

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **042591**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.03.02

(51) Int. Cl. **C25D 3/00** (2006.01)

(21) Номер заявки
201500948

(22) Дата подачи заявки
2014.03.17

**(54) СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЯ И ИЗДЕЛИЕ, ИЗГОТОВЛЕННОЕ
ВЫШЕУКАЗАННЫМ СПОСОБОМ**

(31) 61/798,559

(56) US-A-5461769

(32) 2013.03.15

US-A-5620800

(33) US

US-A-6203936

(43) 2016.03.31

JP-A-H05251849

(86) PCT/US2014/030592

US-A1-20120088118

(87) WO 2014/145771 2014.09.18

US-A1-20090130425

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

WO-A2-2012145750

US-A1-20100304179

(72) Изобретатель:
**Вайтейкэ Джон Д., Ломасни
Кристина А., Колдуэлл Ричард Дж.,
Крапс Вильям, Ангер Джесси (US)**

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

(57) Предлагаются изделия, изготовленные посредством послойного синтеза заготовок, на которые наносят покрытия посредством электроосаждения наноламинатных материалов, а также способы производства указанных изделий. Предлагаются также варианты осуществления настоящего изобретения в виде способов изготовления изделий. Названные способы включают по меньшей мере две стадии. Первая стадия включает создание заготовки посредством послойного синтеза, такого как и при изготовлении на трехмерном принтере. Затем указанные заготовки подвергают воздействию электрохимических методов, которые обеспечивают наноламинатное металлическое покрытие, обладающее желаемыми химическими, физическими и/или механическими свойствами.

042591

B1

042591

B1

Перекрестная ссылка на родственные заявки

Эта заявка заявляет преимущество приоритета предварительной заявки США № 61/798559, поданной 15 марта 2013 г., которая включена сюда посредством ссылки во всей своей полноте.

Область техники

В изобретение включены изделия, содержащие покрытия из наносимых нанослоями металлов, и способы их изготовления.

Сущность изобретения

Варианты реализации настоящего раскрытия обеспечивают способы изготовления изделий. Такие способы включают по меньшей мере две стадии. Первая стадия включает формирование заготовки аддитивной технологией, такой как трехмерная (3D) печать. Затем заготовки подвергают воздействию электрохимических способов, которые обеспечивают наномногослойное металлическое покрытие, обладающее желаемыми химическими, физическими и/или механическими свойствами.

Таким образом, варианты реализации описанных здесь способов обеспечивают возможность изготовления изделий, которые являются облегченными относительно аналогичных изделий, изготовленных полностью из такого материала, как металл, керамика или композиционный материал, и которые можно легко разработать для соответствия конкретным требованиям для диапазона применений, включая коммерческие применения и применения в оборонных целях. Варианты описанных здесь реализаций способов могут также применяться в различных масштабах и подходят как для мелкосерийного, так и для крупносерийного производства. Таким образом, варианты реализации настоящего раскрытия обеспечивают способ изготовления деталей, обладающих химическими, физическими и/или механическими свойствами, которые допускают их использование в применениях, в которых обычно применяли детали из металла, керамики и/или композиционных материалов.

Подробное описание

1.0 Определения.

"Аддитивная технология" означает изготовление трехмерных изделий путем последовательного добавления материалов. Способ включает все виды прямого цифрового производства, включая, но не ограничиваясь ими, традиционную трехмерную печать (3D-печать), селективное лазерное осаждение (спекание) (SLS) или селективное лазерное плавление (SLM), моделирование методом послойного наложения расплавленной полимерной нити (FDM) и стереолитографию (SLA).

"Прямое цифровое производство", "быстро прототипированный" или "быстрое прототипирование" означают аддитивную технологию или способ 3D-печати для изготовления трехмерного твердого изделия любой формы по цифровой модели. Указанный метод представляет собой метод аддитивной технологии, при котором последовательные слои, ленты, гранулы или участки материала наслаивают в различные формы с образованием трехмерного изделия.

"Селективное лазерное спекание" (SLS) относится к способу, в котором слой порошка локально связывается под действием лазера с образованием в каждый момент времени одного сечения изделия.

"Моделирование методом послойного наложения расплавленной полимерной нити" (FDM) относится к способу, в котором применяют расплавленный материал (например, термопластичный материал) с получением изделия заданной формы.

"Стереолитография" (SLA) относится к способу, в котором жидкий полимер локально отверждают путем фотоиницируемого поперечного сшивания. В этом способе свет фокусируют на поверхности резервуара с неотвержденным фотополимером и "рисуют" желаемую 2D-форму сечения, получая отвержденный 2D-рисунок. Повторяя этот способ, получают 3D-конфигурации желаемой формы.

"Изготовление слоистых объектов (послойное ламинирование)" (LOM) означает применение тонких слоев, вырезанных по форме и соединенных вместе (например, бумага, полимер, металл), с формированием желаемого трехмерного изделия.

"Металлизация химическим восстановлением" означает автокаталитическое нанесение покрытия, при котором ванна для нанесения покрытия содержит восстанавливающие агенты, готовые вступать в реакцию с подложкой, а катализатор представляет собой осаждаемый металл или металл на поверхности изделия, помещенного в ванну для нанесения покрытия.

"Заготовка" означает объект или изделие, обладающее такой формой, которая после нанесения заданной толщины наслаиваемого материала приводит к получению детали с заданной формой и свойствами.

Здесь, когда составы или количества приведены в процентах, состав приведен в массовых процентах, пока не указано иное.

2.0 Описание.

2.1 Обзор.

В вариантах реализации описанных здесь способов наномногослойные металлические материалы можно наносить конформным образом на всю заготовку или часть заготовки, придавая таким образом предварительно сформированной детали желаемые химические, физические и механические (конструкционные) свойства при минимальном увеличении массы, в частности, по сравнению с изделием того же типа, изготовленным из сплошного металла или керамики. Такие варианты реализации обеспечивают

возможность осуществления производственных процессов от сырья до конечного продукта на единственной производственной линии. Более того, описанные здесь варианты реализации могут обеспечить полностью автоматизированные производственные линии и изготовление отдельных деталей без изготовления промежуточных отливок или формовки листовых металлических материалов. Кроме того, материал можно размещать только по мере необходимости, тем самым дополнительно сокращая расход материала в процессе и уменьшая общую массу изделия.

2.2 Способы изготовления заготовок и композиции заготовок.

Описанные здесь способы могут применять заготовки, изготовленные из ряда материалов, включая металлы, керамику и полимеры (пластмассы). Изготовление заготовок можно выполнять любым способом аддитивной технологии, включая, но не ограничиваясь ими, прямое цифровое производство, трехмерную печать (3D-печать), селективное лазерное осаждение (SLS) и/или селективное лазерное плавление (SLM), моделирование методом послойного наложения расплавленной полимерной нити (FDM) и стереолитографию.

Когда заготовки должны изготавливаться из металла, керамики или стекла, применяемый способ аддитивной технологии, как правило, будет представлять собой вид способов SLS и/или SLM. Такими способами можно получать заготовки из одного или более металлов, включая, но не ограничиваясь ими, стали, нержавеющей стали, титан, латунь, бронзу, алюминий, золото, серебро, кобальт-хром, свинец, вольфрам и сплавы вольфрама. Эти способы можно также применять для изготовления заготовок из керамики, такой как "зеленый песок" (например, смесь, содержащая: от примерно 75 до примерно 85% песка (кварцевый песок (SiO_2), хромитовый песок (FeCr_2O), цирконовый песок (ZrSiO_4), оливин, ставролит); от примерно 5 до примерно 11% бентонита, от примерно 2% до примерно 4% воды; от 0 до примерно 1% антрацита и от примерно 3% до примерно 5% инертных или неидентифицированных материалов).

Когда заготовки должны изготавливаться из полимеров (например, термопластичных материалов), можно применять способы, включающие SLS и/или SLM и FDM.

Заготовки из полимеров и пластмасс, которые могут быть получены способами аддитивной технологии, можно в целом разделить на две категории: проводящие и непроводящие материалы. Если заготовки изготавливают из непроводящих пластмасс, по меньшей мере часть поверхности, на которой будет происходить электроосаждение, необходимо сделать проводящей. Обычно это выполняют путем нанесения слоя металла металлизацией химическим восстановлением, хотя можно применять и другие способы, обеспечивающие желаемый результат. Если применяемая для изготовления заготовки пластмасса уже является проводящей, применение металлизации химическим восстановлением необязательно, но может преимущественно применяться для увеличения проводимости заготовки перед подверганием её электроосаждению композиции, содержащей металл.

Соответственно, варианты реализации заготовки могут включать непроводящий материал, такой как полимер или пластмасса. Такие варианты реализации включают полимер, содержащий, например, полиэфиримид (например, Ultem™), полиэфиркетонкетон, нейлон (например, Nylon 618), поливиниловый спирт (ПВС), сополимер акрилонитрила-бутадиена-стирола (АБС), поликарбонат (ПК), полимолочную кислоту (ПМК), ПК/АБС, полимер и древесное волокно (например, LAYWOO-D3™), полифенилсульфон (PPSU) или комбинацию одного или более, двух или более, или трех или более из вышеуказанного. В других вариантах реализации полимер представляет собой, например, полиэфиримид, полиэфиркетонкетон, нейлон, сополимер акрилонитрила-бутадиена-стирола, поликарбонат, полимолочную кислоту, ПК/АБС, полифенилсульфон или комбинацию одного или более, двух или более, или трех или более из вышеуказанного.

В других вариантах реализации заготовка содержит проводящий материал. В таких вариантах реализации проводящий материал может содержать один или более металлов, выбранных из группы, состоящей из Ag, Al, Au, Be, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, In, Mg, Mn, Mo, Nb, Nd, Ni, Pd, Pt, Re, Rh, Sb, Sn, Mn, Pb, Ta, Ti, W, V, Zn и Zr. В других вариантах реализации проводящий материал, применяемый для изготовления заготовки, может содержать сплав, включая, но не ограничиваясь ими, например, стали, нержавеющей стали, латунь, бронзу, никель-кобальт, никель-хром, никель-железо, цинк-железо, кобальт-хром, сплавы на основе олова и сплавы вольфрама.

В других вариантах реализации проводящие заготовки могут содержать проводящий или непроводящий полимер и один или более металлов или неметаллических проводящих материалов, добавленных в полимеры (например, до или после отверждения), которые делают композицию проводящей или более проводящей. Примерами проводящих неметаллических материалов, которые можно добавлять к полимерам для увеличения проводимости, являются углеродная сажа, графен, графит, углеродные нанотрубки, углеродные нановолокна или графитовые волокна, которые можно добавлять к полимерам отдельно или в комбинации с проводящими металлическими материалами.

Для изготовления заготовок, которые являются проводящими, можно применять ряд проводящих полимерных материалов, включая, но не ограничиваясь ими, полимеры, содержащие полианилин или полипиррол.

2.3 Структура заготовки.

Заготовки, получаемые путем аддитивной технологии, могут включать сложные формы и конфигурации. В вариантах реализации заготовки содержат по меньшей мере одну секцию, содержащую сеть "сотовой структуры", например, из гексагональных призм, пентагональных призм, кубов или треугольных призм (например, лист, содержащий сотовую структуру из полых гексагональных призм). В других вариантах реализации вся или часть заготовки может быть пенообразной с порами, которые являются отдельными и/или довольно непрерывными по всей пенообразной части заготовки.

В других вариантах реализации по меньшей мере часть заготовки содержит серию опор, простирающихся по существу линейно между вершинами полиэдрических структур, которые являются по существу тетраэдрическими, икосаэдрическими, додекаэдрическими, октаэдрическими или кубическими, образующими часть заготовки. Опоры могут быть по существу цилиндрическими (т.е. по существу круглыми в плоскости, перпендикулярной двум вершинам, которые соединяют опоры). Опоры также могут быть по существу треугольными, квадратными, пятиугольными, шестиугольными, семиугольными или восьмиугольными в плоскости, перпендикулярной двум вершинам, которые соединяют опоры. Такие опоры могут иметь ширину в плоскости, перпендикулярной двум вершинам, которые соединяют опоры, от примерно 0,2 до примерно 1,0 мм, от примерно 1 мм до примерно 1 см, от примерно 5 мм до примерно 2 см или от примерно 1 см до примерно 5 см. Можно применять другие размеры в зависимости от размера и формы структуры.

В некоторых вариантах реализации может быть желательным вводить в заготовки части, которые помогают при изготовлении, но не предназначены для включения в готовое получаемое изделие. Соответственно, когда необходимо или желательно вводить части, необходимые или желательные для изготовления, но не требующиеся в готовом изделии, такие как ушки или проволоки для подвешивания и электроосаждения, они могут быть расположены на неструктурных участках изделия.

Кроме того, геометрия заготовки может быть задана так, что после электроосаждения многослойного покрытия получают деталь желаемой конечной геометрии. Например, заготовки без острых углов (выпуклые или вогнутые) с меньшей вероятностью будут подвергаться воздействию сильно неоднородных распределений токов. Аналогично, сама заготовка может содержать участки, предназначенные исключительно для влияния на распределение тока, причем указанные участки предназначены для удаления сразу после завершения изготовления детали. Такие участки могут служить в качестве либо экранов (непроводящих блокаторов тока), либо в качестве вспомогательных электродов (проводящих токоотводов). Кроме того, элементы заготовки могут быть предназначены, чтобы направлять электролит на поверхность структуры, так что как массоперенос, так и распределение тока по поверхности конструкции управляются неконструктивными участками заготовки.

В дополнение к их структуре, заготовки могут иметь шероховатость (обычно выражаемую как значение "Ra"), а также микропоры. Наличие шероховатости поверхности и микропор может быть преимуществом для связывания между электроосажденной композицией(ями) (например, наномногослойным покрытием) и заготовкой. В частности, когда заготовки содержат полимер, поры и шероховатость поверхности можно вводить в поверхность полимера перед осаждением композиции, содержащей какой-либо металл, путем либо металлизации химическим восстановлением, либо электроосаждением.

Присутствие микропор и шероховатость поверхности материалов могут быть изменены рядом методов, включая химические и/или физические процессы. В некоторых вариантах реализации заготовки можно подвергать химическому травлению (например, воздействию хромовой кислоты) для модификации поверхности перед осаждением на заготовку композиции, содержащей какой-либо металл.

Полимеры, осажденные способом FDM, могут быть получены с большей пористостью и/или площадью поверхности, чем заготовки из того же материала, полученные литьем под давлением, приводящим к большей прочности сцепления между покрытием и заготовкой. Более высокая пористость и/или площадь поверхности, присущие структуре полимеров, полученных с применением способа FDM, являются результатом их изготовления. Структуры, полученные способом FDM, имеют упорядоченную структуру полимерных гранул или нитей, образованных указанным образом аппаратом для FDM. Указанные гранулы приводят к образованию небольших пустот, которые, хотя и увеличивают площадь поверхности и обеспечивают более сильное связывание между заготовкой и покрытиями, нанесенными на заготовку, могут также захватывать текущие среды и загрязняющие вещества из химических способов (например, металлизации химическим восстановлением). Применение ультразвукового перемешивания обеспечивает новый способ удаления химических веществ и текучих сред из структуры FDM-детали. Обычное промывание и перемешивание во время способов металлизации химическим восстановлением не обеспечивает надлежащее удаление всех химических веществ и текучих сред из структуры FDM-деталей.

3.0 Электроосажденные композиции, и наномногослойные покрытия, и способ их нанесения.

3.1 Применение металлизации химическим восстановлением для придания заготовкам подходящей проводимости.

Для электроосаждения композиции, содержащей металл, на по меньшей мере части поверхностей заготовки, к которым имеется доступ жидкостей, эти поверхности должны быть проводящими и быть

приведены в контакт с ванной, содержащей соли металлов, подлежащих осаждению. Чтобы сделать проводящими поверхности непроводящих заготовок, обычно требуется подвергнуть поверхность металлизации химическим восстановлением металла, такого как никель, кадмий, золото, серебро, родий, хром, цинк, олово или медь. В вариантах реализации металл, наносимый на заготовку путем осаждения химическим восстановлением, представляет собой никель.

Подготовка заготовок к металлизации химическим восстановлением, в частности непроводящих заготовок из пластмассы/полимера, в общем случае включает стадию травления поверхности заготовки. Травление обычно осуществляют при помощи сильного окисляющего агента для создания микроскопических пор или отверстий в поверхности пластика. Поры или отверстия увеличивают площадь поверхности и улучшают адгезию последовательно наносимых слоев металла. Некоторые растворы/суспензии сильных окислителей, применяемые в качестве травящих веществ, включают пероксиды (например, пероксид водорода), персульфаты, хромовую кислоту, кислые или щелочные растворы перманганата, растворы или суспензии триоксида хрома и серную кислоту. В вариантах реализации заготовка содержит АБС, и травящее вещество представляет собой хромовую кислоту или раствор/суспензию, содержащую триоксид хрома.

После травления по меньшей мере часть протравленного участка заготовки можно вводить в контакт с композицией, осаждающей металлический катализатор на протравленную поверхность полимерной заготовки. Катализатор обычно представляет собой палладий, который можно наносить с использованием олова в качестве восстанавливающего агента (например, $\text{Sn}^{+2} + \text{Pd}^{+2} = \text{Sn}^{+4} \text{Pd}^0$), однако, можно применять и другие катализаторы, включая катализаторы на основе благородных металлов (например, платины, родия, иридия, никеля, меди, серебра, золота). При контакте с ванной для металлизации химическим восстановлением катализатор вызывает образование слоя металла на поверхности полимерной заготовки, подвергнутой воздействию катализатора, а затем ванны.

Хотя заготовки могут содержать сплошную массу проводящих или непроводящих материалов, они могут также состоять из серии пустот или пор. Пустоты или поры могут находиться в контакте по текучей среде с поверхностью заготовки и обеспечивать доступ электролитов, применяемых при металлизации химическим восстановлением и других операциях, таких как промывание. Жидкости, захваченные в этих пустотах, или химические остатки из этих жидкостей могут мешать последующему электроосаждению покрытий или оставаться захваченными в готовой детали при последующем электроосаждении.

Перед электроосаждением металла на поверхность заготовки необходимо удалить с заготовки любые оставшиеся материалы для металлизации химическим восстановлением с тем, чтобы они не мешали нанесению покрытия или не оказались захваченными в заготовке. Удаление компонентов ванны для металлизации химическим восстановлением можно осуществлять, например, путем погружения компонента в ванну или душ из моющего раствора (например, воды) с одновременным подверганием заготовки воздействию ультразвука. Воздействие ультразвуком может использовать звуковую энергию любых эффективных частоты и амплитуды. В некоторых вариантах реализации применяемая частота составляет примерно 18-25 кГц, и в других вариантах реализации частота составляет примерно 20-23 кГц. В некоторых вариантах реализации воздействие ультразвуком осуществляют в ванне с непрерывным потоком моющей жидкости в ванну.

В некоторых вариантах реализации осуществление контакта заготовки, подвергаемой металлизации химическим восстановлением, с ванной или душем из жидкости одновременно с воздействием ультразвуком удаляет свыше примерно 70%, 80%, 90%, 92%, 94%, 96%, 98% или 99% по массе раствора для металлизации химическим восстановлением, который оставался связанным с указанной заготовкой, подвергаемой металлизации химическим восстановлением, после её удаления из раствора для металлизации химическим восстановлением.

В других вариантах реализации осуществление контакта заготовки, подвергаемой металлизации химическим восстановлением, с ванной или душем из жидкости одновременно с воздействием ультразвуком удаляет свыше примерно 70%, 80%, 90%, 92%, 94%, 96%, 98% или 99% по массе компонента, присутствующего в растворе для металлизации химическим восстановлением, который оставался связанным с заготовкой, подвергаемой металлизации химическим восстановлением, после её удаления из раствора для металлизации химическим восстановлением.

Перед электроосаждением композиции металла (например, наномногослойного покрытия) может быть преимущественным удалить жидкости и/или летучие компоненты, связанные с заготовками. Удаление жидкостей или летучих компонентов из заготовок, в том числе от способа металлизации химическим восстановлением или от воздействия на заготовку ванны или душа из жидкости после металлизации химическим восстановлением, можно осуществлять, например, подвергая заготовку воздействию пониженного давления (вакуума). В некоторых вариантах реализации заготовку после металлизации химическим восстановлением подвергают воздействию пониженного давления газа, которое составляет менее 760 мм рт.ст. (1 атм). В других вариантах реализации заготовки подвергают воздействию давления менее 500, 400, 300, 200, 100, 50, 20, 10, 5, 2, 1, 0,5, 0,2, 0,1, 0,05, 0,02, 0,01 мм рт.ст. Путем воздействия на заготовку пониженного давления газа можно удалить более примерно 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, 92%, 94%, 96%, 98% или 99% (по массе) жидкостей, связанных с указанной заготовкой, подвергнутой метал-

лизации химическим восстановлением.

Когда к заготовке применили металлизацию химическим восстановлением и/или когда заготовку подвергли очистке путем воздействия жидкости, может быть желательным включить в части заготовки небольшие отверстия (например, точечные отверстия или выпускные отверстия) с тем, чтобы из заготовок можно было удалить растворы для металлизации химическим восстановлением и/или моющие растворы. Небольшие отверстия или щели могут быть включены в заготовки в неструктурных, со слабым механическим напряжением и/или визуально отдельных участках (например, вне прямой видимости с поверхности). Применение отверстий, расположенных в таких участках, позволяет удалить как композиции для металлизации химическим восстановлением, так и жидкости, применяемые во время очистки ультразвуком и/или вакуумной обработки, описанные здесь. Удаление этих материалов улучшает качество последующих способов электроосаждения (например, улучшая адгезию электроосажденного покрытия) и позволяет избежать получения изделий, которые потенциально загрязнены или дефектны из-за присутствия захваченных жидкостей, которые могут вызывать ухудшение изделия или вносить вклад в ухудшение изделия.

3.2 Электроосаждаемые композиции и наномногослойные покрытия.

Металлы, полимеры и полупроводники все могут быть нанесены гальванически в виде покрытия (электроосаждены), и в большинстве случаев для этого требуются условия обычных температуры и давления или близкие к ним. Варианты реализации описанных здесь способов включают методы электроосаждения композиции, содержащей металл, на заготовку, полученную аддитивной технологией, где процесс включает:

- необязательно подвергание всей или части заготовки металлизации химическим восстановлением;
- обеспечение ванны, содержащей по меньшей мере один способный к электроосаждению компонент;
- приведение всей или части заготовки в контакт с ванной;
- подачу напряжения или тока на заготовку для осаждения по меньшей мере одного способного к электроосаждению компонента, включающего металл.

В некоторых вариантах реализации ванна содержит по меньшей мере два, по меньшей мере три или по меньшей мере четыре способных к электроосаждению компонента. Способные к электроосаждению компоненты включают соли металлов, из которых металлы могут быть нанесены на заготовку гальваническим способом, а когда ванна содержит более одной соли металла в качестве способного к электроосаждению компонента, на заготовку могут быть электроосаждены сплавы различного состава, в зависимости от подаваемых тока и напряжения.

В некоторых вариантах реализации метод электроосаждения включает подачу меняющейся со временем плотности тока, причем меняющаяся со временем плотность тока колеблется по меньшей мере в течение двух циклов для осаждения на заготовку модулированного по структуре и/или составу материала. Модулированные по структуре и/или составу материалы можно наносить так, чтобы они имели прерывистую границу раздела или диффузную границу раздела, когда композиция изменяется от первой композиции ко второй композиции на протяжении от примерно 3 нм до примерно 8 нм, от примерно 5 нм до примерно 10 нм, от примерно 7 нм до примерно 15 нм или от примерно 10 нм до примерно 20 нм. В других вариантах реализации прерывистая граница раздела между двумя слоями может рассматриваться как граница, на которой композиция переходит от композиции первого слоя к композиции второго слоя на расстоянии менее примерно 20%, примерно 15%, примерно 10%, примерно 8%, примерно 5%, примерно 4% или примерно 2% толщины более тонкого из первого и второго слоев. В других вариантах реализации слои имеют диффузные границы раздела, когда композиции изменяются от первой композиции ко второй композиции непрерывным образом. В некоторых вариантах реализации диффузная граница раздела изменяется от композиции первого слоя до композиции второго слоя на протяжении более примерно 20%, примерно 25%, примерно 30%, примерно 35%, примерно 40%, примерно 45% и менее или равно 50% от толщины более тонкого из первого и второго слоев.

Композиция, содержащая металл, который электроосаждается на заготовку, может меняться в части металлов, входящих в ее состав. В некоторых вариантах реализации композиция содержит один или более, два или более, три или более, или четыре или более различных металлов, независимо выбранных из Ag, Al, Au, Be, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, In, Mg, Mn, Mo, Nb, Nd, Ni, P, Pd, Pt, Re, Rh, Sb, Sn, Mn, Pb, Ta, Ti, W, V, Zn и Zr, причем каждый из указанных независимо выбранных металлов присутствует в количестве более 0,1, 0,05, 0,01, 0,005 или 0,001% по массе.

В других вариантах реализации композиция, электроосаждаемая на заготовку, содержит два или более, или три или более различных металлов, независимо выбранных из Ag, Al, Au, Be, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, In, Mg, Mn, Mo, Nb, Nd, Ni, Pd, Pt, Re, Rh, Sb, Sn, Mn, Pb, Ta, Ti, W, V, Zn и Zr, причем каждый из указанных независимо выбранных металлов присутствует в количестве более 0,1, 0,05, 0,01, 0,005 или 0,001% по массе. В таких вариантах реализации композиции из двух или более различных металлов, которые можно наносить электроосаждением, содержат, например, Zn и Fe, Zn и Ni, Co и Ni, Ni и Fe, Ni и Cr, Ni и Al, Cu и Zn или Cu и Sn.

В некоторых вариантах реализации композиция, электроосажденная на заготовку, содержит моду-

лированный по структуре и/или составу электроосажденный материал или композицию. Модулированная по структуре и/или составу композиция может содержать по меньшей мере один участок, имеющий множество слоев, осажденных на длинах волн от примерно 1 нм до примерно 250 нм, от примерно 1 нм до примерно 25 нм, от примерно 5 нм до примерно 50 нм, от примерно 10 нм до примерно 75 нм, от примерно 1 нм до примерно 100 нм, от примерно 2 нм до примерно 200 нм, от примерно 5 нм до примерно 225 нм, от примерно 10 нм до примерно 250 нм.

В других вариантах реализации модулированный по структуре и/или составу материал имеет по меньшей мере один участок, состоящий из множества слоев, причем каждый из указанных слоев имеет толщину в диапазоне, независимо выбранном из от примерно 5 нм до примерно 250 нм, от примерно 5 нм до примерно 25 нм, от примерно 10 нм до примерно 30 нм, от примерно 30 нм до примерно 60 нм, от примерно 40 нм до примерно 80 нм, от примерно 75 нм до примерно 100 нм, от примерно 100 нм до примерно 120 нм, от примерно 120 нм до примерно 140 нм, от примерно 140 нм до примерно 180 нм, от примерно 180 нм до примерно 200 нм, от примерно 200 нм до примерно 225 нм, от примерно 220 нм до примерно 250 нм или от примерно 150 нм до примерно 250 нм.

Как описано выше, если электроосажденный материал содержит два или более различных по структуре и/или составу слоя, эти слои могут иметь прерывистые или диффузные границы раздела.

В тех вариантах реализации, в которых электроосажденный материал содержит два или более различных по структуре и/или составу слоя, композиция может содержать множество чередующихся первых слоев и вторых слоев. Покрытие из электроосажденного материала может полностью состоять из чередующихся первых и вторых слоев, которые могут иметь прерывистые или диффузные границы раздела между слоями. Альтернативно, в покрытии могут присутствовать один или более дополнительных слоев между любыми первыми и вторыми слоями.

В тех вариантах реализации, в которых электроосажденная композиция, нанесенная на всю или часть заготовки, содержит множество слоев (например, первых слоев и вторых слоев, или чередующихся первых и вторых слоев), электроосажденная композиция, нанесенная на заготовку (например, в качестве конформного покрытия или частичного покрытия), может содержать 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, 1000 или более, 1500 или более или 2000 или более чередующихся первых и вторых слоев, независимо выбранных для каждого многослойного покрытия.

В некоторых вариантах реализации, в которых присутствует множество первых и вторых слоев, каждый первый слой содержит никель в диапазоне, независимо выбранном из 1-5%, 5-7%, 7-10%, 10-15%, 15-20%, 20-30%, 30-40%, 40-50%, 50-55%, 55-60%, 60-65%, 65-70%, 70-75%, 75-80%, 80-85%, 85-90%, 90-92%, 92-93%, 93-94%, 94-95%, 95-96%, 96-97%, 97-98% или 98-99%, остальное составляет кобальт и/или хром. В таких вариантах реализации каждый второй слой содержит хром и/или кобальт в диапазоне, независимо выбранном из 1-35%, 1-3%, 2-5%, 5-10%, 10-15%, 15-20%, 20-25%, 25-30% или 30-35%, остальное составляет никель.

В некоторых вариантах реализации, в которых присутствует множество первых и вторых слоев, каждый первый слой содержит никель в диапазоне, независимо выбранном из 1-5%, 5-7%, 7-10%, 10-15%, 15-20%, 20-30%, 30-40%, 40-50%, 50-55%, 55-60%, 60-65%, 65-70%, 70-75%, 75-80%, 80-85%, 85-90%, 90-92%, 92-93%, 93-94%, 94-95%, 95-96%, 96-97%, 97-98% или 98-99%, остальное составляет алюминий. В таких вариантах реализации каждый второй слой содержит алюминий в диапазоне, независимо выбранном из 1-35%, 1-3%, 2-5%, 5-10%, 10-15%, 15-20%, 20-25%, 25-30% или 30-35%, остальное составляет никель.

В некоторых вариантах реализации, в которых присутствует множество первых и вторых слоев, каждый первый слой содержит никель в диапазоне, независимо выбранном из 1-5%, 5-7%, 7-10%, 10-15%, 15-20%, 20-30%, 30-40%, 40-50%, 50-55%, 55-60%, 60-65%, 65-70%, 70-75%, 75-80%, 80-85%, 85-90%, 90-92%, 92-93%, 93-94%, 94-95%, 95-96%, 96-97%, 97-98% или 98-99%, остальное составляет алюминий и/или кобальт. В таких вариантах реализации каждый второй слой содержит алюминий и/или кобальт в диапазоне, независимо выбранном из 1-35%, 1-3%, 2-5%, 5-10%, 10-15%, 15-20%, 20-25%, 25-30% или 30-35%, остальное составляет никель.

В некоторых вариантах реализации, в которых присутствует множество первых и вторых слоев, каждый первый слой содержит никель в диапазоне, независимо выбранном из 1-5%, 5-7%, 7-10%, 10-15%, 15-20%, 20-30%, 30-40%, 40-50%, 50-55%, 55-60%, 60-65%, 65-70%, 70-75%, 75-80%, 80-85%, 85-90%, 90-92%, 92-93%, 93-94%, 94-95%, 95-96%, 96-97%, 97-98% или 98-99%, остальное составляет железо. В таких вариантах реализации каждый второй слой содержит железо в диапазоне, независимо выбранном из 1-35%, 1-3%, 2-5%, 5-10%, 10-15%, 15-20%, 20-25%, 25-30% или 30-35%, остальное составляет никель.

В некоторых вариантах реализации, в которых присутствует множество первых и вторых слоев, каждый первый слой содержит цинк в диапазоне, независимо выбранном из 1-5%, 5-7%, 7-10%, 10-15%, 15-20%, 20-30%, 30-40%, 40-50%, 50-55%, 55-60%, 60-65%, 65-70%, 70-75%, 75-80%, 80-85%, 85-90%, 90-92%, 92-93%, 93-94%, 94-95%, 95-96%, 96-97%, 97-98% или 98-99%, остальное составляет железо. В таких вариантах реализации каждый второй слой содержит железо в диапазоне, независимо выбранном из

1-35%, 1-3%, 2-5%, 5-10%, 10-15%, 15-20%, 20-25%, 25-30% или 30-35%, остальное составляет цинк.

В некоторых вариантах реализации, в которых присутствует множество первых и вторых слоев, каждый первый слой содержит медь в диапазоне, независимо выбранном из 1-5%, 5-7%, 7-10%, 10-15%, 15-20%, 20-30%, 30-40%, 40-50%, 50-55%, 55-60%, 60-65%, 65-70%, 70-75%, 75-80%, 80-85%, 85-90%, 90-92%, 92-93%, 93-94%, 94-95%, 95-96%, 96-97%, 97-98% или 98-99%, остальное составляет цинк и/или олово. В таких вариантах реализации каждый второй слой содержит цинк и/или олово в диапазоне, независимо выбранном из 1-35%, 1-3%, 2-5%, 5-10%, 10-15%, 15-20%, 20-25%, 25-30% или 30-35%, остальное составляет медь.

В некоторых вариантах реализации, в которых компоненты вышеописанных электроосаждаемых композиций не полностью заданы (т.е. менее 100% компонентов по массе заданы и/или необходимы), остальную часть этих слоев могут составлять один или более различных элементов. В частности, это так в вариантах реализации, в которых вышеописанные композиции двухкомпонентных или трехкомпонентных сплавов содержат множество слоев (например, первых и вторых слоев). Таким образом, в некоторых вариантах реализации электроосаждаемые композиции могут содержать один или более элементов, выбранных из группы, состоящей из Ag, Al, Au, Be, C, Cr, Cu, Fe, Hg, In, Ir, Mg, Mn, Mo, Nb, Nd, Pd, Pt, Re, Rh, Sb, Si, Sn, Pb, Ta, Ti, W, V, Zn и Zr. В других вариантах реализации, в которых электроосаждаемая композиция содержит один или более указанных первых и/или вторых слоев, каждый из слоев может содержать один или более, два или более, три или более или четыре или более элементов, независимо выбранных для каждого первого и второго слоя из группы, состоящей из Ag, Al, Au, Be, C, Cr, Cu, Fe, Hg, In, Mg, Mn, Mo, Nb, Nd, Pd, Pt, Re, Rh, Sb, Si, Sn, Pb, Ta, Ti, W, V, Zn и Zr.

4.0 Свойства электроосажденных покрытий и предварительно сформированных деталей.

Электроосажденные сплавы, нанесенные на заготовки (например, наномногослойные покрытия), могут быть полностью или по существу полностью плотными, с ограниченным числом пор или трещин, что делает их подходящими в качестве коррозионностойких покрытий, в дополнение к их роли структурного компонента готовых деталей или изделий.

В тех вариантах реализации, в которых электроосажденные композиции состоят из множества слоев толщиной менее примерно 20 нм (например, примерно 15 нм, 10 нм, 8 нм или 5 нм), композиции демонстрируют повышенные упрочнение по Холлу-Петчу/вязкость и зернограницное упрочнение. Наблюдаемое повышение упрочнения происходит благодаря локализации зерен, а повышение вязкости происходит благодаря отражению усилий на слоистых участках. Такие покрытия склонны подчиняться зависимости Холла-Петча, которую обычно применяют для описания увеличения предела текучести в нанокристаллических материалах.

В тех вариантах реализации, в которых электроосажденные композиции содержат множество слоев твердых и мягких материалов, наслоенных вместе, электроосажденная композиция может демонстрировать увеличение вязкости разрушения по Койлеру. Этот вид увеличенной вязкости разрушения является результатом отклонения зарождающейся трещины у поверхности раздела слоев из-за различного коэффициента. Такие изделия могут таким образом поглощать энергию, которая обычно вызывает растрескивание, и благодаря этому предотвращать или по существу минимизировать разрушение объемного материала и/или продлевать время до наступления такого разрушения объемного материала.

В дополнение к механическому и физическому улучшению свойств заготовки, композиции, электроосажденные на заготовки, могут также изменять химические характеристики. В некоторых вариантах реализации по меньшей мере часть композиции, электроосажденной на заготовку, является химически стойкой к окружающей среде и защищает расположенную под ней заготовку (например, металлическое покрытие защищает заготовку от растворителей или УФ (ультрафиолетового) излучения, которые могут повредить заготовку). В других вариантах реализации по меньшей мере часть композиции, электроосажденной на заготовку, является более благородной, чем расположенная под ней заготовка, и действует как барьерное покрытие в коррозионно-активных окружающих средах, которые могут повредить расположенную под покрытием заготовку. В еще других вариантах реализации по меньшей мере часть композиции, электроосажденной на заготовку, является менее благородной, чем заготовка, и разрушается сама в коррозионно-активных окружающих средах, защищая заготовку.

5.0 Некоторые варианты реализации.

1. Способ изготовления изделия, включающий:
 - изготовление заготовки аддитивной технологией;
 - необязательное подвергание всей или части заготовки металлизацией химическим восстановлением и электроосаждение на заготовку композиции, содержащей металл.
2. Способ по варианту реализации 1, при этом указанная заготовка содержит непроводящий материал.
3. Способ по варианту реализации 2, при этом непроводящим материалом является полимер.
4. Способ по варианту реализации 3, при этом полимер содержит: полиэфиримид (например, Ultem™), полиэфиркетонкетон, нейлон (например, Nylon 618), поливиниловый спирт (ПВС), сополимер акрилонитрила-бутадиена-стирола (АБС), поликарбонат (ПК), полимолочную кислоту (ПМК), ПК/АБС, древесное волокно (например, LAYWOO-D3), полифенилсульфон (PPSU) или комбинацию из одного

или более, двух или более или трех или более из вышеуказанного.

5. Способ по варианту реализации 4, при этом полимер представляет собой полиэфиримид, полиэфиркетонкетон, нейлон, сополимер акрилонитрила-бутадиена-стирола (АБС), поликарбонат (ПК), полимолочную кислоту (ПМК), ПК/АБС, полифенилсульфон (PPSU) или комбинацию из одного или более, двух или более или трех или более из вышеуказанного.

6. Способ по варианту реализации 2, при этом указанная заготовка содержит проводящий материал.

7. Способ по варианту реализации 6, при этом указанный проводящий материал содержит один или более металлов, непроводящий полимер и один или более металлов, и/или проводящий полимер и один или более металлов.

8. Способ по варианту реализации 7, при этом указанные один или более металлов содержат один или более металлов, выбранных из группы, состоящей из Ag, Al, Au, Be, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, In, Mg, Mn, Mo, Nb, Nd, Ni, Pd, Pt, Re, Rh, Sb, Sn, Mn, Pb, Ta, Ti, W, V, Zn и Zr.

9. Способ по любому из вариантов реализации 6-8, при этом указанный проводящий материал содержит проводящий полимер, непроводящий полимер и проводящий неметаллический материал и/или проводящий полимер и проводящий неметаллический материал.

10. Способ по варианту реализации 9, при этом указанный проводящий полимер содержит полианилин или полипиррол.

11. Способ по варианту реализации 9 или 10, при этом указанный проводящий неметаллический материал содержит углеродную сажу, графен, графит, углеродные нанотрубки, углеродные нановолокна или графитовые волокна.

12. Способ по любому из вариантов реализации 1-11, при этом перед указанным электроосаждением всю или часть указанной заготовки приводят в контакт с раствором для металлизации химическим восстановлением с получением металлизированной химическим восстановлением заготовки с последующим удалением указанной металлизированной химическим восстановлением заготовки из контакта с указанным раствором для металлизации химическим восстановлением.

13. Способ по варианту реализации 12, дополнительно содержащий приведение в контакт указанной металлизированной химическим восстановлением заготовки с ванной или душем жидкости при подвергании воздействию ультразвука.

14. Способ по варианту реализации 13, при этом приведение в контакт указанной металлизированной химическим восстановлением заготовки с ванной или душем жидкости при подвергании воздействию ультразвука удаляет более чем примерно 90%, 92%, 94%, 96%, 98% или 99% по массе раствора для металлизации химическим восстановлением, связанного с указанной металлизированной химическим восстановлением заготовкой, после указанного удаления указанной металлизированной химическим восстановлением заготовки из контакта с указанным раствором для металлизации химическим восстановлением.

15. Способ по варианту реализации 13, при этом приведение в контакт указанной металлизированной химическим восстановлением заготовки с ванной или душем жидкости при подвергании воздействию ультразвука удаляет более чем примерно 70%, 80%, 90%, 92%, 94%, 96%, 98% или 99% по массе компонента, присутствующего в растворе для металлизации химическим восстановлением, связанного с указанной металлизированной химическим восстановлением заготовкой, после указанного удаления указанной металлизированной химическим восстановлением заготовки из контакта с указанным раствором для металлизации химическим восстановлением.

16. Способ по любому из вариантов реализации 12-15, при этом перед указанным электроосаждением указанную металлизированную химическим восстановлением заготовку подвергают воздействию пониженного давления газа, составляющего менее 760 мм рт.ст. (1 атм), 100, 50, 20, 10, 5, 2, 1, 0,5, 0,2, 0,1, 0,05, 0,02, 0,01 мм рт.ст.

17. Способ по варианту реализации 16, при этом указанную металлизированную химическим восстановлением заготовку подвергают воздействию указанного пониженного давления газа в течение периода времени для удаления более чем примерно 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, 92%, 94%, 96%, 98% или 99% по массе любой жидкости, связанной с указанной металлизированной химическим восстановлением заготовкой, перед подверганием её воздействию указанного пониженного давления.

18. Способ по любому из вариантов реализации 1-17, при этом указанную заготовку изготавливают процессом, содержащим прямое цифровое производство или аддитивную технологию (например, FDM, SLS, SLA или LOM).

19. Способ по любому из вариантов реализации 1-18, при этом электроосаждение композиции, содержащей металл, включает:

обеспечение ванны, содержащей по меньшей мере один способный к электроосаждению компонент;

приведение всей или части заготовки в контакт с ванной; и

приложение к заготовке напряжения или подачу тока для осаждения по меньшей мере одного способного к электроосаждению компонента, содержащего металл.

20. Способ по варианту реализации 19, содержащий обеспечение ванны, содержащей по меньшей

мере два, по меньшей мере три или по меньшей мере четыре способных к электроосаждению компонента.

21. Способ по варианту реализации 19 или 20, дополнительно содержащий подачу меняющейся со временем плотности тока, причем указанная меняющаяся со временем плотность тока колеблется по меньшей мере в течение двух циклов для осаждения на указанную заготовку модулированного по структуре и/или составу материала.

22. Способ по любому из вариантов реализации 1-21, при этом электроосаждение композиции, содержащей металл, содержит электроосаждение композиции, содержащей один или более, два или более, три или более четыре или более различных металлов, независимо выбранных из Ag, Al, Au, Be, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, In, Mg, Mn, Mo, Nb, Nd, Ni, Pd, Pt, Re, Rh, Sb, Sn, Mn, Pb, Ta, Ti, W, V, Zn и Zr, причем каждый из независимо выбранных металлов присутствует в количестве более 0,1, 0,05, 0,01, 0,005 или 0,001 мас. %.

23. Способ по любому из вариантов реализации 1-21, при этом электроосаждение композиции, содержащей металл, содержит электроосаждение композиции, содержащей два или более различных металлов, независимо выбранных из Ag, Al, Au, Be, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, In, Mg, Mn, Mo, Nb, Nd, Ni, Pd, Pt, Re, Rh, Sb, Sn, Mn, Pb, Ta, Ti, W, V, Zn и Zr, причем каждый из указанных независимо выбранных металлов присутствует в количестве более чем 0,01 мас. %.

24. Способ по варианту реализации 23, при этом указанные два или более различных металла содержат Zn и Fe, Zn и Ni, Co и Ni, Ni и Fe, Ni и Cr, Cu и Zn или Cu и Sn.

25. Способ по любому из вариантов реализации 21-24, при этом модулированный по структуре и/или составу материал содержит по меньшей мере один участок с множеством слоев, осажденных на длинах волн от примерно 1 нм до примерно 250 нм, от примерно 1 нм до примерно 25 нм, от примерно 5 нм до примерно 50 нм, от примерно 10 нм до примерно 75 нм, от примерно 1 нм до примерно 100 нм, от примерно 2 нм до примерно 200 нм, от примерно 5 нм до примерно 225 нм, от примерно 10 нм до примерно 250 нм.

26. Способ по любому из вариантов реализации 21-24, при этом модулированный по структуре и/или составу материал содержит по меньшей мере один участок, состоящий из множества слоев, причем каждый из указанных слоев имеет толщину в диапазоне, независимо выбранном из от примерно 5 нм до примерно 250 нм, от примерно 5 нм до примерно 25 нм, от примерно 10 нм до примерно 30 нм, от примерно 30 нм до примерно 60 нм, от примерно 40 нм до примерно 80 нм, от примерно 75 нм до примерно 100 нм, от примерно 100 нм до примерно 120 нм, от примерно 120 нм до примерно 140 нм, от примерно 140 нм до примерно 180 нм, от примерно 180 нм до примерно 200 нм, от примерно 200 нм до примерно 225 нм, от примерно 220 нм до примерно 250 нм или от 150 нм до примерно 250 нм.

27. Способ по любому из вариантов реализации 1-26, при этом указанная композиция, содержащая металл, содержит множество первых слоев и вторых слоев, которые могут иметь прерывистые или диффузные границы раздела между первыми и вторыми слоями и которые могут быть расположены в виде чередующихся первых и вторых слоев.

28. Способ по варианту реализации 27, при этом указанное множество чередующихся первых слоев и вторых слоев содержит 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, 1000 или более, 1500 или более или 2000 или более чередующихся первых и вторых слоев, независимо выбранных для каждого покрытия.

29. Способ по любому из вариантов реализации 27-28, при этом каждый указанный первый слой содержит никель в диапазоне, независимо выбранном из 1-5%, 5-7%, 7-10%, 10-15%, 15-20%, 20-30%, 30-40%, 40-50%, 50-55%, 55-60%, 60-65%, 65-70%, 70-75%, 75-80%, 80-85%, 85-90%, 90-92%, 92-93%, 93-94%, 94-95%, 95-96%, 96-97%, 97-98% или 98-99%.

30. Способ по любому из вариантов реализации 27-29, при этом каждый второй слой содержит кобальт и/или хром в диапазоне, независимо выбранном из 1-35%, 1-3%, 2-5%, 5-10%, 10-15%, 15-20%, 20-25%, 25-30% и 30-35%.

31. Способ по варианту реализации 29 или 30, при этом каждый указанный первый слой содержит никель в диапазоне, независимо выбранном из 1-5%, 5%-7%, 7%-10%, 10-15%, 15-20%, 20-30%, 30-40%, 40-50%, 50-55%, 55-60%, 60-65%, 65-70%, 70-75%, 75-80%, 80-85%, 85-90%, 90-92%, 92-93%, 93-94%, 94-95%, 95-96%, 96-97%, 97-98% или 98-99%, а остальное в слое составляет кобальт и/или хром.

32. Способ по варианту реализации 30 или 31, при этом каждый второй слой содержит кобальт и/или хром в диапазоне, независимо выбранном из 1-35%, 1-3%, 2-5%, 5-10%, 10-15%, 15-20%, 20-25%, 25-30% и 30-35%, а остального в слое составляет никель.

33. Способ по любому из вариантов реализации 27-32, при этом один или более из указанных первых и/или вторых слоев содержат один или более, два или более, три или более или четыре или более элемента, независимо выбранных для каждого первого и второго слоя из группы, состоящей из Ag, Al, Au, Be, C, Cr, Cu, Fe, Hg, In, Mg, Mn, Mo, Nb, Nd, Pd, Pt, Re, Rh, Sb, Si, Sn, Pb, Ta, Ti, W, V, Zn и Zr.

34. Способ по любому из вариантов реализации 27-33, при этом каждый указанный первый слой содержит никель в диапазоне, независимо выбранном из 1-5%, 5-7%, 7-10%, 10-15%, 15-20%, 20-30%, 30-

40%, 40-50%, 50-55%, 55-60%, 60-65%, 65-70%, 70-75%, 75-80%, 80-85%, 85-90%, 90-92%, 92-93%, 93-94%, 94-95%, 95-96%, 96-97%, 97-98% или 98-99%, а остальное в слое составляет железо.

35. Способ по любому из вариантов реализации 27-34, при этом каждый второй слой содержит железо в диапазоне, независимо выбранном из 1-35%, 1-3%, 2-5%, 5-10%, 10-15%, 15-20%, 20-25%, 25-30% или 30-35%, а остальное в слое составляет никель.

36. Изделие, полученное способом по любому из вариантов реализации 1-35.

37. Изделие по варианту реализации 36, при этом указанное изделие имеет свойство, выбранное из группы, состоящей из упрочнения и/или вязкости, которое больше, чем у указанной заготовки.

38. Изделие по варианту реализации 36, при этом указанная электроосажденная композиция содержит NiCo и имеет микротвердость от примерно 400 до примерно 500 единиц Виккерса, измеренную согласно ASTM (Американское общество испытания материалов) E384-11e1.

39. Изделие по варианту реализации 36, при этом указанная электроосажденная композиция содержит никель и хром и имеет микротвердость от примерно 500 до примерно 600 единиц Виккерса, измеренную согласно ASTM E384-11e1.

40. Изделие по варианту реализации 36, при этом указанная электроосажденная композиция содержит множество слоев и демонстрирует увеличенное упрочнение по Холлу-Петчу относительно однородной электроосажденной композиции, имеющей тот же средний состав и по существу ту же толщину, что и упомянутое множество слоев.

41. Изделие по варианту реализации 36 или 40, при этом указанная электроосажденная композиция содержит множество слоев и демонстрирует увеличенное зернограничное упрочнение относительно однородной электроосажденной композиции, имеющей тот же средний состав и по существу ту же толщину, что и упомянутое множество слоев.

42. Изделие по варианту реализации 36, при этом указанная электроосажденная композиция содержит множество слоев и демонстрирует увеличенную вязкость разрушения по Койлеру относительно однородной электроосажденной композиции, имеющей тот же средний состав и по существу ту же толщину, что и упомянутое множество слоев.

6.0 ПРИМЕРЫ.

Пример 1. Аддитивная технология гаечных ключей с наномногослойным покрытием из никеля-железа.

Гаечные ключи изготавливали из заготовок АБС, полученных при помощи способа FDM. Гаечные ключи изготавливали при двух различных плотностях FDM-печати, причем первый комплект гаечных ключей имел меньший размер гранул, осаждаемых в способе FDM, чем второй комплект. Заготовки подвергали травлению хроматом и подвергали металлизации химическим восстановлением никеля для придания заготовкам проводимости. Электроосаждали покрытие толщиной 100 мкм из наномногослойного Ni-Fe с чередующимися слоями из 70% Ni-30% Fe и 90% Ni-10% Fe (примерно 100 нм каждый). Изделия с покрытием, полученные этим способом, имели блестящую поверхность, которая оказалась самовыравнивающейся и обладающей хорошей адгезией. Гаечные ключи с более крупной структурой гранул в напечатанной заготовке были больше и более жесткими, но более крупные гранулы препятствовали эффективному пропитыванию пластиковой заготовки.

Пример 2. Аддитивная технология гаечных ключей и деталей сложной формы с наномногослойным покрытием из никеля-железа.

Из заготовок АБС при помощи FDM изготавливали гаечные ключи, пропеллер и крыло беспилотного летательного аппарата, сотовую крышку громкоговорителя, гофрированные изделия и пластиковые конструкции с зубцами и небольшие воздуховоды для самолетов. Заготовки в форме пластикового купола с внутренней стержневой системой изготавливали из Ultem™. Заготовки подвергали травлению хроматом и подвергали металлизации химическим восстановлением никеля для придания им проводимости. Наносили электроосаждением покрытие толщиной 100 мкм из наномногослойного Ni-Fe с чередующимися слоями из 70% Ni-30% Fe и 90% Ni-10% Fe (примерно 100 нм каждый). Изделия с покрытием, полученные этим способом, имели блестящую поверхность, которая оказалась самовыравнивающейся и обладающей хорошей адгезией. Гаечные ключи с более крупной структурой гранул в напечатанной заготовке были больше и более жесткими, но более крупные гранулы препятствовали эффективному пропитыванию пластиковой заготовки. Эти изделия демонстрировали сложность деталей, которые могут быть изготовлены, и эффективную покрываемость и адгезию наномногослойных покрытий к заготовкам. Купол, крыло и пропеллер показывают однородность покрытия на поверхностях сложной формы.

Пример 3. Аддитивная технология гаечных ключей с наномногослойным покрытием из никеля-железа.

Две модели гаечных ключей получали из заготовок АБС, полученных при помощи FDM. Заготовки подвергали травлению хроматом и подвергали металлизации химическим восстановлением никеля для придания заготовкам проводимости. Наносили электроосаждением покрытие целевой толщиной 100 мкм из наномногослойного Ni-Fe с чередующимися слоями состава 70% Ni-30% Fe и 90% Ni-10% Fe (примерно 100 нм каждый). Как и в примере 1, изделия с покрытием, полученные этим способом, имели блестящую поверхность, которая оказалась самовыравнивающейся и обладающей хорошей адгезией. Гаеч-

ные ключи с более крупной структурой гранул в напечатанной заготовке были больше и более жесткими, но более крупные гранулы препятствовали эффективному пропитыванию пластиковой заготовки.

Обе модели гачных ключей испытывали на их способность выдерживать крутящий момент по сравнению с заготовками из АБС без покрытия. Обе модели гачных ключей с наномногослойным покрытием из Ni-Fe привели в результате к меньшим разрушающим механическим напряжениям, чем пластиковые заготовки без покрытия. Это меньшее разрушающее механическое напряжение связывают с охрупчиванием пластика в процессе химического восстановления никеля, невозможностью обеспечить полную толщину покрытия и другими факторами, включая неспособность металла проникнуть (пропитать) в "переплетение" заготовки из АБС.

Пример 4. Аддитивная технология стержневых и сотовых структур с наномногослойным покрытием из никеля-железа.

Использовали стереолитографию для быстрого изготовления прототипа сотовых структур и структур заготовок из комбинации нейлона-11 и нейлона-12 с добавлением и без добавления графита. Как содержащие графит, так и не содержащие графита заготовки подвергали травлению хроматом и подвергали металлизации химическим восстановлением никеля для придания заготовкам проводимости. Наносили электроосаждением покрытие толщиной 100 мкм из наномногослойного Ni-Fe с чередующимися слоями из 70% Ni-30% Fe и 90% Ni-10% Fe (примерно 100 нм каждый). Изготовление этих изделий продемонстрировало, что заготовки, подходящие для электроосаждения наномногослойных сплавов, могут быть изготовлены стереолитографией. Стержневая структура также продемонстрировала, что свойства локализованной прочности и свойства при локализованном растяжении могут быть разработаны или приданы деталям при минимальных уступках, касающихся площади поверхности. Применение быстрого изготовления заготовки в способе обеспечивает возможность корректировки в ответ при необходимости улучшения характеристик детали на основании результатов испытаний без необходимости полной переделки и повторного формирования пластиковой подложки.

Пример 5. Аддитивная технология двутаврового профиля с наномногослойным покрытием из никеля-железа.

Применяли стереолитографию для изготовления заготовки для опоры с двутавровым профилем и держателей для проводов из наполненного графитом нейлона-12. Заготовки подвергали травлению хроматом и подвергали металлизации химическим восстановлением никеля для придания заготовкам проводимости. Наносили электроосаждением покрытие толщиной 100 мкм из наномногослойного Ni-Fe с чередующимися слоями из 70% Ni-30% Fe и 90% Ni-10% Fe (примерно 100 нм каждый). Изготовление этих изделий продемонстрировало, что для изготовления заготовок можно применять стереолитографию.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ нанесения многослойного покрытия на подложку, включающий:

электроосаждение на заготовку многослойного покрытия, содержащего два или более металла, при этом многослойное покрытие содержит множество слоев, которое включает чередующиеся первый и второй слои, причем каждый из первых слоев и каждый из вторых слоев содержит упомянутые два или более металла,

при этом каждый из первых слоев независимо содержит никель в концентрации в диапазоне от 1% до 99% по массе, а остальное составляет кобальт и/или хром;

при этом каждый из вторых слоев независимо содержит кобальт и/или хром в концентрации в диапазоне от 1% до 35% по массе, а остальное составляет никель;

при этом заготовка включает полимер; и

при этом (А) заготовка включает проводящий материал или (В) заготовку подвергают металлизации химическим восстановлением, включающей:

получение металлизированной химическим восстановлением заготовки путем осуществления контакта всей или части заготовки с раствором для металлизации химическим восстановлением перед упомянутым электроосаждением; и

удаление металлизированной химическим восстановлением заготовки из контакта с раствором для металлизации химическим восстановлением.

2. Способ по п.1, при этом множество слоев дополнительно включает третьи слои между смежными первыми и вторыми слоями.

3. Способ по п.1, при этом полимер включает полиэфиримид, полиэфиркетонкетон, нейлон, поливиниловый спирт (ПВС), сополимер акрилонитрила-бутадиена-стирола (АБС), поликарбонат (ПК), полимолочную кислоту (ПМК), ПК/АБС, древесное волокно, полифенилсульфон (ПФС) или комбинацию по меньшей мере одного из вышеуказанных полимеров.

4. Способ по п.1, дополнительно включающий, вслед за удалением металлизированной химическим восстановлением заготовки из контакта с раствором для металлизации химическим восстановлением, удаление более чем примерно 80 мас.% раствора для металлизации химическим восстановлением, связанного с металлизированной химическим восстановлением заготовкой, путем осуществления контакта

металлизированной химическим восстановлением заготовки с ванной или душем жидкости при подвергании заготовки воздействию ультразвука.

5. Способ по п.1, в котором перед электроосаждением металлизированную химическим восстановлением заготовку подвергают воздействию пониженного давления газа, составляющего менее 760 мм рт.ст. (1 атм) в течение периода времени, достаточного для удаления более чем примерно 80 мас.% любой жидкости, связанной с металлизированной химическим восстановлением заготовкой, до того, как её подвергают воздействию пониженного давления.

6. Способ по п.1, дополнительно включающий приготовление заготовки с помощью аддитивной технологии.

7. Способ по п.6, в котором аддитивная технология включает прямое цифровое производство.

8. Способ по п.1, в котором электроосаждение содержит обеспечение ванны, включающей упомянутые два или более металла, осуществление контакта всей или части заготовки с ванной и осаждение упомянутых двух или более металлов путем подачи напряжения или тока на заготовку.

9. Способ по п.8, в котором электроосаждение содержит подачу меняющейся со временем плотности тока, которая колеблется по меньшей мере в течение двух циклов, для осаждения многослойного покрытия на заготовку.

10. Способ по п.9, в котором по меньшей мере один участок многослойного покрытия включает слои, осаждаемые на длинах волн в диапазоне от примерно 1 нм до примерно 250 нм.

11. Подложка с покрытием, содержащая:

полимерную заготовку; и

многослойное покрытие, содержащее два или более металла, на полимерной заготовке, при этом многослойное покрытие содержит множество слоев, которое включает чередующиеся первый и второй слои, причем каждый из первых слоев и каждый из вторых слоев содержит упомянутые два или более металла,

при этом каждый из первых слоев независимо содержит никель в концентрации в диапазоне от 1% до 99% по массе, а остальное составляет кобальт и/или хром;

при этом каждый из вторых слоев независимо содержит кобальт и/или хром в концентрации в диапазоне от 1% до 35% по массе, а остальное составляет никель; и

при этом (А) полимерная заготовка включает проводящий материал или (В) полимерная заготовка с покрытием включает слой металла между полимерной заготовкой и многослойным покрытием.

12. Подложка с покрытием по п.11, в которой множество слоев дополнительно включает третьи слои между смежными первыми и вторыми слоями.

13. Подложка с покрытием по п.11, в которой участок полимерной заготовки включает сеть сотовой структуры.

14. Подложка с покрытием по п.13, в которой многослойное покрытие выполнено из NiCo и имеет микротвердость 400-500 единиц по Виккерсу, измеренную согласно ASTM (Американское общество по испытаниям и материалам) E384-11e1, или многослойное покрытие выполнено из NiCr и имеет микротвердость 500-600 единиц по Виккерсу, измеренную согласно ASTM E384-11e1.

15. Подложка с покрытием по п.11, в которой многослойное покрытие демонстрирует повышенное упрочнение Холла-Петча или зернограничное упрочнение относительно однородной электроосажденной композиции, имеющей тот же средний состав и по существу ту же толщину, что и упомянутое множество слоев; или

в которой многослойное покрытие демонстрирует повышенную вязкость разрушения по Койлеру относительно однородной электроосажденной композиции, имеющей тот же средний состав и по существу ту же толщину, что и упомянутое множество слоев.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

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