс, от около 400 мс до около 500 мс и от около 100 мс до около 400 мс.

9. Способ по любому предшествующему варианту, в котором второй электрический ток имеет плотность в диапазоне, выбранном из группы, состоящей из от около 20 до около 60 мА/см², от около 20 до около 50 мА/см², от около 30 до около 60 мА/см², от около 30 до около 50 мА/см², от около 25 до око-

ло 55 мА/см², от около 20 до около 45 мА/см², от около 20 до около 35 мА/см², от около 30 до около 45 мА/см², от около 30 до около 40 мА/см² и от около 40 до около 50 мА/см².

10. Способ по любому предшествующему варианту, в котором второй электрический ток имеет плотность, выбранную из группы, состоящей из около 20 мА/см², около 25 мА/см², около 30 мА/см², около 35 мА/см², около 40 мА/см², около 45 мА/см², около 50 мА/см², около 55 мА/см² и около 60 мА/см².

11. Способ по любому предшествующему варианту, в котором второй электрический ток подают в течение периода времени, выбранного из группы, состоящей из от около 50 мс до около 500 мс, от около 50 мс до около 100 мс, от около 100 мс до около 200 мс, от около 200 мс до около 300 мс, от около 200 мс до около 400 мс, от около 300 мс до около 400 мс, от около 400 мс до около 500 мс и от около 100 мс до около 400 мс.

12. Способ по любому предшествующему варианту, в котором стадии (е) и (f) повторяют более чем 10, 20, 50, 100, 200, 400, 500, 1000, 2000, 5000, 7500 или 10000 раз.

13. Способ по любому предшествующему варианту, в котором стадии (е) и (f) повторяют от около 4 до 10000 раз, от около 5 до 5000 раз, от около 5 до 2500 раз и от около 5 до 2000 раз.

14. Способ по любому предшествующему варианту, в котором один, два, три, четыре или более из первых слоев содержат хром с массовой долей (мас.% Cr) в диапазоне, выбранном из группы, состоящей из от около 7 до около 32, от около 10 до около 30, от около 12 до около 28, от около 10 до около 32, от около 10 до около 18, от около 10 до около 16, от около 9 до около 17, от около 9 до около 19, от около 20 до около 32, от около 10 до около 20, от около 15 до около 30, от около 16 до около 25 и от около 18 до около 27.

15. Способ по любому предшествующему варианту, в котором каждый из первых слоев содержит хром с массовой долей (мас.% Cr) в диапазоне, выбранном из группы, состоящей из от около 5 до около 35, от около 10 до около 30, от около 12 до около 28, от около 10 до около 32, от около 10 до около 18, от около 10 до около 16, от около 9 до около 17, от около 9 до около 19, от около 20 до около 32, от около 10 до около 20, от около 15 до около 30, от около 16 до около 25 и от около 18 до около 27.

16. Способ по любому предшествующему варианту, в котором один, два, три, четыре или более из вторых слоев содержат никель с массовой долей (мас.% Ni) в диапазоне, выбранном из группы, состоящей из от около 90,00 вплоть до около 100, от около 90 до около 92, от около 92 до около 95, от около 94 до около 98, от около 95 вплоть до около 100, от около 96 вплоть до около 100, от около 97,00 до около 99,99, от около 98,00 до около 99,99 и от около 99,00 до около 99,99.

17. Способ по любому предшествующему варианту, в котором каждый из вторых слоев содержит никель с массовой долей (мас.% Ni) в диапазоне, выбранном из группы, состоящей из от около 90,00 вплоть до около 100, от около 90 до около 92, от около 92 до около 95, от около 94 до около 98, от около 96 вплоть до около 100, от около 97,00 до около 99,99, от около 98,00 до около 99,99 и от около 99,00 до около 99,99.

18. Способ формирования многослойного покрытия или оболочки на поверхности подложки или матрицы посредством электроосаждения, включающий:

(а) обеспечение раствора электролита, содержащего соль никеля и/или соль хрома, из которого могут электролитически осаждаться никель и/или хром;

(b) обеспечение электропроводящей подложки или матрицы для электроосаждения;

(с) приведение по меньшей мере части поверхности подложки или матрицы в контакт с раствором электролита;

(d) пропускание через подложку или матрицу тока электролитического осаждения затравочного слоя с плотностью от около 30 до около 50 мА/см² в течение периода времени от около 1 мин до около 5 мин для осаждения никель- и хромсодержащего затравочного слоя на подложке или матрице, причем затравочный слой содержит более чем около 90% никеля по массе;

(е) пропускание через подложку или матрицу первого электрического тока с плотностью от около 100 до около 300 мА/см² в течение периода времени около 200 мс до около 400 мс для осаждения первого слоя никель-хромового сплава, содержащего от около 5 до около 35% хрома по массе;

(f) пропускание через подложку или матрицу второго электрического тока с плотностью от около 30 до около 50 мА/см² в течение периода времени от около 200 мс до около 400 мс для осаждения никель- и хромсодержащего второго слоя, содержащего более чем около 90% никеля по массе;

(g) повторение стадий (е) и (f) 10 или более раз, с получением тем самым многослойных покрытия или оболочки, имеющих затравочный слой и чередующиеся первые слои и вторые слои, на поверхности подложки или матрицы; и

(h) необязательно, отделение подложки или матрицы от покрытия или оболочки.

19. Способ формирования многослойного покрытия или оболочки на поверхности подложки или матрицы посредством электроосаждения, включающий:

(а) обеспечение раствора электролита, содержащего соль никеля и/или соль хрома, из которого могут электролитически осаждаться никель и/или хром;

(b) обеспечение электропроводящей подложки или матрицы для электроосаждения;

(с) приведение по меньшей мере части поверхности подложки или матрицы в контакт с раствором

электролита;

(d) пропускание через подложку или матрицу тока электролитического осаждения затравочного слоя с плотностью от около 35 до около 45 мА/см² в течение периода времени от около 1 мин до около 3 мин для осаждения никель- и хромсодержащего затравочного слоя на подложке или матрице, причем затравочный слой содержит более чем около 90% никеля по массе;

(e) пропускание через подложку или матрицу первого электрического тока с плотностью от около 150 до около 260 мА/см² в течение периода времени от около 250 мс до около 350 мс для осаждения первого слоя никель-хромового сплава, содержащего от около 5 до около 35% хрома по массе;

(f) пропускание через подложку или матрицу второго электрического тока с плотностью от около 35 до около 45 мА/см² в течение периода времени около 250 мс до около 350 мс для осаждения никель- и хромсодержащего второго слоя, содержащего более чем около 90% никеля по массе;

(g) повторение стадий (e) и (f) 10 или более раз, с получением тем самым многослойных покрытия или оболочки, имеющих затравочный слой и чередующиеся первые слои и вторые слои, на поверхности подложки или матрицы; и

(h) необязательно, отделение подложки или матрицы от покрытия или оболочки.

20. Способ по варианту 18 или 19, в котором один, два, три, четыре или более из первых слоев содержат хром с массовой долей (мас.% Cr) в диапазоне от около 12 до 26.

21. Способ по любому из вариантов 18-20, в котором один, два, три, четыре или более из вторых слоев содержат никель с массовой долей (мас.% Ni) в диапазоне по меньшей мере 95%.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ формирования многослойного покрытия или оболочки на поверхности электропроводящей подложки или матрицы посредством электроосаждения, включающий:

(a) обеспечение раствора электролита, содержащего соль никеля и соль хрома;

(b) обеспечение электропроводящей подложки или матрицы для электроосаждения;

(c) приведение по меньшей мере части поверхности электропроводящей подложки или матрицы в контакт с раствором электролита;

(d) пропускание через электропроводящую подложку или матрицу тока электролитического осаждения затравочного слоя с первой плотностью тока в течение первого периода времени, составляющего в диапазоне от 1 до 10 мин, для осаждения содержащего никель и хром затравочного слоя на электропроводящей подложке или матрице, причем затравочный слой содержит более 90% никеля по массе;

(e) пропускание через электропроводящую подложку или матрицу первого электрического тока со второй плотностью тока в течение второго периода времени, составляющего в диапазоне от 50 до 500 мс, для осаждения содержащего никель и хром первого слоя, содержащего от 5 до 35% хрома по массе;

(f) пропускание через электропроводящую подложку или матрицу второго электрического тока с первой плотностью тока в течение третьего периода времени, составляющего в диапазоне от 50 до 500 мс, для осаждения содержащего никель и хром второго слоя, содержащего более 90% никеля по массе; и

(g) повторение стадий (e) и (f) четыре или более раз с получением тем самым многослойных покрытия или оболочки, содержащих затравочный слой и чередующиеся первые и вторые слои, на поверхности электропроводящей подложки или матрицы.

2. Способ по п.1, в котором первая плотность тока составляет в диапазоне от 20 до 60 мА/см², и причем затравочный слой содержит от более 90,00 до 99,99% никеля по массе.

3. Способ по любому из пп.1-2, в котором вторая плотность тока выбрана из группы, состоящей из 160, 180, 200, 220, 240 и 260 мА/см².

4. Способ по любому из пп.1-2, в котором этапы (e) и (f) повторяют более 50 раз.

5. Способ по любому из пп.1-2, в котором два или более из первых слоев содержат от 7 до 32% хрома по массе.

6. Способ по любому из пп.1-2, в котором каждый из первых слоев содержит от 5 до 35% хрома по массе, и причем каждый из вторых слоев содержит от более 90,00 до 99,99% никеля по массе.

7. Способ формирования многослойного покрытия или оболочки на поверхности электропроводящей подложки или матрицы посредством электроосаждения, включающий:

(a) обеспечение раствора электролита, содержащего соль никеля и соль хрома, из которого могут электролитически осаждаться никель и хром;

(b) обеспечение электропроводящей подложки или матрицы для электроосаждения;

(c) приведение по меньшей мере части поверхности электропроводящей подложки или матрицы в контакт с раствором электролита;

(d) пропускание через электропроводящую подложку или матрицу тока электролитического осаждения затравочного слоя с плотностью от 30 до 50 мА/см² в течение первого периода времени от 1 до 5 мин для осаждения содержащего никель и хром затравочного слоя на электропроводящей подложке или матрице, причем затравочный слой содержит более 90% никеля по массе;

(e) пропускание через электропроводящую подложку или матрицу первого электрического тока с

плотностью от 100 до 300 мА/см² в течение второго периода времени от 200 до 400 мс для осаждения содержащего никель и хром первого слоя, содержащего от 5 до 35% хрома по массе;

(f) пропускание через электропроводящую подложку или матрицу второго электрического тока с плотностью от 30 до 50 мА/см² в течение третьего периода времени от 200 до 400 мс для осаждения содержащего никель и хром второго слоя, содержащего более 90% никеля по массе; и

(g) повторение стадий (e) и (f) 10 или более раз с получением тем самым многослойных покрытия или оболочки, содержащих затравочный слой и чередующиеся первые и вторые слои, на поверхности электропроводящей подложки или матрицы.

8. Способ формирования многослойного покрытия или оболочки на поверхности электропроводящей подложки или матрицы посредством электроосаждения, включающий:

(a) обеспечение раствора электролита, содержащего соль никеля и соль хрома;

(b) обеспечение электропроводящей подложки или матрицы для электроосаждения;

(c) приведение по меньшей мере части поверхности электропроводящей подложки или матрицы в контакт с раствором электролита;

(d) пропускание через электропроводящую подложку или матрицу тока электролитического осаждения затравочного слоя с плотностью от 35 до 45 мА/см² в течение периода времени от 1 до 3 мин для осаждения содержащего никель и хром затравочного слоя на электропроводящей подложке или матрице, причем затравочный слой содержит более 90% никеля по массе;

(e) пропускание через электропроводящую подложку или матрицу первого электрического тока с плотностью от 150 до 260 мА/см² в течение периода времени от 250 до 350 мс для осаждения содержащего никель и хром первого слоя, содержащего от 5 до 35% хрома по массе;

(f) пропускание через электропроводящую подложку или матрицу второго электрического тока с плотностью от 35 до 45 мА/см² в течение периода времени от 250 до 350 мс для осаждения содержащего никель и хром второго слоя, содержащего более 90% никеля по массе; и

(g) повторение стадий (e) и (f) 10 или более раз с получением тем самым многослойных покрытия или оболочки, содержащих затравочный слой и чередующиеся первые и вторые слои, на поверхности электропроводящей подложки или матрицы.

9. Способ по п.7 или 8, в котором два или более из первых слоев содержат от 12 до 26% хрома по массе, и причем два или более из вторых слоев содержат по меньшей мере 95% никеля по массе.

