(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 431 792**

(51) Int. CI.:

C25D 5/18	(2006.01)	***C25D 5/10***	(2006.01)
A63B 53/10	(2006.01)	***C25D 5/14***	(2006.01)
C25D 15/00	(2006.01)	***C25D 5/16***	(2006.01)
C25D 5/22	(2006.01)	***C25D 17/00***	(2006.01)
C25D 7/04	(2006.01)	***C25D 21/10***	(2006.01)
C25D 1/00	(2006.01)	***C25D 15/02***	(2006.01)
C25D 21/14	(2006.01)	***C25D 21/12***	(2006.01)
C23C 14/34	(2006.01)		
C25D 5/02	(2006.01)		
C25D 5/08	(2006.01)		

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.09.2008 E 08800385 (0)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.07.2013 EP 2220270**

(54) Título: **Estructuras metálicas con propiedades variadas**

(30) Prioridad:

20.12.2007 US 3224

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.11.2013

(73) Titular/es:

INTEGRAN TECHNOLOGIES INC. (100.0%)
1 MERIDIAN ROAD
TORONTO, ONTARIO M6W 4Z6, CA

(72) Inventor/es:

TOMANTSCHGER, KLAUS;
HIBBARD, GLENN;
PALUMBO, GINO;
BROOKS, IAIN;
MCCREA, JOHNATHAN y
SMITH, FRED

(74) Agente/Representante:

FÀBREGA SABATÉ, Xavier

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Estructuras metálicas con propiedades variadas

Campo técnico

La invención se dirige a la electrodeposición por pulsos o corriente directa (DC) de un material metálico para proporcionar un producto de propiedad variable que contiene, al menos en parte, un material metálico de grano fino con un tamaño de grano promedio entre 2 y 10 000 nm.

Antecedentes de la invención

Artículos ligeros y duraderos modernos requieren una variedad de propiedades físicas que muchas veces no se pueden lograr con un enfoque de síntesis de material monolítico. Los materiales con propiedades variables, es decir la variación en una propiedad entre los niveles o capas, en toda la profundidad del artículo, se describen en la técnica anterior. Estos incluyen partes con propiedades graduadas (de tal manera que los niveles o capas distintas exhiben diferentes porosidades, composiciones químicas, tamaños de grano, cantidades de relleno y/o valores de dureza), que está teniendo en los diferentes niveles, diferentes porosidades, composiciones, tamaños de grano, cantidades de relleno y/o dureza.

Un enfoque para proporcionar artículos metálicos graduados en función de una o más propiedades, es decir es multicapas con propiedades diferentes en diferentes capas, es por compactación de polvo sinterizado. Este procedimiento está limitado en su utilidad práctica en lo que la contaminación de impurezas perjudiciales con frecuencia es inevitable, la flexibilidad de forma de componente se limita el proceso es intensivo en energía, y no es fácilmente expandible.

La referencia Liping Wang, "Graded composition and structure in nanocrystalline Ni-Co alloys for decreasing internal stress and improving tribological properties; Production of Ni-Co alloys with graded composition and structure", Journal of Physics D. Applied Physics 20050421 IOP PUBLISHING, BRISTOL, GB, divulga la preparación de aleaciones de Ni-Co graduadas nanocristalinas y sin modulr activamente cualquier parámetro de electrodeposición. La concentración de iones de cobalto en la ruta de metalizado se permite a agotar con el aumento del tiempo de metalizado para causar variación del tamaño de grano, tensión interna o composición química.

La referencia Detor, "Tailoring and patterning the grain size of nanocrystalline alloys", ACTA Materialia, 20061130 ELSEVIER, Oxford, GB, divulga la preparación de aleaciones de Ni-W nanocristalinos que varía sólo un parámetro de electrodeposición, es decir, los pulsos inversos (= anódicos) para controlar tamaños de grano. Usando este enfoque, la composición de recubrimiento y el tamaño de grano a través del depósito.

US 2007 269 648 (A1) divulga la electrodeposición de recubrimientos amorfos de Ni-P cambiando (modulando) gradualmente la densidad de corriente de 5 a 30 A/dm^2 lo que provoca un cambio en la composición química.

WO 2007 021 980 (A2) Divulga un material compuesto de peso ligero con características estructurales mejoradas depositando electrolíticamente un recubrimiento nanolaminado de composición modulada en una estructura vacía accesible abierta de un sustrato poroso para su uso en un número de diferentes aplicaciones, incluyendo paneles balísticos, piezas de protección de automóviles y equipos deportivos.

US 2007 089 993 (A1) divulga un sistema de micro-fabricación electroquímica titulado "sistema de impresión electroquímica" para depositar o retirar un "pixel" en un "lugar muy pequeño " justo debajo de la cabeza de impresión. Según US 2007 089 993 (A1), el movimiento de la cabeza de impresión y la deposición distinta de un gran número de píxeles locales, uno tras otro, se utiliza para formar una "capa" sobre el sustrato que puede variar en su composición. Después de la formación de una "primera capa" ocupando el sustrato con un gran número de "pixels" sobre toda el área a ser metalizado, las capas posteriores también se aplican utilizando el mismo procedimiento para variar la composición en la dirección vertical. US 2007 089 993 (A1) utiliza lo que se denomina el "enfoque de Lego", donde la "cabeza de impresión" depositen "parches de composición uniforme" distintos en secuencia y no se incrementa continuamente la capa simultáneamente horizontalmente (en el área de recubrimiento de sustrato) y verticalmente con el aumento de tiempo de metalizado (en espesor).

Se ha encontrado que un procedimiento superior para la producción de productos múltiples niveles y/o de múltiples capas que comprenden material metálico es por electrodeposición de pulso. Detor ct al. en la publicación de solicitud de patente US nº US 2006/0272949 A1 enseña un proceso de electrodeposición que implica bipolar pulsante y la selección y la variación de la ratio de polaridad para proporcionar estructuras graduadas con diferentes tamaños de grano y/o composiciones en diferentes grados únicamente en la dirección de deposición. Variando la relación de polaridad implica el cambio de amplitud y/o la duración de las porciones negativas de un pulso en relación con porciones positivas. Este procedimiento tiene las desventajas de que no es aplicable a los metales puros, es decir, sólo es aplicable a las aleaciones, y que es dependiente de graduación en el cambio de la ratio de polaridad, un

parámetro que no se suministra directamente al sistema. El empleo de pulsos inversos (anódicos) exige suministros de alimentación caros y da como resultado una eficiencia de metalizado significativamente reducido mientras disolución de metal se produce durante los pulsos inversos. Detor utiliza electrodeposición para producir recubrimientos de aleación de Ni-W nanocristalinos de diferente composición y tamaño de grano modulando una forma de onda de pulso que consiste solamente en un pulso directo de trabajo seguido inmediatamente por un pulso anódico de trabajo.

Podlaha en US 20040011432A1 (2002) divulga microestructuras para su uso en micro engranajes y en micro dispositivos con partes movibles que comprenden aleaciones de metal que contienen tungsteno, níquel, hierro, y/o cobalto. Aleaciones de Ni-W y Ni-Fe se galvanizan mediante técnicas de electrodeposición de pulso utilizando un ciclo de trabajo de menos del 20% a alturas de 500 µm o mayores, y la composición de aleación puede poseer un gradiente controlado si se desea para impartir diferentes propiedades a diferentes partes de una estructura. Aleaciones de Ni-W se utilizan donde una mayor dureza es importante, por ejemplo en micro-engranajes y otros micro dispositivos con piezas móviles; mientras que las aleaciones de Ni-Fe se pueden utilizar principalmente donde es deseable un pequeño coeficiente de expansión térmica. Las técnicas son especialmente útiles para metalizar Ni-W o Ni-Fe en cavidades profundas de una microestructura. No se hace mención del tamaño de grano, mientras que la invención de este documento requiere un tamaño medio de grano que varía desde 2 nm a 10.000 nm, permitiendo la variación de propiedades dúctiles, blandos a propiedades duras, resistentes al desgaste.

Erb en US 5.352.266 (1994), y US 5.433.797 (1995) describe un proceso de galvanización para la producción de metales y aleaciones nanocristalinos. El material nanocristalino es depositado electrolíticamente sobre el cátodo en una celda electrolítica ácida acuosa aplicando una corriente pulsada. No se describe ninguna variación de propiedades dentro de un recubrimiento de depósito.

Palumbo US 10/516.300 (2004) divulga un proceso de galvanizaición para formar recubrimientos o depósitos independientes de metales, aleaciones metálicas o materiales compuestos de matriz metálica nanocristalinos usando tasas altas de deposición. El proceso puede emplear procesos de metalizados selectivos de tanque o tambor usando electrodeposición de pulso y, opcionalmente, un ánodo o cátodo no estacionario. Materiales compuestos de matriz de metal nanocristalinos novedosos se divulgan también. No se describe ninguna variación de propiedades dentro de un recubrimiento de deposición.

Resumen de la invención

Es un objeto de la invención producir un electrodepósito de propiedad variable grueso (20 micras a 5 cm) que comprende material metálico y, opcionalmente, que contienen partículas, que tiene una microestructura cristalina con un tamaño de grano fino, es decir, con un tamaño promedio de grano entre 2 nm y 10 000 nm a través de al menos parte de su espesor, que puede ser un recubrimiento (sobre al menos parte de una superficie de un sustrato) o en forma independiente. La microestructura, en parte, también puede contener secciones amorfas y/o de grano grueso. El término "propiedad variable" en este contexto se refiere a varias estructuras: (1) estructuras graduadas, en el que al menos una propiedad está siendo variada por al menos el 10% y tanto como el infinito en la dirección de depósito entre los grados de depósito (niveles) y opcionalmente también dentro de un grado de depósito (nivel), es decir, a lo largo de la longitud o la anchura de un grado de depósito; (2) estructuras en capas, que comprenden varias sub-capas con diferentes propiedades intercaladas/apiladas una encima de la otra y (3) estructuras mixtas de propiedad variable y en capas en las que el depósito contiene sub-estructuras que comprenden tanto (1) y (2). Propiedades dentro de una subcapa en el que cada uno se define como que tiene un espesor mínimo de 1,5 nm, por lo general siguen siendo los mismos. Por lo tanto hay un cambio gradual/abrupto en las propiedades (por ejemplo, tamaño de grano) entre subcapas. Subcapas con diferentes propiedades pueden luego ser alternadas o nuevas propiedades pueden ser introducidos en subcapas siguientes para montar el depósito final.

La propiedad en ser alterado puede ser, por ejemplo, tamaño de grano, orientación cristalográfica, textura cristalográfica, dureza, límite de fluencia, módulo de Young, resistencia, límite elástico, ductilidad, tensión de depósito interno o residual, rigidez, composición química, tasa de corrosión, porosidad, coeficiente de expansión térmica, coeficiente de fricción, conductividad eléctrica, fuerza coercitiva magnética o en el caso de materiales compuestos de matriz metálica, fracción de volumen de partículas, tamaño de partícula de partículas, forma de partículas y/o química de partículas. Como se indicó anteriormente, la variación en una propiedad entre los grados (niveles) es por al menos el 10%. La variación de propiedad entre grados es preferiblemente por al menos el 50%, más preferiblemente por al menos el 100% y hasta 2500000%. Artículos de ingeniería con recubrimientos o capas de diferentes propiedades son más ligeros y más durables que sus contrapartes convencionales homogéneas.

Recubrimientos o capas de diferentes propiedades mejoran la durabilidad, minimizando las superficies y las interfaces de materiales distintos que son propensos a fallar. En el caso de la variación de la microestructura, tales como el tamaño de grano, la graduación permite la transición de un núcleo más blando, más resistente a una superficie exterior dura, resistente al desgaste.

En el caso de los recubrimientos, la superficie del sustrato puede ser "uniforme" incluyendo plana y/o constituido por

piezas complejas, es decir, sin huecos estrechas y/o profundas. El término "uniforme" en este contexto significa sustratos a ser metalizados no contienen agujeros pequeños, huecos, vías, etc, que podrían caracterizarse por el término "huecos inaccesibles" de un metalizado, punto de penetración del electrolito de vista.

De especial interés es que el depósito de propiedad variable se prepara en un solo tanque de metalizado. En el pasado, las estructuras en capas de diferente composición, pero con propiedades uniformes en la capa se obtuvieron mediante el uso de varios tanques de metalizado conteniendo cada uno un electrolito dedicado y sin variar las condiciones de metalizado. La pieza de trabajo se mueve simplemente de un tanque al siguiente, con pasos de lavado repetitivas en el medio, para efectuar la carga de propiedad. La desventaja de este enfoque es el espacio incrementado en el suelo, el aumento de equipo de capital y el aumento de los costos de procesamiento debido al coste de purificación de agua y disposición para el agua de lavado. Un coste/riesgo añadido es la contaminación cruzada particular con piezas complejas que pueden formar tazas, etc atrapando electrolito que no se puede quitar fácilmente mediante etapas de lavado aumentando significativamente el mantenimiento de baño y el coste de funcionamiento global.

Un objeto adicional de esta invención es proporcionar la formación ininterrumpida de las estructuras de propiedad variable, utilizando un proceso de electrodeposición de pulso y/o DC basándose en la ausencia de pulsaciones, pulsación monopolar y/o pulsación bipolar en un solo tanque de recubrimiento mediante el ajuste de uno o más parámetros de electrodeposición, por ejemplo, dos o más parámetros de electrodeposición, para el proceso de tanque único. La invención contempla el cambio de microestructuras dentro de la gama cristalina de grano fino y/o desde cristalina de grano fino a cristalina de grano grueso (tamaño promedio mayor que 10 micras) y/o a policristalino y/o a amorfo y/o a cuasi-cristalina (estructuras aperiódicas que producen espectros puros de difracción de punto de Bragg y que faltan de una estructura de repetición regular). En todos los casos, se proporciona la microestructura metálica de grano fino a un espesor sobre una sección transversal en la dirección de capa de deposición de al menos 1,5 nm, preferiblemente al menos 2,5 micras, más preferiblemente al menos 30 micras, y aún más preferiblemente al menos 50 micras. En general, el material de grano fino está contenido en una sola capa o en múltiples capas que representan en total al menos el 5%, preferiblemente el 25%, más preferiblemente el 50%, incluso más preferiblemente el 75%, del espesor de sección transversal, del depósito total.

Estos objetos se obtienen en una primera forma de realización de la invención de este documento que se refiere a un procedimiento de preparación de un depósito metálico de propiedad variable, que comprende las etapas de depósitos electrolíticamente de un material metálico de un baño de electrolito acuoso en una celda electrolítica única que tiene al menos un ánodo y al menos un cátodo con parámetros de electrodeposición siendo la densidad de corriente promedio que varía de 5 a 10000 mA/cm^2; pulso directo de trabajo que varía de 0,1 a 500 ms o como proporcionado por el procesamiento de electrodeposición DC; pulso de reposo que varía de 0 a 10000 ms, pulso inverso de trabajo que varía de 0 a 500 ms; densidad máxima de corriente directa que varía de 5 a 10000 mA/cm^2; densidad máxima de corriente inversa que varía de 5 a 20000 mA/cm^2 excepto cuando el pulso inverso de trabajo es cero y luego la densidad máxima de corriente inversa no es aplicable; frecuencia que varía de 0 a 1000 Hz; un ciclo de trabajo que varía del 5 al 100%; velocidad de rotación de electrodo de trabajo que varía de 0 a 1000 rpm; temperatura de baño que varía de 0 a 100°C; cuando se utilizan dos o más ánodos solubles de diferente composición química el uno del otro, la fracción de corriente promedia en cada ánodo que varía de 5% al 95%; tasa de agitación de baño que varía de 1 a 6000 ml/(min · cm^2) de área de ánodo o cátodo; dirección de flujo de baño al cátodo que varía de tangencial a incidente (es decir, perpendicular); apantallamiento(s) de ánodo, cubriendo físicamente entre el 0 al 95% del área geométrica de superficie de ánodo(s); y las concentraciones de materiales electroquímicamente inertes en el baño de entre el 0 y el 70% en volumen; y modular al menos uno de estos parámetros, por ejemplo, dos o más de estos parámetros, durante la electrodeposición para causar variación en más de un 10% de al menos una propiedad en el depósito por lo menos en la dirección deposición. La propiedad en el depósito que se varía se selecciona del grupo que consiste en tamaño de grano, dureza, límite de fluencia, módulo de Young, resistencia, límite elástico, ductilidad, tensión de depósito interno o residual, rigidez, composición química, tasa de corrosión, coeficiente de expansión térmica, coeficiente de fricción, conductividad eléctrica, fuerza coercitiva magnética, grosor de grado, y en el caso de materiales compuestos de matriz metálica (composiciones metálicas con partículas en él), fracción de volumen de partículas, tamaño de partícula de partículas, forma de partículas y/o de la química de partículas. El procedimiento proporciona un espesor de depósito que varía de 20 micras a 5 cm que tienen una microestructura de grano fino con tamaño de grano que varía de 2 nm a 10 000 nm a lo largo de 1,5 nm a 5 cm de dicho espesor.

En una segunda realización de la invención en este documento, se proporciona un artículo que tiene una capa metálica depositada electrolíticamente, donde la capa metálica puede ser, por ejemplo, una capa de metal, de aleación de metal o de material compuesto de matriz metálica, que tiene (a) un espesor de entre 30 nm y 5 cm y un peso entre el 5 y el 100% del peso total del artículo, (b) al menos una propiedad de dicha capa metálica siendo seleccionado del grupo que consiste en composición química, tamaño de grano, dureza, límite de fluencia, módulo de Young, capacidad de resistencia, límite elástico, ductilidad, tensión interna, rigidez, coeficiente de expansión térmica, coeficiente de fricción, conductividad eléctrica, fuerza coercitiva magnética, espesor, y en el caso de la capa de material compuesto de matriz metálica, la fracción de volumen de partículas, tamaño de partícula de partículas, forma de partículas y/o química de partículas, variado en más de un 10% en una dirección de altura de capa;

teniendo dicha capa metálica una microestructura de grano fino con un tamaño promedio de grano que varía de 2 nm a 10 000 nm a lo largo de 1,5 nm a 5 cm de dicho espesor.

Tal como se usa aquí, el término "artículo", significa un objeto, una parte o la totalidad de lo que contiene el depósito de propiedad variable.

Tal como se usa aquí, el término "depósito" significa capa de depósito o cuerpo de depósito independiente.

Tal como se usa aquí, el término "espesor" se refiere a profundidad en una dirección de depósito.

Tal como se usa aquí, el término "nivel" significa una porción de espesor del depósito en una dirección de depósito.

Tal como se usa aquí, el término "grado de depósito" significa nivel o capa de depósito.

Tal como se usa aquí, el término "corriente promedia catódica" ($I_{promedio}$) significa la "corriente promedia" que resulta en la deposición del material metálico y se expresa como la media de la carga catódica menos la inversa, expresado en mA x ms dividido por la suma del tiempo de trabajo, de reposo e inverso expresado en ms, es decir, = ($I_{pico}t_{trabajo}$-$Inversoxt_{an}$)/($T_{trabajo}$+ $T_{trabajo}$+ T_{reposo}), Donde "x" significa "multiplicado por".

Tal como se usa aquí, el término "pulso directo" significa pulso de deposición catódica que afecta al depósito metálico sobre la pieza de trabajo y "pulso directo de trabajo" significa la duración del pulso de deposición catódica expresada en ms: $t_{trabajo}$

Tal como se usa aquí, el término "tiempo de reposo", significa la duración, donde no pasa ninguna corriente expresado en ms: t_{reposo}

Tal como se usa aquí, el término "pulso inverso de trabajo", significa la duración del pulso inverso (anódico): t_{an}

Tal como se usa aquí el término "área de electrodo" significa el área de superficie geométrica que se metaliza eficazmente sobre la pieza de trabajo que puede ser un sustrato permanente o un cátodo temporal expresado en cm^2.

Tal como se utiliza aquí, el término "densidad máxima de corriente directa" significa la densidad de corriente del pulso de deposición catódica expresado en mA/cm^2: I_{pico}

Tal como se usa aquí, el término "densidad máxima de corriente inversa" significa la densidad de corriente del pulso inverso/anódico expresado en mA/cm^2: $I_{inverso}$ o $I_{anódico}$

Tal como se usa aquí, el término "ciclo de trabajo" significa el tiempo de trabajo catódica dividido por la suma de todos los tiempos (de trabajo, de reposo y tiempo anódico (también referido como pulso inverso de trabajo)).

Como se usa en este documento, el término "tensión de depósito" significa la tensión interna del depósito que puede ser a la compresión o de la tensión y por lo general se expresa en psi o ksi.

Tal como se usa aquí, el término "rigidez" significa la resistencia de un cuerpo elástico a la deflexión o deformación por una fuerza aplicada.

Tal como se usa aquí, el término "composición química" significa composición química de la matriz depositada electrolíticamente.

Tal como se usa aquí el término "direcciones" hace referencia al sistema de coordenadas cartesianas tridimensionales definiendo las tres direcciones dimensiones físicas de espacio - longitud, anchura y altura que son perpendiculares entre sí. La profundidad o la altura de una capa depositada electrolíticamente se define por la dirección de deposición tal como se indica en lo sucesivo, e indica el espesor de la capa de depósito. Direcciones de longitud y anchura son perpendiculares a la dirección de altura o profundidad. Si un sustrato a ser metalizado es una placa, el depósito ocurre de manera perpendicular a la placa en la dirección de altura que define el espesor de la capa de depósito. Si un sustrato a ser metalizado es de forma cilíndrica tal como un tubo, la longitud es la dirección axial y la deposición se produce en dirección radial.

En resumen, las variaciones en las propiedades de un grado (nivel) a un grado posterior (nivel) se obtienen mediante la modulación de al menos un parámetro seleccionado de densidad promedio de corriente, I_{pico}, $I_{anódico}$, de trabajo, de reposo, tiempo anódico (también referido como pulso inverso de trabajo), frecuencia, ciclo de trabajo, tasa de rotación de pieza de trabajo, tasa de agitación y de flujo, apantallamiento, temperatura, composición de baño y contenido de baño de partículas y tiempo total de metalizado. En resumen, propiedades de depósito resultantes pueden ser variadas mediante la modulación de las condiciones de deposición incluyen tamaño de grano, dureza,

límite de fluencia, módulo de Young, resistencia, límite elástico, ductilidad, tensión interna y residual, rigidez, composición química, expansión térmica, conductividad eléctrica, fuerza coercitiva magnética, espesor y resistencia a la corrosión. Basado en las enseñanzas proporcionadas, un experto en la técnica sabrá qué parámetro(s) modular para lograr la variación de propiedad deseada, que también se ilustra en los ejemplos a continuación.

Variación de la fracción de volumen de partículas de un grado (nivel o capa) a un grado posterior (nivel o capa) se obtiene mediante la modulación de adiciones de material inertes Concentraciones de partículas electroquímicamente inertes mínimas suspendidas en el baño pueden ser, por ejemplo, el 0%, 5% o 10 % en volumen (vol%). Como sólo las partículas suspendidas en el electrolito y contactando cátodo se podrán incorporar en el depósito, tasa de agitación y la dirección de flujo se pueden utilizar como parámetros adecuados para cambiar el contenido de partículas en el baño y por lo tanto en el depósito. Concentración de partículas electroquímicamente inerte máxima suspendidas en el baño puede ser, por ejemplo, el 50, 75 o 95% en volumen. Cuando se reduce la velocidad de agitación, partículas, dependiendo de su densidad relativa del electrolito, o bien precipitan al fondo del tanque o flotan en la parte superior y por lo tanto no pueden ser incorporadas en el depósito. Contenido de partículas en el electrolito en la proximidad del cátodo es modulado para efectuar un contenido de partículas en el depósito que varía del 0 al 95% en volumen.

Variación del tamaño de partícula de partículas, forma de partículas y la química de partículas de un grado (nivel o capa) a un grado posterior (nivel o capa) se obtiene mediante el cambio de adiciones de material inertes es decir filtrar partículas para proporcionar un grado (nivel o capa) y añadiendo partículas para proporcionar otro grado (nivel o capa).

La modulación de la densidad promedio de corriente catódica y la densidad máxima de corriente directa y la densidad máxima de corriente inversa causan una variación en el tamaño de grano, la aleación y la composición de matriz metálica. El aumento de la densidad de corriente directa promedio y máxima suele causar una disminución en el tamaño de grano.

La modulación del pulso directo de trabajo, de reposo y tiempo anódico (pulso inverso de trabajo) provoca variación en el tamaño de grano, la aleación y la composición de matriz metálica. El aumento del tiempo de trabajo en general aumenta el tamaño del grano, aumentando el tiempo de reposo por lo general resulta en la disminución de tamaño de grano y aumentar el tiempo anódico por lo general aumenta el tamaño del grano.

La modulación del ciclo de trabajo, la velocidad de rotación de cátodo, composición de baño, tasa de pH y agitación provoca una variación en el tamaño de grano, aleación y composición de matriz metálica como se ilustra en los ejemplos.

Apantalladas el ánodo es proteger del 0 al 95% del área geométrica de ánodo utilizando, es decir, una hoja de polipropileno u otras láminas o membranas impermeables de electrolitos.

La modulación de la adición de material inerte produce una variación en la composición del depósito como se ilustra en los ejemplos.

En resumen, electrodepósito de propiedad variable se puede obtener ajustando adecuadamente los parámetros de electrodeposición (condiciones) durante el curso de electrodeposición para producir estructuras de propiedad funcionalmente variables para satisfacer los requisitos para componentes que ningún material único de propiedad invariable puede satisfacer.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una vista en sección transversal de resultado del Ejemplo de trabajo I y muestra una capa de Ni variable de propiedad variable depositando electrolíticamente que consiste en tres secciones cada uno de aproximadamente 160 ± 10% micras de espesor) con tamaños de grano medio de 40 nm, 85 nm y 275 nm, respectivamente (dureza respectivamente 470/416/214VHN) y un perfil de propiedad variable escalonada. Las indentaciones creadas por la punta del probador de dureza indicativo de la diferente dureza son visibles.

La Figura 2 es una imagen de SEM (electrones dispersadas) atrás de un material de Co-SiC nanocristalino formado electrolíticamente después de su eliminación del sustrato con la variación en la propiedad por etapas mediante el cambio de las configuraciones de flujo de un flujo incidente (el 20% en volumen de SiC) a un flujo tangencial (el 5 vol % de SiC) y muestra los resultados del Ejemplo de Trabajo. VIII.

La Figura 3 es una vista en sección transversal de la capa de Ni de propiedad variable depositada electrolíticamente que consiste en tres capas y muestra los resultados del Ejemplo de Trabajo IX. La primera capa (espesor: aproximadamente 60 micras) se compone de Ni nanocristalino puro con un tamaño promedio de grano de 20 nm, la segunda capa está compuesta de una capa nanocristalina de Ni-5,6% de P que tiene una microestructura amorfa (espesor: aproximadamente 75 micras) y la tercera capa es un material compuesto de matriz metálica que

comprende una capa nanocristalina Ni-5,6% de P (tamaño de grano promedio: 12 nm) con partículas de B_4C (espesor: aproximadamente 60 micras) en el mismo.

La Figura 4 muestra la concentración de hierro, coeficiente de expansión térmica y límite de fluencia en función de la distancia desde la superficie de sustrato y muestra los resultados de Ejemplo de trabajo X.

La Figura 5 muestra una aleación de Ni-Fe de grano fino infiltrado en un sustrato de carbono vítreo poroso para graduar la porosidad y composición y representa los resultados del Ejemplo de Trabajo XI.

La Figura 6 muestra el contenido de Fe a través de la sección transversal de una lámina de aleación de NiFe de grano fino depositada electrolíticamente y representa los resultados de los Ejemplos de Trabajo XII.

La Figura 7 es una vista en sección transversal de la estructura de Fe de múltiples capas y de propiedad variable depositada electrolíticamente del Ejemplo de trabajo XIII que consiste en varias capas. La primera capa (espesor: aproximadamente 12 micras) cerca de la parte superior de la imagen es la capa de cobre inicial que se utilizó para volver el sustrato polimérico (eliminado después de la electrodeposición y no ilustrado en la imagen) eléctricamente conductor. La segunda capa (espesor: aproximadamente 100 micras) se compone de Fe puro dúctil de grano grueso con un tamaño promedio de grano de 20 micras; capas posteriores (espesor de capa individual: alrededor de 2,5 micras) se alternan entre Fe de grano fino y Fe de grano grueso. El espesor de toda la estructura es de aproximadamente 540 micras.

La Figura 8 muestra gráficos del% en peso de Fe frente a la distancia desde el centro y muestra graduación simultánea en la dirección de depósito del Ejemplo de trabajo XIV.

La Figura 9 muestra gráficos de % en peso de hierro frente a la distancia desde la parte inferior y muestra los resultados del Ejemplo de trabajo XV.

La Figura 10 es una vista en sección transversal de resultado del Ejemplo de trabajo XVI y muestra una diana de pulverización catódica de Cu de 500 micras de espesor de propiedad variable depositada electrolíticamente que consiste en dos capas, teniendo la primera capa unas 300 micras de grosor, con un tamaño promedio de grano de 650 nm seguida de una capa de 200 micras de grosor de granos ultra finos, con un tamaño promedio de grano de 70 nm. Las indentaciones creadas por la punta del probador de dureza son indicativas de los diferentes valores de dureza.

Descripción detallada

Una célula electrolítica adecuada para su uso en el procedimiento presente se ilustra y se describe en Erb. et al., patentes US N^{os}. 5.352.266 y 5.433.797 y Palumbo in US 2005/0205425A1 describe configuraciones de metalizado de tanque, barril, tambor y cepillo para metalizar materiales metálicos de grano fino.

La célula electrolítica tiene un ánodo o más de un ánodo y un cátodo o más de un cátodo y contiene un baño de electrolito acuoso que contiene iones del material metálico a ser depositados. El(los) cátodo(s) y el(los) ánodo(s) están conectados a una fuente de corriente continua o de corriente pulsante que es proporcionada por un suministro de alimentación adecuada. El depósito es en el cátodo.

El tanque de metalizado o célula de metalizado está equipado con un sistema de circulación de fluido.

El ánodo puede ser dimensionalmente estable, por ejemplo, de platino o grafito, o puede ser un ánodo soluble que sirve como una fuente de material a depositar.

En el caso de un depósito independiente, el cátodo está fabricado de un material que facilita la eliminación de depósito por ejemplo, de titanio y de grafito, y es reutilizable.

En el caso de depósito como una capa o recubrimiento, el cátodo es un material metálico, por ejemplo, metal o aleación de metal, plástico (polímero) metalizado adecuadamente u otro material, tal como se describe más adelante y por lo tanto se utiliza como un sustrato permanente.

El procedimiento de la invención en un caso, comprende las etapas de colocar una pieza de trabajo que es inherentemente conductora o adecuadamente vuelta conductora, es decir, que es para ser un sustrato permanente para ser provista de una capa o recubrimiento de depósito electrolítico como un cátodo o depende de un cátodo reutilizable, donde el depósito electrolítico es a ser eliminado, en la celda electrolítica, que proporciona conexiones eléctricas al cátodo a ser metalizado y para uno o más ánodos y galvanizar un material metálico con una microestructura y composición predeterminada sobre al menos parte de una superficie externa del cátodo utilizando corriente directa o de corriente directa pulsando y modulando el(los) parámetro(s) de funcionamiento descrito

anteriormente o a continuación para obtener una propiedad variable de depósito electrolítico en una dirección de depósito de acuerdo a la propiedad o propiedades funcionales como se describió anteriormente.

Los intervalos para la densidad de corriente catódica, el pulso directo de trabajo, de reposo, pulso inverso (anódico) de trabajo, densidad máxima de corriente directa, densidad máxima de corriente inversa, ciclo de trabajo, velocidad de rotación de electrodo, temperatura de baño, composición de baño, tasa de agitación de baño, apantallamiento y adiciones inertes se han dado anteriormente.

Los parámetros de funcionamiento incluyen frecuencia que varía de 0 a 1000 Hz, pulso directo de trabajo que varía de 0,1 a 500 ms, tiempos de reposo que varían de 0 a 10000 ms, y pulso inverso de trabajo que varía desde 0 a 500 ms.

Pasamos ahora con más detalle a la modulación de los parámetros de proceso.

Modulación de todos los parámetros eléctricos, es decir, densidad de corriente catódica, pulso directo de trabajo, tiempo de reposo, pulso inverso de trabajo, densidad máxima de corriente directa, densidad máxima de corriente inversa, ciclo de trabajo y la frecuencia se pueden llevar a cabo utilizando el suministro de alimentación.

Modulación de la velocidad de rotación de electrodo puede llevarse a cabo mediante el uso de un motor de velocidad variable acoplado al cátodo para permitir su rotación.

Modulación de la temperatura de baño puede llevarse a cabo por un calentador, es decir, un calentador de inmersión.

Modulación de la composición de baño puede ser llevado a cabo selectiva y reversiblemente, por una o más etapas que comprenden el uso de una bomba de dosificación para añadir solución (componente (s)); añadir, eliminar o modificar componentes seleccionados utilizando un bucle de circulación/desviación; usar un ánodo soluble con control de corriente anódica para suministrar especies iónicas; usar un ánodo soluble y un ánodo dimensionalmente estable; usar dos o más ánodos solubles de diferente composición con control de corriente individual en el caso de depósito de aleación; usar agitación de aire para oxidar selectivamente componente(s) baño; usar agitación para controlar contenidos de partículas; y mezclar para afectar a concentración (concentraciones), de iones local en la superficie de cátodo.

Modulación de pH de baño, por ejemplo, en el rango de pH de 0 a 12, puede llevarse a cabo mediante la adición de ácido o base.

Modulación de la tasa de agitación de baño puede llevarse a cabo mediante la variación de velocidad de bomba, la dirección del flujo, el uso de eductores.

Modulación de área(s) de ánodo(s) se puede llevar a cabo variando el(las) área(s) de ánodo geométrica(s), electroquímicamente eficaz(eficaces) mediante el apantallamiento.

Modulación de la inclusión de partículas puede llevarse a cabo a través de una mayor agitación de baño y como se describe más adelante.

Parámetros de resultado de propiedades se enumeran a continuación.

Espesor mínimo del electrodepósito [µm]: 25; 30; 50

Espesor máximo del electrodepósito [mm]: 5; 25; 50;

Espesor mínimo de una subcapa de grano fino [nm]: 1,5; 25; 50

Espesor máximo de una subcapa de grano fino [µm]: 50, 250, 500; 1000; 25.000

Tamaño mínimo de grano promedio [nm]: amorfo (es decir, sin granos sino estructuras cristalinas); 2; 5

Tamaño máximo de grano promedio [nm]: 250; 500; 1000; 5000; 10000; 250000

Tensión mínima de la subcapa o la capa depositada electrolíticamente (en tensión o compresión) [MPa]: 0; 6,9; 34,5 ([ksia]: 0; 1; 5)

Tensión máxima de la subcapa o la capa depositada electrolíticamente (en tensión o compresión) [MPa]: 172; 345; 1379 ([ksia]: 25; 50; 200)

Ductilidad mínima del electrodepósito [% de elongación en tensión]: 0,5; 1; 2,5

Ductilidad máxima del electrodepósito [% de elongación en tensión]: 5; 15; 30

Dureza [VHN]: 50 a 2000

Límite de fluencia [MPa]: 100 a 3000

Módulo de Young [MPa]; 50 a 300

Resistencia [MPa]: 0-25-25

Rango elástico [%]: 0,25 a 2,5,

Coeficiente de expansión térmica [ppm/K]: 0 a 50

Coeficiente de fricción: 0,01 a 1

Resistividad eléctrica [micro Ohm-cm]: 1 a 100

Las tasas de depósito utilizados son por lo menos 0,001 mm/h, preferiblemente por lo menos 0,01 mm/h, y más preferiblemente por lo menos 0,10 mm/h.

Tal como se usa aquí, el término "dirección de depósito" significa la dirección del flujo de corriente entre el ánodo y el cátodo en la celda de deposición electrolítica y la acumulación resultante en la capa depositada electrolíticamente sobre el cátodo y si el cátodo es una placa plana la dirección de depósito es perpendicular al cátodo.

Pasamos ahora a los materiales metálicos que se deposita electrolíticamente.

En un caso, el material metálico es un metal seleccionado del grupo que consiste en Ag, Au, Cu, Co, Cr, Mo, Ni, Sn, Fe, Pd, Pb, Pt, Rh, Ru y Zn. En otras palabras, la electrodeposición de un metal puro para obtener un producto de propiedad variable es una opción a diferencia del caso de Detor US 2006/0272949 y se ilustra en el Ejemplo de Trabajo I.

En otro caso, el material metálico es una aleación de uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Ag, Au, Cu, Co, Cr, Mo, Ni, Sn, Fe, Pd, Pb, Pt, Rh, Ru y Zn y opcionalmente uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en B, P, C, Mo, S y W; en el que en una aleación binaria en la que un elemento es Ni, Fe, o Co, el otro elemento no es W, Mo o P; y en el que en una aleación binaria en la que un elemento es Ni, el otro elemento no es Fe; y en el que en una aleación binaria en la que un elemento es Co, el otro elemento no es Zn; y en el que en una aleación binaria en la que un elemento es Cu, el otro elemento no es Ag; y en el que en un aliado binario en la que un elemento es Cr, el otro elemento no es P; y en el que mueren las aleaciones ternarias de Ni-W-B y de Co-Ni-P están excluidas.

En aún otro caso, el material metálico contiene:

(i) uno o más metales seleccionados del grupo que consiste en Ag, Au, Cu, Co, Cr, Mo, Ni, Sn, Fe, Pd, Pb, Pt, Rh, Ru y Zn;
(ii) al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en C, O y S;
y
(iii) opcionalmente al menos uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en B, P, Mo y W.

Elementos del grupo (ii) se proporcionan en el intervalo de 10 ppm al 5%, los elementos del grupo (iii) en el intervalo de 500 ppm al 25%, siendo la balance los elementos del grupo (i) que típicamente varían del 75% al 99,9%.

Nos dirigimos a un caso en el que el electrodepósito es de material metálico que contiene partícula, es decir, de material compuesto de matriz metálica. El material metálico es como se describe anteriormente. Aditivos particulados adecuados para la preparación de compuestos de matriz metálica incluyen polvos metálicos (Ag, Al, Cu, In, Mg, Si, Sn, Pt, Ti, V, W, Zn); polvos de aleación de metal; polvos de óxido de metal de Al, Co, Cu , In, Mg, Ni, Si, Sn, V y Zn; nitruros de Al, B y Si; carbono (polvo de grafito, polvo de carbono, fibras de grafito, Buckminster fullerenos, nanotubos de carbono, diamante); carburos de B, Cr, Bi, Si, W; vidrio, materiales orgánicos, incluyendo polímeros, tales como politetrafluoroetileno, polietileno, polipropileno, copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno, cloruro de polivinilo, resinas de epoxi. El tamaño de partícula promedio particulado es típicamente inferior a 10000 nm (10 µm), más preferiblemente, por debajo de 500 µm, aún más preferiblemente por debajo de 100 µm.

En el caso donde el producto contiene partículas, las partículas son parte del baño de metalizado y se depositan con el material metálico. En otras palabras, los materiales compuestos de matriz metálica están galvanizados. Los componentes de partículas no participan en la reducción electroquímica como es el caso con los componentes metálicos y simplemente son incorporadas en el depósito depositado electrolíticamente por inclusión. Para la graduación, se aplica lo siguiente. El contenido en volumen de las partículas puede ser controlado para un grado posterior mediante la adición de una concentración más alta de partículas al baño para aumentar la concentración de partículas en el baño, o por disminución de la concentración de partículas en el baño, por ejemplo, mediante el filtrado de partículas para bajar el volumen de partículas en un siguiente electrodepósito. Alternativamente, tasas de agitación y/o patrones de flujo se pueden utilizar para controlar la cantidad de partículas en suspensión en el baño, con mayores tasas de agitación generalmente resultando en un aumento de contenido de partículas en los depósitos.

Pasamos ahora a donde el electrodepósito es para una forma independiente. La forma independiente se desprende de cátodo que se puede desprender como un cátodo de titanio como se describe anteriormente. La utilidad de una forma independiente es, por ejemplo, para artículos formados electrolíticamente tales como láminas, placas, tubos y artículos de forma compleja.

Pasamos ahora a donde el electrodepósito es como una capa o recubrimiento sobre un sustrato permanente. En este caso, el sustrato permanente es el cátodo.

Sustratos permanentes adecuados incluyen una variedad de sustratos metálicos (por ejemplo, todos los aceros, metales y aleaciones de Al, Cu, Co, Ni, Fe, Mo, Pt, Ti, W y Zr), substratos basados en material basado en carbono (por ejemplo, carbono, diamante, grafito, fibras de grafito y nanotubos de carbono); y sustratos de polímero. Los materiales poliméricos adecuados para sustratos poliméricos incluyen polímeros termoendurecibles tales como epoxi con o sin relleno, resinas fenólicas y de melamina, polímeros termoplásticos tales como poliolefinas termoplásticas (TPO), poliamidas, materiales compuestos de resina de poliamida rellenados con mineral, polietilenos, polipropilenos, polímeros clorados tales como cloruro de polivinilo (PVC), polímeros fluorados tales como politetrafluoroetileno (PTFE), policarbonatos, poliésteres, polímeros de cristal líquido tales como poliésteres aromáticos parcialmente cristalinos a base de ácido p-hidroxibenzoico y monómeros relacionados, policarbonatos y copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) y sus mezclas. Cargas adecuadas para los materiales compuestos de resina epoxi rellenos incluyen fibras de vidrio, carbono, nanotubos de carbono, grafito, fibras de grafito, metales, aleaciones de metales, cerámicas y cargas minerales tales como talco, silicato de calcio, sílice, carbonato de calcio, alúmina, dióxido de titanio, ferrita, y silicatos mixtos (por ejemplo bentonita o piedra pómez), y están presentes en una cantidad de hasta el 70% en peso. Materiales compuestos de resina de poliamida rellenados con mineral contienen cargas minerales en polvo (por ejemplo, 0,2 a 30 micras) tales como talco, silicato de calcio, sílice, carbonato de calcio, alúmina, dióxido de titanio, ferrita y silicatos mixtos (por ejemplo, bentonita o piedra pómez) y contenidos de minerales de hasta aproximadamente el 40% en peso y proporciona alta resistencia a un costo relativamente bajo.

Pasamos ahora a los casos en que se depositada electrolíticamente recubrimientos o capas y estén anclados en al menos parte de una estructura compleja, perforado o poroso, por ejemplo, una espuma, un fieltro, ropa, o una placa perforada o se infiltran en al menos parte de un estructura sólida, al grado de la estructura (por ejemplo, la composición y porosidad) del artículo resultante. Las estructuras sólidas incluyen, por ejemplo, los núcleos de los paneles sandwich, estructuras de absorción de energía, es decir cajas de choque para automóviles tales como parachoques, capas de absorción de energía en cuerpo de múltiples componentes y armaduras o aplicaciones de vehículos que requieren protección contra explosiones de minas y similares. Las estructuras porosas incluyen espumas celulares al azar (por ejemplo, cupones reticulado de espuma de célula abierta de carbono) y arquitecturas celulares periódicas (por ejemplo, panales). Esto se ilustra en el Ejemplo de Trabajo IX y la figura 5.

Cuando un sustrato a ser proporcionado con una capa o recubrimiento depositado electrolíticamente es poco conductor o no conductor, puede ser metalizado para que sea suficientemente conductor para el metalizado, por ejemplo, mediante la aplicación de una capa fina de material conductor, por ejemplo, mediante deposición sin corriente eléctrica o mediante la aplicación de una pintura eléctricamente conductora. Así, la presente invención abarca proporcionar una capa o recubrimiento a prácticamente cualquier material de sustrato.

El electrodepósito de propiedad variable puede ser adecuadamente expuesto a un tratamiento de acabado, que puede incluir, entre otros, galvanoplastia, es decir, el cromado y la aplicación de un material polimérico, es decir, una pintura o adhesivo.

Pasamos ahora a los beneficios y la utilidad del procedimiento de la invención.

Se observa que la invención requiere un único sistema de celda electrolítica, es decir, un único tanque de metalizado Beneficios de ello incluyen la eliminación de etapas de lavado cuando los sustratos se mueven de tanque de metalizado a tanque de metalizado, reduciendo el coste del agua y la eliminación del problema de contaminación

cruzada/retirada que es importante sobre todo cuando se metalizan piezas de formas complejas que retienen electrolito en las ranuras, tasas y cavidades que no drenan cuando se retira una parte del tanque de metalizado. Beneficios incluyen también que no hay necesidad de usar varias configuraciones de deposición y que no hay necesidad de aplicación secuencial de capas distintas moviendo el sustrato forma tanque a tanque como se emplea comúnmente en la fabricación de laminados o para lograr propiedades de propiedad variable empleando simultáneamente dos procesos o empleando tratamientos posteriores plurales.

Electrodepósitos de materiales metálicos de propiedad variable que contienen al menos en parte una microestructura de grano fino proporcionan propiedades generales superiores mecánicas en comparación con depósitos de materiales metálicos monolíticos de grano fino (tamaño de grano promedio de 2 nm a 5 micras), completamente, de grano grueso (tamaño medio de grano >20 micras) o completamente amorfo, por ejemplo, la superficie se beneficia del depósito de grano fino de alta dureza (de alta resistencia al desgaste), de alta resistencia para proporcionar un alto grado de deformación elástica; la alta ductilidad y el rendimiento mejorado de corrosión se beneficia de depósitos metálicos de grano grueso , y/o la alta dureza, alta resistencia al desgaste y la falta de corrosión intergranular se beneficia de una microestructura amorfa de ninguna porosidad.

Numerosas aplicaciones se benefician de diferentes propiedades en diferentes secciones/ubicaciones de una parte. Como un ejemplo, una pieza compleja tal como una articulación de cadera artificial puede requerir diferentes propiedades en diferentes secciones de la parte, por ejemplo, la superficie de articulación esférica tiene que tener alta dureza para reducir el desgaste (que se puede lograr por el refinamiento del grano y/o grado de material compuesto de matriz metálica, es decir, nivel o capa) y para ser lúbrico (que se logra mediante el uso de partículas adecuados, por ejemplo, grafito, diamante, metales o compuestos orgánicos cuasicristalinas en un grado de material compuesto de matriz metálica) para facilidad de movimiento, mientras que el vástago debe ser más dúctil y áspero y poroso en una superficie exterior para permitir el crecimiento óseo. Esto se consigue preferentemente por la articulación esférica mediante el empleo de un recubrimiento liso empleando refinamiento del grano en una superficie exterior y/o por la inclusión de partículas para formar un material compuesto de matriz metálica en la superficie exterior. Esto se puede lograr en el vástago modulado el tamaño de grano, la composición de depósito y en partículas. Artículos adecuados incluyen equipos médicos incluyendo prótesis ortopédicos, stents y herramientas quirúrgicas; objetos cilíndricos como cañones, barras, tubos, tuberías y varillas; moldes y herramientas y equipos de moldeo, artículos deportivos, incluyendo barras de golf, cabezas y placas flotantes, barras de flecha, bates de béisbol, palos de hockey, palo de pesca, de esquí y de senderismo; esquís y tablas de snowboard, así como sus componentes, incluyendo la fijación, componentes y carcasas para equipos electrónicos, incluyendo teléfonos móviles, dispositivos de asistentes digitales personales (PDA), walkmen, discmen, reproductores de MP3, cámaras digitales y otros dispositivos de grabación, componentes de automoción, incluyendo escudos de golpes, componentes de cabina, incluyendo partes de asiento, partes de armadura; conductos de líquidos, tales como los conductos de combustible; alerones, calandra guardias y estribos, partes de freno, de transmisión, de embrague, de dirección y de suspensión; soportes y pedales, componentes de silenciador, ruedas, marcos de vehículos; bombas de fluidos, tales como las bombas de combustible, de refrigerante, de aceite y de transmisión y sus componentes, los componentes de vivienda y de tanque tales como recogedores de aceite, transmisión u otro fluido que incluyen tanques de gas; tapas eléctricas y de motores; componentes de turbocompresor y similares; y componentes industriales incluyendo, pero no limitado a, herramientas de corte, cuchillas y dispositivos de afilado, así como dianas de pulverización catódica. La(s) capa(s) de material metálico puede(n) ser depositada electrolíticamente sobre las superficies interiores o exteriores de sustratos permanentes y a continuación pueden ser cubierto por o recubierto con materiales metálicos o no metálicos, incluyendo materiales poliméricos. La(s) capa(s) de material metálico también puede(n) formar el miembro estructural de una parte que está incrustado en otro material tal como un polímero orgánico, producido mediante la inserción de la(s) capa(s) de material metálico en un molde adecuado, seguido por moldeo de inyección o compresión de un material polimérico.

Del mismo modo, muchas partes industriales requieren grados (niveles o capas) y/o áreas que requieren diferentes propiedades, es decir, grados con alta dureza, grados (niveles o capas) con alta lubricidad y grados con una buena ductilidad. La alta dureza y alta lubricidad son para un grado exterior y la buena ductilidad es para un grado interior.

Un tipo de artículo de la presente memoria puede ser un componente o parte de una diana de pulverización catódica. Un ejemplo específico de partes comerciales que se benefician de extender capas incluye dianas de pulverización catódica con un espesor total típico entre 50 micras y 2,5 cm y hasta 5 cm. Dianas de pulverización catódica con microestructuras de grano fino (tamaño de grano inferior a 10 micras) proporcionan una uniformidad total mejorada de pulverización catódica y menor formación de arcos de diana en comparación con sus homólogos de grano grueso químicamente equivalentes. Como sólo aproximadamente 1/3 del espesor total de la diana se puede utilizar en realidad sólo es necesario obtener los beneficios de la microestructura de grano fino en la capa cercana a la superficie utilizada en el proceso de pulverización catódica. Esta capa cerca a la superficie consumible tiene una microestructura que es de granos finos y cuasi isótropo con granos equiaxiales con poca textura (valores de intensidad de textura de entre 1 y 20 veces al azar, preferiblemente entre 1 y 10 veces al azar). Una diana de pulverización catódica que tiene una microestructura orientada al azar, de grano fino en la región utilizado en la diana de pulverización catódica, por lo tanto resulta en películas de pulverización catódica uniformes y, por consiguiente depositadas uniformemente. Una capa cercana a la superficie de diana de pulverización catódica de

granos finos también resulta en el mantenimiento de una rugosidad superficial aceptable con un mayor tiempo de pulverización catódica y, en última instancia, se traduce en un aumento de la longevidad de diana y utilización de material de diana. El resto de la diana de pulverización catódica distinta de la superficie cercana la cual se consume durante el funcionamiento, por otra parte, no necesita tener microestructura de grano fino, por lo que un grado de no superficie puede tener una mayor estructura de grano que permite reducir el consumo de energía. Así, en un caso, la diana de pulverización catódica contiene al menos dos tamaños de grano distintos, con la capa de superficie de la diana de pulverización catódica comprendiendo una capa de grano fino de granos equiaxiados con un valor de intensidad de textura de entre 1 y 10 veces al azar y un espesor de 50 micras a 2,5 cm. Dianas metálicas de pulverización catódica adecuadas pueden comprender cualquier material metálico enumerados anteriormente, incluyendo Au, Co, Co, Fe, Ni y sus aleaciones. Dianas de pulverización catódica en capas se pueden beneficiar de ser sometida a un tratamiento térmico de recristalización para mejorar aún más el rendimiento de diana de pulverización catódica reduciendo tensión y textura de la superficie cercana preservar la coherencia cercana a la superficie.

El enfoque de propiedad variable de dirección de deposición es particularmente adecuado cuando una capa de grano fino exhibe una tensión y/o fragilidad interna y significativa, cuando se aplica como un recubrimiento tiende a agrietarse y/o delaminarse de un sustrato o, en el caso de estructuras independientes, agrietarse y desintegrarse al formarse o formándose en uso (es decir, flexión o tensión). Esto se acomoda por la invención en este documento proporcionado también grado o grados (niveles o capas) con diferentes microestructuras, que varían desde una sección amorfa de esencialmente ninguna ductilidad a través de secciones de grano fino de ductilidad limitada a la sección de grano grueso de alta ductilidad.

Ejemplos particulares de este problema siguen.

Un ejemplo específico de un depósito de grano fino que exhibe una tensión interna e importante que son muy frágiles cuando se deposita en forma de grano fino es un depósito de hierro. Cuando el hierro se deposita electrolíticamente en forma nanocristalina está muy tensionada. Valores de tensión internos observados típicamente varían de entre 68,9 a 689,5 MPa (10 a 100 ksi) (a la tracción) para una placa con un valor de resistencia de 550 a 650 VHN. Alta tensión residual afecta negativamente el espesor alcanzable y resulta en una microestructura que es o bien micro-agrietada o bien demasiado tensionada para acomodar cualquier cantidad significativa de deformación plástica en el servicio, que es muy duro, pero exhibe dureza deficiente. Estas deficiencias no pueden ser acomodadas por el tratamiento de calor ya que probablemente debido a las impurezas introducidas durante la deposición electrolítica (por ejemplo, O, C, S y H), un depósito resultante fragiliza al tratamiento térmico. Estas deficiencias impiden el uso de las aplicaciones estructurales de soporte de grano fino. Estas deficiencias son acomodadas también porque también proporcionan un grado o grados (niveles o capas) con capas dúctiles y frágiles alternantes como se ilustra en el ejemplo de trabajo XI.

Otros "alta tensión" depósitos metálicos incluyen electrodepósitos de grano fino de Pt, Pd, Rh y Cr donde agrietamiento en los depósitos es un problema. Estructura de propiedad variable también incluyendo, por ejemplo, niveles o capas de capas alternas tensionadas altamente y tensionadas bajamente permite la acumulación de depósitos gruesos proporcionados por la invención en este documento, proporcionar tanto una alta resistencia y tensiones internas totales aceptables para que el agrietamiento no se induce en el electrodepósito en su conjunto.

Otras circunstancias que se benefician de propiedades que varían según la invención en este documento incluyen la incorporación de grado amorfo o cuasi-cristalina (nivel o capa), que son conocidos por proporcionar una dureza significativa a costa de ductilidad, junto con capas alternantes subyacentes de depósitos dúctiles (por ejemplo, capas de grano grueso) para proporcionar una alta dureza total y ductilidad total aceptable de manera que el agrietamiento no se induce en el electrodepósito en su conjunto, tan pronto como el artículo es expuesto a un pequeño grado de flexión o deformación. Además de su alta dureza, materiales metálicos amorfos carecen de la corrosión intergranular así que capas exteriores amorfas de NiP o Co-P proporcionan una excelente protección contra la corrosión. Metales cuasicristalinas, tanto como materiales metálicos de grano fino exhiben un coeficiente bajo de fricción y son por lo tanto "pieles" o capas exteriores adecuados en las aplicaciones que requieren baja fricción, es decir, que implican partes móviles que deslizan el uno contra el otro como ocurre en motores de combustión, motores eléctricos, componentes hidráulicos, amortiguadores automotrices o industriales, acciones en las armas de fuego, etcétera.

Las partes hechas de o recubiertas con materiales de variable propiedad, que son de grano fino en su totalidad o en parte, hechas por la invención como se divulga en este documento, son particularmente útiles para componentes que requieren gran estabilidad dimensional sobre un amplio rango de temperatura de funcionamiento y no son propensos al agrietamiento, desprendimiento o deslaminación. El proceso de electrodeposición en este documento es particularmente adecuado para sintetizar partes rígidas y independientes, fuertes, tenaces, dúctiles, de peso ligero, resistentes al desgaste y a la corrosión y recubrimientos y capas de baja tensión interna.

Cuando se utiliza como recubrimientos sobre sustratos de química similar, el coeficiente de expansión térmica (CTE) entre el recubrimiento y el sustrato permanente puede ser ajustado estrechamente, a pesar de graduación de acuerdo con la invención descrita en este documento, para presentar delaminación durante repetidos ciclos de

temperatura, como el CTE es dictado por la composición química de la parte y relativamente poco afectada por los cambios en el tamaño de grano. En el caso de partes independientes (no utilizando un sustrato permanente) reducir al mínimo los cambios dimensionales dentro de la gama de temperatura de funcionamiento de interés (-80°C a 600°C) puede lograrse con graduación (propiedades que varían entre diferentes niveles o capas) de acuerdo con la presente invención.

En una serie de aplicaciones, por ejemplo, el campo de automoción y aeroespacial, la estabilidad dimensional de los artículos con dimensiones críticas que no cambian en el rango de temperatura de funcionamiento, son vitales. Entre los metales y aleaciones seleccionados, aleaciones de níquel-hierro (por ejemplo, Invar®, una aleación que contiene aproximadamente el 36% en peso de níquel y el 64% en peso de hierro) proporcionan CTEs inusualmente bajos. Tradicionalmente, estos artículos están mecanizados a partir de metal de materia prima de aleación fundido o laminado. Este enfoque es costoso y consume mucho tiempo, y muy ineficiente. Conformar electrolíticamente o recubrir adecuadamente estos artículos depositando electrolíticamente aleaciones de níquel es conocido. Esta invención permite la fabricación de artículos usando un ajuste de CTE, proporcionando la resistencia añadida a través de un grado refinado por grano y permite graduación (propiedades que varían entre niveles o capas) por ejemplo, para mejorar aún más la dureza superficial, la fuerza, etc., según sea necesario.

El proceso de propiedad variable y de electrodeposición de múltiples capas de la presente invención también es adecuado para la reparación de superficies desgastadas y permite la renovación de partes recubriendo de forma selectiva, por ejemplo, zonas desgastadas o toda la parte con una capa de química similar, pero, por ejemplo, graduación para proporcionar un grado con tamaño de grano pequeño, para mejorar el rendimiento al desgaste y aumentar la vida de servicio.

Artículos hechos de acuerdo con el proceso de propiedad variable y/o de electrodeposición en capas de esta invención encuentran su uso en una variedad de aplicaciones que requieren capas o recubrimientos duraderos, de peso ligero, de alta resistencia que proporcionan características mejoradas de fiabilidad, durabilidad y rendimiento. Las aplicaciones incluyen componentes de automóviles, partes aeroespaciales, partes de defensa, productos de consumo, partes y productos industriales, componentes médicos y artículos deportivos. Partes industriales adecuados incluyen, entre otros, varillas, rollos, tubos o barras utilizados, por ejemplo, en aplicaciones industriales tales como en equipos de proceso continuo de fabricación, equipos hidráulicos y similares. Artículos deportivos incluyen palos de esquí y senderismo, cañas de pescar, barras de palo de golf, cañones, palos de hockey, palos de lacrosse, bates de béisbol/softball, cuadros de bicicleta; placas tales como placas frontales de la cabeza; de palo de golf así como formas complejas, tales como raquetas deportivas (tenis, racquetball, squash y similares), cabezas y placas frontales de palos de golf, así como componentes de armas de fuego. Partes automotrices incluyen calandra guardias, estribos, alerones, tapas de silenciador, ruedas, marcos de vehículos, soportes estructurales, conductos de fluidos, incluyendo conductos de aire, conductos de combustible, componentes de turbocompresor, partes de aceite, transmisión y frenos, tanques de fluidos y alojamientos incluyendo recogedores de aceite y transmisión, tapas de cabeza de cilindro, bombas de agua y aceite, tanques de gas, alojamientos de bombas, alojamientos eléctricos y cubiertas. Otras aplicaciones incluyen partes y moldes de materiales compuestos de fibra de carbono (CFC). Productos industriales y de consumo incluyen aparatos electrónicos portátiles, como ordenadores portátiles, walkman, discmen, reproductores de MP3, teléfonos móviles y dispositivos tipo BlackBerry®, cámaras y otros dispositivos de grabación de imágenes, así como televisores y partes específicas que incluyen taladros, limas, cuchillos, sierras, cuchillas, dispositivos de afilamiento otras herramientas de corte, pulido y molienda, alojamientos, marcos, bisagras, dianas de pulverización catódica, antenas, así como las pantallas de interferencias electromagnéticas (IMC). Las partes se recubren al menos parcialmente sobre o dentro de su estructura para contener los materiales metálicos de propiedad variable por la invención en este documento. Por ejemplo, la electrodeposición puede ser sobre un sustrato de una prótesis ortopédica, cañón de la pistola, molde, bien deportivo o componente de automoción.

Variando el contenido de partículas, el tamaño de partícula de partículas y la forma y/o la química de partículas entre niveles o capas por el proceso de la invención en este documento puede llevarse a cabo con el fin de controlar una propiedad mecánica de pendiente de partículas, tales como resistencia al desgaste, o, alternativamente, puede llevarse a cabo con el fin de variar el coeficiente de expansión térmica (CTE) del material compuesto de matriz de metal electrodepositado.

La invención de la primera forma de realización se puede emplear para alternar periódicamente capas de depósitos metálicos de tensión interna baja, suave, con capas depositadas más duras, con tensión más alta del mismo metal. Las propiedades mecánicas globales "a granel" dependen, al menos en parte, de la separación entre capas de acuerdo con una relación de Hall-Petch y este enfoque optimiza las propiedades mecánicas y físicas de material macroscópico globales (es decir, resistencia, ductilidad, dureza) a través de la optimización de la microestructura.

En uso de la invención de la primera forma de realización en este documento, la alternancia entre las capas metálica de al menos 1,5 nm de espesor entre tamaños de grano fino y grueso y valores de alta y baja tensión mediante la modulación de las condiciones de la electrodeposición en un solo baño de metalizado puede ser llevado a cabo para superar la inherentemente alta tensión interna de los depósitos de grano fino monolíticos mientras que todavía

mantiene un alto nivel de resistencia mecánica dependiendo con ello de las capas de metal de grano más grueso/más suave para reducir la tensión global macroscópica de metalizado, mientras que depende de las capas de metal de alta resistencia para obtener excelentes propiedades mecánicas globales. Laminados alternantes de múltiples capas suaves/duros son particularmente útiles en numerosas aplicaciones industriales, incluyendo las herramientas de corte, ya que evita el astillamiento y la fractura e incluso pueden volverse auto afilante.

Los ejemplos de trabajo en este documento muestran la modulación de los siguientes parámetros para proporcionar electrodepósitos de propiedad variable: densidad de corriente catódica (Ejemplos de trabajo I, II, III, IV), una pluralidad de ánodos solubles de diferente composición con modulación de fracción de corriente anódica fracción (Ejemplo de trabajo VI y XII), parámetros de pulso (Ejemplos de Trabajo I, II, III, X, XIII, XV y XVI), velocidad de rotación de cátodo (Ejemplo de Trabajo V), porosidad (Ejemplo de trabajo XI), condición de agitación de baño (Ejemplo de trabajo VII), variación en la dirección de flujo en el cátodo (Ejemplos de Trabajo VIII y XIV), composición de baño (Ejemplo de Trabajo IX), adiciones de materiales inertes (Ejemplo de Trabajo IX) y apantallamiento (Ejemplo de trabajo III y XV).

En un uso de la primera realización de la invención en este documento se proporciona una alternancia entre niveles o capas cristalinas y amorfas y/o cuasi-cristalinas para proporcionar beneficios de propiedades mecánicas y químicas globales que no pueden ser logrados por un material uniforme monolítica.

Por la invención de la primera realización en este documento un recubrimiento metálico se puede aplicar a una parte hecha sustancialmente de la misma química para lograr una unión metalúrgica excelente entre un recubrimiento o capa y un sustrato y también tamaño de grano refinado hacia la superficie exterior para mejorar una propiedad física seleccionado del grupo de lubricidad, dureza, resistencia, tenacidad y resistencia al desgaste.

En una alternativa, la invención de la primera realización de la presente memoria proporciona artículos con diversos tamaños de grano, tensiones internas y/o fragilidad que no se agrietan y/o delaminan de un sustrato durante la preparación o durante el uso.

En una alternativa, la invención de la primera realización en este documento proporciona artículos con diversos tamaños de grano que son fuertes, resistentes, duros y resistentes al desgaste y la abrasión, así como de peso ligero

En una alternativa, la invención de la primera realización de la presente memoria proporciona recubrimientos o capas de materiales compuestos de matriz metálica con un cambio en el tamaño de grano y/o texturas cristalográficas en uno o más grados (niveles o capas) para mejorar al menos una propiedad seleccionado del grupo que consiste en tensión interna, resistencia, dureza, tenacidad, ductilidad, coeficiente de fricción, resistencia al rayado y resistencia al desgaste debido a la composición que varía y microestructura entre los niveles y/o capas.

En una alternativa, la invención de la primera realización en este documento proporciona artículos y recubrimientos con material particulado en el mismo mediante un proceso que comprende inicialmente depositar electrolíticamente sobre un sustrato de una química dada una capa o recubrimiento de la misma química para lograr una unión metalúrgica excelente y para ajustar las propiedades físicas (por ejemplo, coeficiente de expansión térmica) del recubrimiento o capa a aquellas de un sustrato y, posteriormente, introducir materia particulada en el baño de metalizado para efectuar una deposición de un material compuesto de matriz metálica para lograr una capa exterior que contiene una fracción de volumen de partículas eficaz para mejorar el rendimiento de desgaste.

Del mismo modo en otros recubrimientos de forma de realización alternativos se proporcionan inicialmente por electrodeposición de un recubrimiento de propiedad variable sobre un sustrato de una química dada inicialmente en forma de grano grueso para reducir la movilidad de hidrógeno y evitar la fragilización por hidrógeno del sustrato seguido de forma continua o de forma abrupta por la reducción del tamaño de grano del recubrimiento, opcionalmente mediante la introducción de un componente de aleación Ejemplos específicos, que este enfoque contempla, implican el uso de sustratos metálicos tales como diversos aceros, y la deposición de recubrimientos a base de Ni, comenzando con la deposición de recubrimientos de níquel puro de grano grueso y la transición a recubrimientos de aleaciones de Ni o de Ni de grano fino, incluyendo Ni-Zn, Ni-Fe, Ni-W, Ni-Mo que son conocidos por resultar en bajas la eficiencia de corriente de metalizado, aumentas las tasas de generación de hidrógeno y aumentas el riesgo de fragilización por hidrógeno.

En otra alternativa, la invención de la primera realización en este documento se utiliza para proporcionar un recubrimiento de propiedad variable de metal y/o aleación de metal y/o material compuesto de matriz metálica en el interior o exterior de un tubo, por ejemplo, para recubrir gradualmente cañón de pistola, por ejemplo, una superficie interna de cañón de pistola, por ejemplo, utilizando un material compuesto de NiW-diamante nanoclistalino o material compuesto de matriz metálica de CoP-diamante nanocristalino, es decir, donde las partículas son partículas de diamante, para mejorar la resistencia al agrietamiento, astillado, desprendimiento y desgaste erosivo, en particular cerca de la cámara como parte de una capa de propiedad variable que sigue siendo duro, resistente al desgaste y de una estabilidad térmica máximamente obtenible, a lo largo de la vida de servicio, junto con una

respuesta de choque térmico que está cerca de aquella de la superficie interior de cañón de sustrato de acero (ajustando el coeficiente de expansión térmica, módulo de Young, resistencia y ductilidad).

En una alternativa, la invención de la primera realización de la presente memoria proporciona un recubrimiento de propiedad variable con la superficie exterior lubricante para una o todas las superficies cortantes o deslizantes de partes seleccionadas, por ejemplo, de componentes hidráulicos, herramientas de corte o mecanismos de deslizamiento de partes tales como acciones de fusiles automatizados y semi-automatizados con grados de metal, aleación o matriz metálica, por ejemplo, materiales compuestos de matriz metálica con inclusiones de NiW-BN nanocristalino o CoP-BN nanocristalino conteniendo también partículas de diamante, para mejorar el coeficiente de fricción de dicha superficie exterior, así como el rendimiento de desgaste y la longevidad de dicha superficie exterior.

Cuando se proporciona un material compuesto de matriz metálica que contiene una capa de propiedad variable, la variación de propiedad variable en el contenido de partículas, tamaño y forma de partícula de partículas y/o química de partículas pueden ser llevadas a cabo para controlar una propiedad mecánica dependiente de partículas, tales como resistencia al desgaste o se pueden llevar a cabo alternativamente para variar el coeficiente de expansión térmica del material compuesto de matriz metálica.

La invención de la primera realización en este documento proporciona recubrimientos, capas o artículos independientes de propiedad variable para aplicaciones que incluyen bienes deportivos (palos y barras de golf, palos de hockey, bates de béisbol, raquetas de tenis, equipos de esquí y snowboard, tableros y recubrimientos de formas complejas, por ejemplo, monopatines), dispositivos médicos (instrumentos de cirugía, stents, partes de prótesis ortopédicas e implantes de perfil alto), aplicaciones de automoción y aeroespaciales, productos de consumo (equipos electrónicos, teléfonos, juguetes, electrodomésticos, herramientas), partes comerciales (cañones, moldes).

En una etapa posterior, las partes que contienen los recubrimientos o capas de propiedad variabl pueden ser sometidos a otras operaciones de acabado según se requiera, incluyendo, pero no limitados a, pulido, tratamiento con cera, pintura, metalizado, es decir metalizado de Cr.

De acuerdo con una alternativa de la primera realización de esta invención, los parches o secciones pueden formarse en áreas seleccionadas de los artículos, sin la necesidad de recubrir la totalidad del artículo, por ejemplo la utilización de técnicas de deposición selectivos tales como, pero no limitados a, la reparación y remodelación de partes.

Pasamos ahora a donde el electrodepósito no sólo está provisto de propiedad variable en la dirección de depósito, pero también dentro de (es decir, a lo largo de la anchura o la longitud de) el depósito, es decir, los parámetros de electrodeposición son moduladas para causar variación en más de un 10% en al menos una propiedad no sólo a lo largo de la profundidad del depósito, pero a lo largo de su longitud y/o anchura. A esto puede referirse como graduación de electrodepósito, multidimensional.

En este caso las propiedades del electrodepósito se cambian en la dirección de depósito, pero también cambian a lo largo de la longitud y/o anchura de depósito mediante la modulación de los parámetros del depósito (condiciones en un tanque de metalizado).

Graduación de electrodepósito multidimension es particularmente adecuada si, sin esto, una capa de grano fino exhibe una tensión y/o fragilidad interna significativa y cuando se aplica como un recubrimiento o capa agrieta y/o deslamina de un sustrato y en el caso de estructuras independientes que agrietan y/o se desintegran al formar o deformar en uso (es decir, al doblarse o cuando está bajo tensión).

Graduación de electrodepósito multidimension puede llevarse a cabo, por ejemplo, en una celda electrolítica tal como se describe previamente equipada con un bucle de recirculación con medios para permitir la variación de tasa de flujo a fin de proporcionar diferente composición de baño como una función de la distancia desde el centro del depósito, graduado a lo largo de un grado de recubrimiento con ello. Esto se ejemplifica en los ejemplos de trabajo III, XIV y XV. Otras formas de llevar esto a cabo incluyen apantallamiento de ánodo, y/o colocar uno de los varios ánodos en una proximidad más cercana a un área a ser variada en propiedad.

Volviendo de nuevo a donde los parámetros de funcionamiento son moduladas para producir grados de diferente tamaño de grano, esto puede afectar la graduación de otras propiedades además del tamaño de grano. Esto se ilustra para el níquel en la Tabla 1 a continuación.

Tabla 1

Variación de las propiedades de Níquel debido a la variación en el tamaño de grano			
	tamaño de grano de 20 nm	tamaño de grano de 100 nm	tamaño de grano de 30 micras

Variación de las propiedades de Níquel debido a la variación en el tamaño de grano			
	tamaño de grano de 20 nm	tamaño de grano de 100 nm	tamaño de grano de 30 micras
Dureza [VHN]	600	350	120
Alargamiento en tensión [%]	2	16,7	30
Tasa de corrosión (determinado en una prueba potenciostático en 2N H2S04) corriente en la región pasiva (500 a 1000 mV vs SCE) [mA/cm^1]	1		0,1

Una explicación más detallada de cómo el cambio de tamaño de grano de níquel afecta a las propiedades físicas sigue: La dureza se incrementa de 120 VHN (para tamaños de grano convencionales mayores de 5 micras) a 350 VHN (tamaño de grano de 100 nm) y en última instancia a 600 VHN (tamaño de grano de 20 nm). La tasa de desgaste para punzón sobre disco seco se reduce de 1330 $\mu m^3/\mu m$ para níquel convencional a 7,9 $\mu m^3/\mu m$ para níquel con un tamaño de grano de 10 nm.

Pasamos ahora a la segunda realización de la invención en este documento.

El artículo en una alternativa también tiene una propiedad que varía en más de un 10% en al menos uno de las direcciones de longitud o la anchura, que está en al menos una de las direcciones perpendiculares a la dirección de depósito.

Dicho artículo tiene preferiblemente una capa metálica, que es un metal puro seleccionado del grupo de Ag, Au, Cu, Co, Cr, Ni, Sn, Fe, Pt y Zn; una aleación de dos o más de estos metales, o una aleación de al menos uno de estos metales y un componente seleccionado del grupo que consiste en Mo, W, C, P, S y Si.

En un caso, la capa metálica del artículo contiene entre el 2,5% al 75% en volumen de materiales en partículas, donde dicho material particulado se selecciona entre el grupo que consiste en polvos metálicos, polvos de aleación de metal y polvos de óxido de metal seleccionado del grupo que consiste en Al, Co , Cu, In, Mg, Ni, Si, Sn, V y Zn; polvos de nitruro seleccionados del grupo que consiste en polvos de nitruro de Al, B y Si; grafito, diamante, nanotubos, fullerenos de Buckminster; carburos seleccionados del grupo que consiste en carburos de B, Cr, Si, W; materiales autolubricantes como MoS_2; y materiales poliméricos sustancialmente inertes.

El artículo puede ser un componente o parte de automoción, aeroespacial, artículos deportivos, aplicación industrial de defensa o de fabricación.

En lo que respecta a los artículos deportivos, el artículo puede ser un componente o parte de equipo deportivo seleccionado del grupo que consiste en palos de golf, cañas de pescar, palos de hockey, bates de béisbol, raquetas de tenis, patines en línea, tabla de snowboard, cuadros de bicicletas y armas de fuego (pistolas, rifles y escopetas). Partes de armas de fuego incluyen componentes de culata, receptor y de tambor, así como cañones.

Con respecto a los palos de golf y bates de béisbol, el artículo puede ser una varilla de palo de golf o bate de béisbol, donde la capa metálica se extiende sobre al menos parte de una superficie interior o exterior de la misma hecha de un material que contiene grafito, donde la capa metálica comprende al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en Ni, Co y Fe.

En cuanto a los palos de golf el artículo puede ser la placa frontal de la cabeza de palo de golf.

El artículo de la segunda realización puede ser todo o una parte de una parte de automóvil seleccionado del grupo que consiste en conductos de líquido, tales como conductos de combustible; alerones, calandra guardias y estribos; partes de frenos, transmisión, embrague, dirección y suspensión; soportes y pedales, componentes de silenciador, ruedas, marcos de vehículos; componentes de bomba, de fluido vivienda y tanque tal como recogedores de aceite, transmisión u otro fluido que incluye tanques de gas, tapas eléctricas y de motor; y componentes del turbocompresor.

El artículo de la segunda realización también puede ser un componente electrónico de cualquiera de ordenadores portátiles, teléfonos celulares, dispositivos asistentes personales digitales, walkman, discmen, reproductores de MP3 y cámaras digitales.

La invención se ilustra en los siguientes Ejemplos de Trabajo III, XIV y XV llevados a cabo en un tanque como se describe anteriormente equipado con un circuito de recirculación de electrolito.

Ejemplo de trabajo I graduación de electrodepósito de níquel puro para graduar tamaño de grano y dureza en la dirección de depósito con modulación de condiciones de electrodeposición

Capas de Ni independientes con propiedad variable y tamaño de grano de múltiples capas se electrodepositó en un cátodo de Ti pulido (10 cm^2) en un baño de níquel Watts modificado (40 1 tanque) usando refinadores de grano, niveladores, abrillantadores, aliviadores de tensión y agentes quelantes (Integran Technologies Inc., Toronto, Ontario, Canadá), rodajas "R" de níquel (Inco Ltd., Sudbury, Ontario, Canadá) se utilizaron como material de ánodo. Agente humectante NPA-91 fue proporcionada por Atotech USA (Rock Hill, Carolina del Sur). La corriente de metalizado fue suministrada por un suministro de alimentación del pulso de Dynatronix (Amery, Wisconsin, EE.UU., Dynanet PDPR 40-100-400). El electrolito y las condiciones de galvanización usados se indican en la Tabla 2. La variación en el tamaño de grano de las capas metálicas se logró mediante la modulación de las condiciones de galvanización como se expone en la Tabla 2. La estructura resultante de propiedad variable se muestra en la Figura 1. La figura 1 muestra una sección transversal del Ni electrodepositado después de la eliminación del substrato temporal, que muestra el cambio de tamaño de grano de los mismos. La muestra se incrustó en epoxi, se seccionó transversalmente, se pulió y se determinó la dureza antes de grabar la imagen.

Tabla 2

Condiciones de química de baño y de electrodeposición usadas para electrodepositar una placa de Ni independiente con tres capas distintas de diferente tamaño de grano en la dirección de depósito			
Química de baño			
300 g/l $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ 45 g/l $NiCL_2 \cdot 6H_2O$ 45 g/l de H_3BO_3 5 ml/l NPA-91 2 g/l de sacarinato de sodio agentes quelantes, aliviadores de tensión			
Condiciones de metalizado			
Temperatura de electrolito: 60 ° C pH: 2,5 Tasa de agitación de electrolito (normalizada para el área de cátodo): 20 ml/(min.cm^2) Velocidad de rotación [RPM]: 0 Dirección de flujo de baño: tangencial Contenido de baño de partículas (en suspensión): N/A Múltiples ánodos: N/A Apantallamiento de ánodo: N/A			
Propiedad variable y configuraciones de múltiples capas	**1**	**2**	**3**
Densidad de corriente promedio ($I_{promedio}$) [MA/cm^2]	50	80	80
Densidad máxima de corriente directa [mA/cm^2]	89	320	320
Pulso directo de trabajo [ms]	90	8	2
Tiempo de reposo [ms]	0	24	6
Pulso inverso de trabajo [ms]	10	0	0
Densidad máxima de corriente de pulso inverso [mA/cm^2]	300	N/A	N/A
Tiempo total de ciclo [ms]	100	32	8
Frecuencia [Hz]	10	31	125
Ciclo de trabajo [%]	90	25	25
Tiempo de metalizado [min]	300	105	105
Espesor de capa [m]	165	145	160
Propiedades de material			
Dureza (VHN)	214	416	470
Tamaño promedio de grano [nm]	275	85	40
Límite fluencia [MPa]	575	700	800
Módulo de Resistencia [MPa]	0,85	1,20	1,52
Elongación de tracción [%]	22	17	7
Coeficiente de fricción	0,87	0,74	0,70

El electrodepósito es útil para artículos que requieren una alta resistencia global con alta dureza, rigidez, límite de fluencia y resistencia en una superficie exterior y baja dureza y buena ductilidad en la otra superficie exterior. Graduación proporciona estos beneficios de una manera elegante. Las aplicaciones típicas incluyen partes donde una de las superficies exteriores necesita proporcionar resistencia al desgaste, de rigidez, de lubricidad, a la abrasión y/o al impacto, mientras se mantiene una alta ductilidad global.

Ejemplo de Trabajo II

Barras de golf de material compuesto que comprenden capas metalizados con Ni puso de diferente tamaño de grano en la dirección de depósito con modulación de condiciones de electrodeposición

Barras de golf de grafito/epoxi de 95 cm de longitud - 1,25 cm de diámetro exterior (área superficial de 400cm^2) fueron recubiertas con Ni de grano fino en un tanque tubular (125 cm de alto, ID: 30 cm, volumen de electrolito: -90 litros) equipado con un batidor, sistema de recirculación y una sola cesta de ánodo. Tubos precursoras de barra golf se montaron en un alimentador de acero inoxidable que se acopló a un rotador. El baño de níquel Watts modificado ilustrado en la Tabla 2 del Ejemplo I se empleó y los tubos precursores se hicieron girar a 15 rpm. Rodajes "R" de niquel (Inco Ltd., Sudbury, Ontario, Canadá) se utilizaron como material de ánodo y la corriente de metalizado fue suministrada por una fuente de alimentación de pulso (Dynatronix, Amery, Wisconsin, EE.UU.). Antes de la galvanización, tubos precursores de grafito/epoxi fueron metalizados con Ni-10P amorfo (ELNIC 101, MacDermid Américas, Waterbury, CT, EE.UU.) a un espesor de alrededor de 1 micra en una etapa convencional. Posteriormente, los tubos metalizados se recubrieron con tres capas de Ni de grano fino como se ilustra en Ejemplo I. La planificación de metalizado se ajustó para conseguir un peso nominal de metalizado de 38,5 g (planificación de metalizado 1 durante 5 minutos, seguido de horario chapado 2 durante 20 minutos, seguido por la planificación de metalizado 3 durante 50 minutos, con un total de 39 Amperios por hora por cada parte en 75 minutos). La barra resultante tenía una capa de Ni graduada que comprenía una capa de Ni amorfa de un grosor de 1 micra, seguido por una capa de níquel de grano fino de un grosor de 5 micras con un tamaño de grano promedio de 275 nm, seguido de una capa de níquel de grano fino de un grosor de 30 micras con un tamaño de grano promedio de 85 nm, y seguido por una capa de níquel de grano fino de un grosor de 75 micras con un tamaño promedio de grano de 40 nm. Como consecuencia de los cambios en el tamaño promedio del grano, límite de fluencia, resistencia, rigidez y ductilidad variaron en consecuencia, se obtuvo una capa de Ni de propiedad variable con propiedades mecánicas hasta ahora no alcanzados. Para fines decorativos y de protección de corrosión añadida las barras fueron recubiertas con cromo (TriMac3 MacDermid Américas, Waterbury, CT, EE.UU.) a un espesor de depósito de alrededor de 1 micrón. Las barras fueron equipadas con cabezas y mangos de palo para producir palos de golf y se expusieron a las pruebas de robot y de campo. La trayectoria de bola era muy consistente, con distancia mejorada y dispersión reducida en comparación con otras barras de golf que no contienen el recubrimiento graduado de grano fino. Resultados similares se obtienen cuando el recubrimiento comprende aleaciones de Ni, Co o aleaciones de Co, incluyendo Co-P con el 0,5 a 15% de P o cuando el artículo a recubrir tiene una geometría más compleja, tales como artículos deportivos que incluyen cabezas de palos de golf, unas placas frontales o bates de béisbol; aparatos electrónicos, incluyendo grabadores de datos, imágenes, voz y de música, dispositivos de transmisión/recepción y de reproducción o partes de automóviles, incluyendo partes y tapas de motor, transmisión y frenos; ejes de transmisión y pistones y similares.

Worlang Ejemplo III

Barras de golf de material compuesto que comprende capas metalizadas con Ni puro de diferente tamaño de grano en la dirección de depósito con modulación y solo su longitud usando apantallamiento de condiciones de electrodeposición

Barras de golf de grafito/epoxi de 95 cm de longitud, de ~1,25 cm de diámetro exterior (área superficial 400cm^2) fueron recubiertas con Ni de grano fino como se ilustra en el Ejemplo II, excepto que el ánodo se apantalló para impartir un perfil de espesor ahusado y graduar el tamaño de grano a lo largo de la superficie de la barra. El empleo de apantallamiento de ánodo y robadores de corriente el perfil de espesor se ajustó a disminuir gradualmente el espesor de la capa metálica de recubrimiento de níquel de 200 micras a 85 micras a lo largo de los 30 cm más bajos del tubo de 95 cm de longitud, mientras que el espesor del recubrimiento de Ni de los restantes 65 cm de la tubo se mantuvo a 85 micras. Específico para el apantallamiento, el ~65% de la superficie de ánodo se cubrió con una hoja de polipropileno para reducir la densidad de corriente local a lo largo de la sección de 65 cm de longitud antes mencionada del tubo destinado a tener un espesor de recubrimiento uniforme. El apantallamiento era ahusado en la transición de espesor de recubrimiento constante a un espesor aumentado de recubrimiento para aumentar gradualmente la densidad de corriente y el espesor de los 30cm restantes del tubo. La forma ahusada real en la zona de transición se determinó por ensayo y error. Debido a la utilización de apantallamiento, la densidad de corriente fue controlada tanto en la dirección de de deposición como a lo largo de la barra que resulta en una capa de níquel que se graduó tanto en la dirección de deposición como a lo largo de la longitud de la barra. Como consecuencia de los cambios correspondientes resultantes en el tamaño promedio del grano, límite de fluencia, rigidez, resistencia y ductilidad se obtuvo, una capa de Ni de propiedad variable con propiedades mecánicas hasta

ahora no alcanzados. Específicamente la capa ahusada de 30 cm de longitud, además de un tamaño de grano graduado a través de la sección transversal, mostró un cambio gradual del tamaño de grano en más de un 10% a lo largo de la longitud de la capa con el tamaño de grano decreciente a medida que el espesor de la capa aumentaba. Para fines decorativos y mayor protección a la corrosión las barras se recubrieron con cromo (TriMac3 MacDermid Américas, Waterbury, CT, EE.UU.) a un espesor de depósito alrededor de 1 micrón: Las barras fueron equipados con cabezas y mangos de palo para producir palos de golf y fueron expuestos a pruebas de robot y de campo. La trayectoria de la bola era muy consistente, con distancia mejorada y dispersión reducida en comparación con otras barras de golf que no contienen el recubrimiento graduado de grano fino. Resultados similares se obtienen cuando el recubrimiento comprende aleaciones de Ni, Co o aleaciones de Co, incluyendo Co-P con el 0,5 a 15% de P o cuando el artículo a recubrir tiene una geometría más compleja tal como una cabeza de palo de golf, una placa frontal o un bate de béisbol; o partes de automóviles, incluyendo partes y tapas de motor, transmisión y frenos, barras y pistones de transmisión y similares.

Ejemplo de Trabajo IV

Electrodepósito de propiedad variable de Nano-Ni-Fe para depositar en grados una composición química en la dirección de depósito con modulación de densidad de corriente

Bloques de espuma porosa de células abiertas de aluminio de 2 x 0,5 x 1" (20 poros por pulgada, ERG Materials and Aerospace Corp., Oakland, California, EE.UU.) fueron rellenado recubriendo con Ni-Fe de grano fino mediante la colocación de los sustratos de espuma como cátodos en un marco de plástico para exponer únicamente el área frontal al electrolito y se sometieron a las condiciones de metalizado se indica en la Tabla 3. Un baño de níquel Watts modificado adaptado para chapado de aleación de Ni-Fe (Integran Technologies Inc., Toronto, Ontario, Canadá) se colocó en un tanque de 40 litros y se empleó una fuentes de alineación de pulso Dynatronix (Amery, Wisconsin, EE.UU., Dynanet PDPR 40-100-400). La composición de electrolito utilizado se proporciona en la Tabla 3 a continuación. Un ánodo de Ni soluble se emplea (Inco Ltd., Sudbury, Ontario, Canadá) y la concentración de Fe se repone continuamente a una tasa para mantener la concentración de Fe constante Esto se lleva a cabo por una "persona experta en la técnica" utilizar adecuadamente una bomba dosificadora y utilizando una solución de sal de hierro para mantener la concentración de Fe en el baño sustancialmente constante. Se variaron las condiciones de metalizado eléctrico, para variar continuamente la composición de la aleación del recubrimiento subiendo gradualmente la densidad de corriente promedio de 0 a 20 mA/cm^2 a una tasa de alrededor de 2 $mA/(cm^2.hora)$. Tabla 3 también muestra el tamaño de grano y composición de aleación en tres grados.

Tabla 3

Condiciones química de baño y de electrodeposición usadas para electrodepositar una placa de aleación Ni-Fe de propiedad variable
Química de baño
260 g/l $NiSo_4$-$6H_2O$
45 g/l $NiCl_2$-$6H_2O$
8 g/l de $FeCl_2$-$4H_2O$
45 g/l de H_3BO_3
46 g/l de citrato sódico ($2H_2O$)
2 g/l de sacarinato de sodio
2,2 ml/l NPA-91
Formulación de alimentación de hierro
11 g/l de $FeCl_2$-$4H_2O$
Tasa de adición: ajustada para mantener una concentración constante de Fe en el baño
Condiciones de metalizado

Condiciones química de baño y de electrodeposición usadas para electrodepositar una placa de aleación Ni-Fe de propiedad variable

Química de baño			
Temperatura de electrolítico: 65°C pH: 2,2 Tasa de agitación de electrolito (normalizada para el área de cátodo): 40 ml/(mim.cm^2) Tiempo Deposición: 10horas Tasa de subida gradual de densidad de corriente promedio: 2 mA/(cm^2. hora) Pulso directo de trabajo [ms]: N/A Tiempo de reposo [ms]: N/A Pulso inverso de trabajo [ms]: N/A Densidad máxima de corriente de pulso inverso [mA/cm^2]: N/A Tiempo total de ciclo: N/A Frecuencia [Hz]: 0 Ciclo de trabajo: 100% Velocidad de rotación [rpm]: 0 Dirección de flujo de baño: perpendicular Contenido de baño de partículas: N/A Múltiples ánodos: N/A Apantallamiento de ánodo: N/A			
Configuración de graduación	**1**	**2**	**3**
Densidad de corriente de "área frontal" geométrica promedio [mA/cm^2]	2	16	20
Propiedades de material			
Contenido de Ni [%]	95	75	63
Contenido de Fe [%]	5	25	30
Tamaño promedio del grano [nm]	15	15	15

La placa de Ni-Fe electrodepositada de propiedad variable es útil para aplicaciones donde se requiere alta resistencia y rigidez que se beneficia de un mayor contenido de Fe mientras que la superficie exterior está expuesta a las condiciones ambientales y la corrosión es una preocupación, y la tasa de corrosión se reduce mediante la reducción de la concentración de Fe en una aleación de Ni-Fe en la superficie exterior expuesta. Por otra parte, un aumento en el contenido "promedio" de Fe del electrodepósito reduce sustancialmente el costo del recubrimiento, es decir, en octubre de 2007 el costo de metal de Ni LME ascendió a USD 15- por libra, mientras que el costo para Fe electrolíticamente puro fue a granel alrededor de USD 1,50 por libra. Por ejemplo, si el 10% de Ni en un depósito de Ni puro se sustituye por Fe, el costo de depósito de metal se reduce por un 9%, si se aumenta el contenido por medio de Fe para reemplazar el 25% del Ni, a granel la cantidad de ahorro se suma a un ~23%. Las aplicaciones específicas incluyen estructuras de alta resistencia, rigidez, de peso ligera que absorben energía tales como cajas de choque integrados en partes de automóviles, es decir, en parachoques, así como otras partes de automóviles, incluyendo partes y tapas de motor, transmisión y frenos, ejes y pistones de transmisión y similares.

Ejemplo de Trabajo V

Electrodeposición de electrodósito de Ni-Fe nanocristalino de propiedad variable sobre barra de golf de grafito/epoxi con modulación de velocidad de rotación de cátodo

Un formador de barra de golf grafito/epoxi de peso ligero con un diámetro exterior de alrededor de ½" se colocó sobre un mandril adecuado. El mandril se insertó en un rotor equipado con un motor de velocidad variable de rotación, se sumergió en el electrolito y se sometió a las condiciones de metalizado indicadas en la Tabla 4. El baño de níquel Watts modificado descrito en el Ejemplo de Trabajo II adaptado para metalizado de aleación de Ni-Fe (Integran Technologies Inc., Toronto, Ontario, Canadá) se colocó en un tanque de 40 litros y se empleó un suministro de alimentación del pulso Dynatronix (Amery, Wisconsin, EE.UU., Dynanet PDPR 40-100-4000). Rodajes de Ni soluble (Inco Ltd., Sudbury, Ontario, Canadá) y rodajes de Fe electrolíticos (Allied Metals Corp. of Troy, Michigan) fueron empleados como ánodos. NPA-91 es proporcionada por Atotech EE.UU. (Rock Hill, Carolina del Sur). La barra de palo de golf fue el cátodo. Se variaron las condiciones de metalizado, para variar continuamente la composición de aleación del recubrimiento mediante la reducción de la velocidad de rotación del tubo de 400 RPM a 120 RPM a una tasa de aproximadamente 100 RPM/hora a una densidad de corriente de 150 mA/cm^2. La tabla 4 muestra la química de baño, y funcionamiento y composición de aleación y tamaño de grano en tres configuraciones distintas de RPM. Tabla 4 sigue:

Tabla 4

Condiciones de química de baño y de electrodeposición utilizadas para electrodepositar un metalizado de Ni-Fe de propiedad variable sobre una barra de golf de grafito/epoxi			
Química de baño			
260 g/l $NiSO_4$-$6H_2O$ 45 g/l $NiCl_2$-$6H_2O$ 8 g/l de $FeCl_2$-$4H_2O$ 45 g/l de H_3BO_3 46 g/l de citrato sódico ($2H_2O$) 2 g/l de sacarinato de sodio 2,2 ml/l NPA-91			
Condiciones de metalizado			
Densidad de corriente promedio: 150 mA/cm^2 Pulso directo de trabajo [ms]: N/A Tiempo de reposo [ms]: N/A Pulso inverso de trabajo [ms]: N/A Densidad máxima de corriente de pulso inverso [mA/cm^2]: N/A Tiempo total de ciclo: N/A Frecuencia [Hz]: 0 Ciclo de trabajo: 100% Dirección de flujo de baño: tangencial debido a la rotación del cátodo Contenido de baño de partículas: N/A Múltiples ánodos: N/A Apantallamiento de ánodo: N/A Temperatura de electrolítico: 65°C pH: 2,2 Tasa de agitación de electrolito inducida por bomba (Normalizada para el área de cátodo) [ml/(min cm^2)]: 0 Tiempo de deposición: 30 min Tasa de deposición: 0 160 mm/hora Tasa de subida gradual de velocidad rotacional: 100 RPM/hora			
Configuración de graduación catódica	1	2	3
Velocidad de rotación de cátodo [rpm]	400	200	120
Propiedades de material			
Contenido de Ni [%]	71	77	86
Contenido de Fe [%]	29	23	14
Tamaño promedio del grano [nm]	15	15	15

El recubrimiento de propiedad variable proporciona fuerza, resistencia y protección a desgaste para la barra de golf y, como se reduce el contenido de Fe en la superficie exterior, el recubrimiento proporciona una ventaja de tasa de corrosión en comparación con un recubrimiento de aleación de Ni-29Fe de propiedad no variada.

Ejemplo de trabajo VI

Graduación de Ni-Fe nanocristalino

Electrodepósito con modulación de fracción de corriente de ánodo

Una capa de Ni-Fe nanocristalin con una composición de propiedad variable se deposita electrolíticamente en una sección de 310 cm^2 de un molde de epoxi de fibra de carbono (CFC) (CTE: 1 x $10^{-6}C^{-1}$) (que funciona como un cátodo) en un baño de níquel Watts modificado adoptado para el metalizado de aleación de Ni-Fe (Integran Technologies Inc., Toronto, Ontario, Canadá) y usando un suministro de alimentación del pulso Dynatronix (Amery, Wisconsin, EE.UU., Dynanet PDPR 40-100-400). Se utilizó un tanque de 40 litros. La composición de electrolito utilizado se proporciona en la Tabla 5 a continuación. Se emplearon un ánodo de Ni soluble y un ánodo de Fe soluble, los dos ánodos solubles se conectaron a fuentes de alimentación separados para permitir el control individual de las corrientes anódicas. Los cables negativos de las dos fuentes de alimentación estaban conectados al cátodo de CFC. Se emplearon estándares niveladores, abrillantadores, aliviadores de tensión y agentes quelantes. Se emplearon cestas de ánodo de malla de alambre de Ti convencionales. Rodajes "R" de Ni (Inco Ltd., Sudbury,

Ontario, Canadá) se utilizaron para llenar la cesta de ánodo de Ni y rodajes electrolíticos de Fe (Allied Metals Corp. of Troy, Michigan) se utilizaron para el electrodo de hierro soluble. Las condiciones de galvanización y propiedades de capa metálica utilizados se resumen en la Tabla 5 a continuación. Los datos indican que el ajuste de las densidades relativas de corriente de ánodo de Ni/Fe se pueden utilizar para controlar la composición química del depósito de aleación de NiFe para ajustar el CET del sustrato con uno de la capa cercana de sustrato. Se lograron resultados similares cuando se utilizaron adiciones de solución de sal metálica para cambiar de forma continua o bruscamente la composición de baño. Tabla 5 sigue:

Tabla 5

Condiciones de química de baño y electrodeposición para una electrodeposición de propiedad variable Ni-Fe sobre un sustrato de fibra de carbono/molde de epoxi con modulación de fracción de corriente anódica		
Química de baño		
45 g/l $NiCl_2$-6H_2O 25 g/l $FeSO_4$-4H_2O 45 g/l de H_3BO_3 4 ml/l NPA-91 4 g/l de sacarinato de sodio agentes quelantes, aliviadores de tensión		
Condiciones de metalizado		
Temperatura: 60°C		
pH: 2,5 Tasa de agitación de electrolito (normalizada para el área de cátodo): 50 ml/(min.cm^2) Dirección de flujo de baño: tangencial Velocidad de rotación [RPM]: 0 Pulso directo de trabajo [ms]: N/A Tiempo de reposo [ms]: N/A Pulso inverso de trabajo [ms]: N/A Densidad máxima de corriente de pulso inverso [mA/cm^2]: N/A Tiempo total de ciclo: N/A Frecuencia [Hz]: 0 Ciclo de trabajo: 100% Contenido de baño de partículas: N/A Múltiples ánodos: sí, por las configuraciones de graduación abajo Apantallamiento de ánodo: N/A		
Configuraciones de graduación	**1**	**2**
Densidad de corriente de cátodo promedio total [mA/cm^2]	63,2	79,4
Corriente total de corriente de ánodo de Ni [A]	8,0	13,0
Corriente total de corriente de ánodo de Fe [A]	11,6	11,6
Corriente promedio total [A]	19,6	24,6
Fracción promedio de corriente de ánodo de Fe [%]	59,2	47,2
Propiedades de material		
Contenido de Ni [%]	35	48
Contenido de Fe [%]	65	52
CTE [$10^{-6}C^{-1}$]	1,5	9,5
Límite de fluencia [MPa]	565	1050
Tamaño del grano [nm]	20	20

Utilidad para el electrodepósito de propiedad variable es graduar el CTE del depósito, ajustando el CET del depósito inicial (1,5 ppm/°C) estrechamente a aquel del sustrato (1,0 ppm/°C) por la aplicación inicial de la composición invar seguido por una reducción de Fe en la capa exterior para reducir la tasa de corrosión.

Ejemplo de trabajo VII

Electrodepósito de capa de Ni-Fe nanocristalina de propiedad variable de molde de epoxi de fibra de carbono con modulación de tasa de agitación de baño de electrolito

Otra capa de Ni-Fe nanocristalina con una composición de propiedad variable se electrodepositó sobre otro molde de material compuesto de fibra de carbono (CFC) que funciona como cátodo usando la configuración descrita en el Ejemplo IV. Las condiciones de galvanización y propiedades de capa metálica utilizadas se resumen en la Tabla 6 a continuación. Los datos indican que el ajuste de las condiciones de flujo de electrolito se puede utilizar para controlar la composición química, el coeficiente de expansión térmica y el límite de fluencia del depósito de aleación de NiFe.

Tabla 6

Condiciones de química de baño y electrodepósito para depositar electrolíticamente electrodepósitos de Ni-Fe de propiedad variable con modulación de tasa de agitación de baño		
Química de baño		
45 g/l $NiCl_2$-$6H_2O$		
25 g/l $FeSO_4 \cdot 4H_2O$		
45 g/l de H_3BO_3		
4 ml/l NPA-91		
4 g/l de sodio sacarinato agentes quelantes, aliviadores de tensión		
Condiciones de metalizado		
Temperatura: 60°C		
pH: 2,5		
Densidad total de corriente promedio catódica [mA/cm^2]: 65,8		
Múltiples ánodos: sí		
Corriente total de corriente de ánodo de Ni [A]: 11,2		
Corriente total de corriente de ánodo de Fe [A]: 9,2		
Corriente promedio total [A]: 20,4		
Fracción de corriente promedio de ánodo de Fe [%]: 45,1		
Apantallamiento de ánodo: N/A		
Pulso directo de trabajo [ms]: N/A		
Tiempo de reposo [ms]: N/A		
Pulso inverso de trabajo [ms]: N/A		
Densidad máxima de corriente de pulso inverso [mA/cm^2]: N/A		
Tiempo total de ciclo: N/A		
Frecuencia [Hz]: 0		
Ciclo de trabajo: 100%		
Dirección de flujo de baño: tangencial		
Velocidad de rotación [rpm]: 0		
Contenido de baño de partículas: N/A		
Configuración de graduación	**1**	**2**
Tasa de agitación de electrolito (normalizada para el área de cátodo) [$ml/(min.cm^2)$]	70	2
Propiedades de material		
Contenido de Ni [%]	41	60
Contenido de Fe [%]	59	40
CTE [$10^{-0}C^{-1}$]	3,8	11,5
Límite de fluencia [MPa]	724	1200
Tamaño de grano [nm]	20	20

El electrodepósito de propiedad variable del ejemplo tiene la utilidad de graduar el CTE. del depósito, ajustando el CET del depósito a aquel del sustrato por la aplicación inicial de una composición de alta Fe seguido por una reducción en el contenido de Fe hacia la capa exterior para reducir la tasa de corrosión.

Ejemplo de trabajo VIII

Electrodepósito de depósito de Co-SiC nanocristalino de propiedad variable sobre un cátodo de Ti pulido con modulación de composición de baño de electrolitos modulando el flujo de dirección de flujo

Una capa de Co-SiC nanocristalina con una composición de propiedad variable fue formada electrolíticamente sobre un cátodo de Ti de pulido de 100 cm^2 en un baño Watts modificado de cobalto equivalente adoptado para el metalizado de material compuesto de Co-SiC (Integran Technologies Inc., Toronto, Ontario, Canadá) con un suministro de alimentación del pulso Dynatronix (Amery, Wisconsin, EE.UU., Dynanet PDPR 40-100-400). Un depósito de 15 litros se utilizó con una bomba de recirculación. Un Lockline™ flexible se acopló al retorno de bomba en el interior del tanque de metalizado, lo que permitió controlar el flujo de retorno dentro del tanque. La fracción en volumen de SiC se controló mediante la manipulación del flujo en la superficie del cátodo, por ejemplo, mediante el control de tasa de flujo de bomba, usando y colocando eductores, ajustando las posiciones relativas del cátodo y/o de la línea de entrada. Se proporciona la composición de electrolito usada como se indica en la Tabla 7 a continuación para dos configuraciones de flujo extremos, a saber, flujo "incidente" caracterizado por el flujo de electrolito dirigido directamente en el cátodo (flujo de electrolito perpendicular a la superficie del cátodo) y el flujo "tangencial" caracterizado por el flujo de electrolito dirigido paralelamente a la superficie del cátodo. Un ánodo de Co soluble y niveladores, abrillantadores, aliviadores de tensión y agentes quelantes estándares fueron empleados. Se emplearon cestas de ánodo de malla de alambre de Ti convencionales. Piezas de Co (Inco Ltd., Sudbury, Ontario, Canadá) se utilizaron para llenar la cesta de ánodo de Co. Las condiciones de galvanización y propiedades de capa metálica utilizadas se resumen en la Tabla 7 a continuación y los depósitos se muestran en la Figura 2. Los datos indican que el ajuste de las condiciones de flujo de electrolito se puede utilizar para controlar la fracción de volumen de cerámica del depósito de material compuesto de Co-SiC.

Tabla 7

Condiciones de electrodepósito química de baño para placa de Co-SiC de propiedad variable con modulación de fracción de volumen de SiC y fracción de volumen de cobalto		
Química de baño		
45 g/l de $CoCl_2$-$6H_2O$		
25 g/l $CoSO_4 \cdot H_2O$		
45 g/l de H_3BO_3		
4 ml/l NPA-91		
4 g/l de sacarinato de sodio		
niveladores, abrillantadores, aliviadores de tensión y agentes quelantes estándares		
Contenido de baño de partículas (SiC) [g/l]: 10		
Fracción de volumen de baño de partículas [%]: 0,3		
Condiciones de metalizado		
Temperatura: 60°C		
pH: 2,5		
Densidad promedio de corriente [mA/cm^2]: 80		
Densidad máxima de corriente directa [mA/cm^2]: 320		
Pulso directo de trabajo [ms]: $t_{trabajo}$= 2 ms		
Tipo de reposo [ms]: t_{reposo}= 6 ms		
Pulso inverso de trabajo [ms]: N/A		
Densidad máxima de corriente de pulso inverso [mA/cm^2]: N/A		
Tiempo total del ciclo [ms]: 8		
Ciclo de trabajo: 25%		
Frecuencia [Hz]: 125		
Velocidad de rotación [rpm]: 0		
Múltiples ánodos: N/A		
Apantallamiento de ánodo: N/A		
Configuración de graduación	1	2
Tasa de flujo de electrolito (normalizada para el área de cátodo) [$ml/(min.cm^2)$]	100	100
Configuración del flujo	Incidente	Tangencial
Espesor de capa [micras]	~ 100	~ 100

Propiedades de Material		
Fracción de volumen de SiC [vol%]	20	5
Contenido de Co [vol%]	80	95
Tamaño de grano de depósito de Co [nm]	15	15

Modulación de contenido de partículas de electrodepósito proporciona un contenido aumentado de partículas en la región cercana a la superficie para proporcionar una dureza mejorada y resistencia al desgaste mejorada sustancialmente, mientras que el contenido total de partículas en regiones en las que no se requiere para una dureza y resistencia al desgaste mejorada se reduce, reteniendo de ese modo la ductilidad de la matriz metálico.

Ejemplo de Trabajo IX

Electrodeposición de Ni nanocristalino/NiP nanocristalino de propiedad variable con inclusión de partículas de BC_4 con Modulación de la composición de baño

Este ejemplo destaca el uso de electrodeposición para formar estructuras multicapas que varían en términos de composición y microestructura con una transición abrupta entre las capas utilizando la misma configuración descrita en el Ejemplo de Trabajo I. La Figura 3 muestra una sección transversal a través de Ni electrodepositado que tiene un cambio continuo de tamaño de grano de 20 nm en el Ni de grano fino, a Ni-P amorfa a una composición de NiP-BC_4 de grano fino de 12nm. Comenzando con un baño de Watts modificado para depositar níquel de grano fino, los cambios de propiedad se lograron mediante la adición de ácido fosforoso al baño que resulta en el cambio de deposición a Ni-P amorfa y adición de partículas de BC_4 al baño que da como resultado un material compuesto de matriz metálica de Ni-P de grano fino con el 45% en volumen de B_4C. Composición de baño y condiciones de electrodeposición se exponen en la Tabla 8 a continuación.

Tabla 8

Condiciones de química de baño y de electrodepósito con modulación de la composición de baño
Química de baño
45 g/l $NiCl_2$-$6H_2O$ 300 g/l $NiSo_4$-$6H_2O$ 18 g/l H_3BO_3 5 ml/l NPA-91 2 g/l de sacarinato de sodio niveladores, abrillantadores, aliviadores de tensión y agentes quelantes estándares
Condiciones de metalizado
Temperatura: 60°C pH: 2,5
Densidad promedio de corriente ($I_{promedio}$) [MA/cm^2]: 80 Densidad de corriente máxima [mA/cm^2]: 320 Tiempo de trabajo [ms]: 2 Tiempo de reposo [ms]: 6 Pulso inverso de trabajo [ms]: N/A Densidad máxima de corriente de pulso inverso [mA/cm^2]: N/A Tiempo total del ciclo [ms]: 8 Frecuencia [Hz]: 125 Ciclo de trabajo: 25% Tasa de agitación de electrolito (normalizada para el área de cátodo): 20 ml/(min.cm^2) Dirección de flujo de baño: tangencial Velocidad de rotación [rpm]: 0 Contenido de baño de partículas (en suspensión): tal como se indica a continuación Múltiples ánodos: N/A Apantallamiento de ánodo: N/A

Condiciones de química de baño y de electrodepósito con modulación de la composición de baño			
Química de baño			
Tiempo de netalizado [min]: 40			
Configuración de propiedades variables	**1**	**2**	**3**
Adición de baño	N/A	Adición de ácido fosforoso (H_3Po_3: 45 g/l)	Adición de carburo de boro, tamaño promedio de partícula 5µm (B_4C: 360 g/l)
Propiedades de material			
Composición	Ni	Ni-5,9P	Ni-5,9P + 45 vol% de B_4C
Dureza (VHN)	620	611	610
Tamaño promedio de grano [nm]	20	N/A amorfo	12
Espesor de capa µm]	60	75	60
Índice de desgaste Taber	21	26	1,5

La graduación de las composición de depósito proporciona beneficios de la mejora de la tasa de desgaste, como se indica por el TWI hacia la superficie exterior y, mediante la inclusión de partículas en la capa interna y proporciona barrera para evitar la corrosión de penetración y evita la corrosión intergranular mediante la aplicación de una capa intermedia amorfa. Resultados similares se obtienen cuando el recubrimiento comprende Co y Co-P con el 0,5 al 15% de P.

Ejemplo de trabajo X

Electrodepósito de placa de Ni-Fe nanocristalino con modulación de los parámetros de pulso

Capas de NiFe de grano fino con una composición de propiedad variable fueron electrodepositados sobre un cátodo de molde de fibra de grafito-epoxi de un baño de metalizado o de Níquel hierro (40 1 tanque) usando refinadores de grano, niveladores, abrillantadores, aliviadores de tensión y agentes quelantes (Integran Technologies Inc. , Toronto, Ontario, Canadá). Rodajes "R" de níquel (Inco Ltd., Sudbury, Ontario, Canadá) y virutas de hierro electrolítico (Allied Metales Corp, Troy, MJ, EE.UU.) fueron utilizados como material del ánodo. La corriente de metalizado fue suministrada por un suministro de alimentación de pulso Dynatronix (Amery, Wisconsin, EE.UU., Dynanet PDPR 20-30-100). El electrolito y las condiciones de galvanización usados se indican en la Tabla 9 a continuación. Para lograr el ajuste de coeficiente de expansión térmica (CTE) entre un sustrato (CTE: -3,5 ppm/°C) y la capa Nanoplate® la concentración de Fe cerca al sustrato de molde se mantuvo cerca a la de la composición invar (el 65% de Fe) y la composición se modificó para maximizar el límite de fluencia cerca de la superficie exterior. La variación en la composición de las capas metálicas se logró mediante la modulación de las condiciones de electrodeposición mediante la incorporación de pulsos anódicos largos de 1ms de altura creciente a la planificación de pulso directo de 9 ms que demuestra la flexibilidad intrínseca de electrodeposición para alterar propiedades de material seleccionadas. La Figura 4 muestra la variación de los valores de límite de fluencia y coeficiente de expansión térmica (CTE) y el contenido de Fe a través de la sección transversal de la lámina de NiFe electrodepositada que muestra el cambio de composición del 25% de Fe al 60% de Fe a través del espesor del depósito. En la figura 4 el número de referencia 1 designa la concentración de hierro; número de referencia 2 designa CTE; y el número de referencia 3 desigates limite de fluencia. Usando este enfoque se produjeron de una variedad de recubrimientos electrodepositados NiFe sobre componentes de molde de fibra de grafito-epoxi, así como láminas independientes con la composición que varía de forma continua, discontinua, o por combinaciones de las mismas Láminas independientes con la composición de hierro de propiedad variable de esta gama se utilizan efectivamente como bi-metales termostáticos.

Tabla 9

Condiciones de química de baño y electrodepósito para depositar una placa de Ni-Fe de propiedad variable, con modulación de los parámetros de pulso
Química de baño
25 g/l $FeSO_4 \cdot 6H_2O$
45 g/l $NiCl_2 \cdot 6H_2O$
45 g/l de H_3BO_3

Condiciones de química de baño y electrodepósito para depositar una placa de Ni-Fe de propiedad variable, con modulación de los parámetros de pulso
Química de baño
5 ml/l NPA-91 2 g/l de sacarinato de sodio agentes quelantes, aliviadores de tensión
Condiciones de metalizado
Temperatura de electrolito: 60°C Densidad máxima de corriente directa: 50 mA/cm^2 Tiempo de trabajo: 9 ms Tiempo de reposo: N/A Pulso inverso de trabajo [ms]: 1 Tiempo total del ciclo [ms]: 10 Frecuencia [Hz]: 100 Ciclo de trabajo [%]: 90 pH: 2,5 Tasa de agitación de electrolito (normalizada para el área de cátodo): 20 ml/(min.cm^2) Dirección de flujo de baño: tangencial Tasa de rotación[RPM]: 0 Contenido de baño de partículas: N/A Múltiples ánodos: N/A Apantallamiento de ánodo: N/A

Configuración de propiedades variables	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**
Densidad máxima de corriente de pulso inverso [mA/cm^2]	0	4	8	12,5	17	21	25	30	33,5	37,5
Densidad promedio corriente [mA/cm^2]	45,0	44,6	44,2	43,8	43,3	42,9	42,5	42,0	41,7	41,3
Distancia del sustrato [µm]	2,5	5	7,5	10	12,5	15	17,5	20	22,5	25
Propiedades de material										
Composición [% Fe]	59,9	58,1	54,1	52,4	51,9	48,8	46,2	44,4	34,4	25,1
CTE [10^{-6} C^{-1}]	3,8	5,3	8	9,5	10	10,5	11	11,5	11,8	12
Límite de fluencia [MPa]	724	830	980	1034	1050	1103	1150	1181	1293	1379
Tamaño de grano [nm]	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20

El electrodepósito tiene un CTE coincidente en su interfaz con el substrato de molde y proporciona beneficio de prevenir la delaminación manteniendo al mismo tiempo las dimensiones físicas de estrechas tolerancias durante los ciclos de temperatura y también un límite alto de fluencia en la superficie expuesta proporcionando un beneficio de ser capaces de proporcionar moldes de material compuesto en pesos muy reducidos reduciendo los tiempos de ciclo de proceso de manera significativa.

Como se ilustra en la Tabla 9 el tamaño de grano se determinó que era alrededor de 20 nm para todas las muestras y no se vio afectado por las condiciones cambiantes de pulsación. Este ejemplo ilustra que el uso de pulsación anódica y el cambio resultante en la "ratio de polaridad" tal como se define en Detor en US 2006/0272949 no da, tal como se ilustra para Ni-W, como resultado la variación "esperada" del tamaño de grano de otras aleaciones con base de Ni.

Ejemplo de trabajo XI

Electrodepósito de aleación de Ni-Fe nanocristalino de porosidad variable en un sustrato de espuma

La flexibilidad inherente del procedimiento electrosíntesis ofrece la oportunidad de diseñar una zona de transición de alta resistencia entre núcleos de sustrato porosos y placas frontales metálicas totalmente densas. Esta interfase es

un elemento crítico en, por ejemplo, diseños de material compuesto tipo sándwich, que a menudo fracasan por un mecanismo de delaminación en la interfase de la placa frontal/núcleo. Mediante el control de las tasas de deposición relativas dentro de, por ejemplo, núcleo de espuma y en la superficie de espuma exterior, una zona de transición puede ser diseñado para producir una superficie completamente denso sobre la que las placas frontales de alta resistencia pueden ser depositadas proporcionando una unión metalúrgica continua y de alta resistencia entre el núcleo y las placas frontales.

Un ejemplo de una estructura de este tipo ultra-ligero de alta resistencia y rigidez sintetizado usando graduación se ilustra en este ejemplo de trabajo.

Un cupón de espuma de célula abierta de carbono reticulado de 2 x 0,5 x 1" (20 poros por pulgada, ERG Materiales y Aerospace Corp., Oakland, California, EE.UU.) se utilizó y se colocó en un marco de plástico cerrada en la parte trasera para exponer sólo el área frontal al electrolito y se sometió a las condiciones de metalizado expuestas en la Tabla 10. La espuma sirvió como el cátodo. Un baño de níquel Watts modificado adoptado para el metalizado de aleación de Ni-Fe (Integran Technologies Inc., Toronto, Ontario, Canadá) se colocó en un tanque de 40 litros y se empleó un suministro de alimentación de pulso Dynatronix (Amery, Wisconsin, EE.UU., Dynanet PDPR 40-100-400). Un ánodo soluble de Ni-Fe se empleó con rodajes de Ni (Inco Ltd., Sudbury, Ontario, Canadá) y rodajes de Fe electrolítico (Allied Metals Corp. of Troy, Michigan). Ni-20Fe de grano fino se depositó en parte de la manera en la estructura de carbono abierto y la espuma se "llenó de manera creciente" con material metálico hacia la superficie de la espuma. Por último una capa libre de espuma de carbono se depositó sobre la superficie exterior, que estaba libre de cualquier porosidad. Tabla 10 también destaca la fracción de volumen del n-Ni-20Fe en tres lugares distintos.

Tabla 10

Condiciones de química de baño y electrodepósito para Ni-Fe nanocristalino de propiedad variable en unaespuma de célula abierta reticulada
Química de baño
260 g/l $NiSo_4 \cdot 6K_2O$
45 g/l $NiCl_2 \cdot 6H_2O$
8 g/l de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$
45 g/l de H_3BO_3
46 g/l de citrato sódico ($2H_2O$)
2 g/l de sacarinato de sodio
2,3 ml/l NPA-91
agentes quelantes, aliviadores de tensión
Condiciones de metalizado
Temperatura de electrolítico: 65 ° C
pH: 2,2
Densidad de corriente promedio de "Área frontal geométrica": 100 mA/cm^2
Pulso directo de trabajo [ms]: N/A
Tiempo de reposo [ms]: N/A
Pulso inverso de trabajo [ms]: N/A
Densidad máxima de corriente de pulso inverso [mA/cm^2]: N/A
Tiempo total de ciclo: N/A
Frecuencia [Hz]: 0
Ciclo de funcionamiento: 100%
Velocidad de rotación [rpm]: 0
Dirección de flujo de baño: tangencial
Contenido de baño de partículas: N/A
Múltiples ánodos: N/A
Apantallamiento de ánodo: N/A
Tasa de agitación de electrolito (normalizada para el área frontal cátodo): 40 $ml/(min.cm^2)$
Tasa de deposición: 0,10 mm/horas

Configuración de graduación	1/sustrato	2/capa de transición	3/superficie exterior
Propiedades de material			
Contenido de carbono [vol%]	25	25	0
Contenido de Ni-20Fe [vol %]	0	50	100
Porosidad [%]	75	25	0
Tamaño promedio de grano de depósito de Ni-20Fe [nm]	N/A	15	15

Una sección transversal de la estructura resultante con electrodepósito de propiedad variable se muestra en la Figura 5.

La utilidad del producto es la transición de una estructura porosa en una estructura completamente densa que se fusiona íntimamente para proporcionar soluciones de peso ligero para un número de aplicaciones estructurales, es decir, estructuras absorbentes de energía para uso como zonas de choque en automóviles o varias aplicaciones de automoción, artículos deportivos y de defensa (por ejemplo, chalecos antibalas). Graduación proporcionó Ni-Fe de grano fino y dureza en la superficie y porosidad en el otro extremo.

Ejemplo de Trabajo XII

Electrodepósito de depósito de aleación de Ni-Fe nanocristalina de propiedad variable según composición usando ánodo de níquel y hierro con modulación de la corriente en el ánodo de níquel y hierro

Una capa de Ni-Fe nanocristalino con una composición de propiedad variable se electrodeposito en un cátodo de Ti pulido de 256 cm^2 en un baño de níquel Watts modificado adoptado para el metalizado de aleación de Ni-Fe (Integran Technologies Inc., Toronto, Ontario, Canadá) y utilizando un suministro de alimentación del pulso Dynatronix (Amery, Wisconsin, EE.UU., Dynanet PDPR 20-30-100). Se utilizó un tanque de 60 litros. La composición de electrolito utilizado se proporciona en la Tabla 11 a continuación. Se emplearon un ánodo de Ni soluble y un ánodo de Fe soluble en agua; los dos ánodos solubles estaban conectados a suministros de alimentación separados para permitir el control individual de las corrientes anódicas. Los cables negativos de los dos suministros de alimentación estaban conectados al cátodo de Ti. La corriente al ánodo de hierro se redujo por aproximadamente 600 mA de una manera escalonada cada tres horas hasta que se alcanzó el límite inferior. A la inversa, la corriente al ánodo de níquel se incrementó de manera que la corriente catódica total se mantuvo en el nivel especificado. Tiempo total de deposición fue de 14,5 horas Niveladores, abrillantadores, aliviadores de tensión y agentes quelantes estándares se emplearon cestas de ánodo de malla de hilo de Ti convencionales. Rodajes "R" de Ni (Inco Ltd., Sudbury, Ontario, Canadá) se utilizaron para llenar la cesta de ánodo de Ni y rodajes de Fe electrolítico (Allied Metals Corp. of Troy, Michigan, EE.UU.) se utilizó para el electrodo de hierro soluble. Las condiciones de galvanización utilizadas y los resultados se resumen en la Tabla 11 a continuación. Los resultados se indican en la Figura 6 e indican que el ajuste de las densidades de corriente de ánodo de Ni/Fe relativas puede ser utilizado para controlar la composición química del depósito de aleación de NiFe se obtuvieron resultados similares cuando se utilizaron adiciones de soluciones de sal metálica para cambiar de forma continua o abruptamente la composición de baño.

Tabla 11

Condiciones de química de baño y electrodepósito para electrodepositar una placa de Ni-Fe de propiedad variable de acuerdo con contenidos de Ni y Fe
Química de baño
45 g/l $NiCl_2 \cdot 6H_2O$
25 g/l $FeSO_4 \cdot 4H_2O$
45 g/l de H_3BO_3
4 ml/l NPA-91
4 g/l de sacarinato de sodio
agentes quelantes, aliviadores de tensión
Condiciones de metalizado
Temperatura: 60°C
pH: 2,5
Pulso directo de trabajo [ms]: N/A
Tiempo de reposo [ms]: N/A

Condiciones de química de baño y electrodepósito para electrodepositar una placa de Ni-Fe de propiedad variable de acuerdo con contenidos de Ni y Fe		
Química de baño		
Pulso inverso de trabajo [ms]: N/A		
Densidad máxima de corriente de pulso inverso[mA/cm^2]: N/A		
Tiempo total de ciclo: N/A		
Frecuencia [Hz]: 0		
Ciclo de funcionamiento: 100%		
Velocidad de rotación [rpm]: 0		
Dirección de flujo de baño: tangencial		
Contenido de baño de partículas: N/A		
Múltiples ánodos: Sí, por ajustes a continuación		
Apantallamiento de ánodo: N/A		
Tasa de agitación de electrolito (normalizada para el área de cátodo): 50 ml/(mm.cm^2)		
Tasa de deposición: 0,05 mm/hora		
Configuración de graduación	**Inicial**	**Final**
Densidad promedio de corriente total [mA/cm^2]	65	65
Corriente total de Ni-ánodo [A]	12,8	14,65
Corriente total de Fe-ánodo [A]	2,3	0,45
Corriente promedio total [A]	15,1	15,1
Fracción de corriente promedio de Fe-ánodo [%]	15	3
Propiedades de material		
Contenido de Ni [%]	86,24	96,03
Contenido de Fe [%]	13,76	3,97
Tamaño de grano [nm]	20	20

La estructura con los resultados de la Tabla 11 tiene utilidad para, es decir, aplicaciones magnéticas blandas y graduación de acuerdo con un mayor contenido de níquel hacia la superficie exterior proporciona el beneficio de tasa de corrosión reducida. La sustitución de parte de Ni por Fe también reduce el coste del recubrimiento.

Working Example XIII

Electrodepósito de grano fino puro hierro variable fuerte propiedad de cobre metalizado sustrato poli clorados (cloruro de vinilo) con los parámetros de modulación revestimiento

Un depósito Fe de propiedad de variable de tamaño de grano multicapas fue galvanizado sobre un sustrato cilíndrico (50 cm^2 de área superficial) poli (cloruro de vinilo) clorinado (CPVC) en un baño de hierro (1,51 tanque) usando refinadores de grano, niveladores, abrillantadores, aliviadores de tensión y agentes quelantes incluyendo C77 (Integran Technologies Inc., Toronto, Ontario, Canadá). Piezas de hierro electrolítico (Allied Metals Corporation, Troy, Michigan) fueron utilizados como material de ánodo. La corriente de placas fue suministrada por un suministro de alimentación del pulso Dynatronix (Amery, Wisconsin, EE.UU., Dynanet PDPR 40-100-400). El electrolito y las condiciones de galvanización usados se indican en la Tabla 12 a continuación. Antes del metalizado con hierro, el sustrato CPVC fue metalizado con cobre y esta capa conductora de espesor de 12micron se puede ver en la parte superior de la imagen de la sección transversal que se presenta en la Figura 7. Después de la metalización, una capa de Fe puro (espesor: aproximadamente 100 micras) de grano grueso (aproximadamente 5 micras), dúctil, blando fue electrodepositada sobre el cobre. Después de esta etapa, la variación alternante de la dureza de grano de tamaño y tensión interna de las capas de Fe metálicas se logró mediante la modulación de las condiciones de galvanización como se indica en la Tabla 12 a continuación. La Figura 7 ilustra la estructura global y el espesor de capa individual de aproximadamente 2 5 micras La dureza de las capas alternas se varió de 160 a 240VHN (tamaño de grano: aproximadamente 5 micras) a 550 a 600 VHN (tamaño de grano: aproximadamente 15 a 40 nm) a través el espesor del depósito. Usando este enfoque se produjo de una variedad de placas electrodepositadas con tamaños de ganancia varíando de forma continua, discontinua, o por combinaciones de los mismos.

Tabla 12

Condiciones de química de baño y electrodepósito para electrodepósitar un electrodepósito de propiedad variable de hierro con modulación de densidad de corriente y parámetros de pulso		
Química de baño		
110 g/l de $Fe_2SO_4 \cdot 7H_2O$ 100 g/l de $FeCl_2$-$4H_2O$ 45 g/l de H_3BO_3 30 g/l de C77 agentes quelantes, aliviadores de tensión		
Condiciones de metalizado		
Temperatura de electrolítico: 90 ° C pH: 2 Tasa de agitación de electrolito (normalizada para el área de cátodo): 20 ml/(min.cm^2) Velocidad de rotación [rpm]: 0 Dirección de flujo de baño: tangencial Contenido de baño de partículas: N/A Múltiples ánodos: N/A Apantallamiento de ánodo N/A		
Configuración multicapa y de propiedad variable	1	2
Densidad promedio de corriente ($I_{promedio}$) [MA/cm^2]	82,5	200
Densidad máxima de corriente de pulso directo [mA/cm^2]	150	200
Pulso directo de trabajo [ms]:	7	N/A
Tiempo de reposo [ms]	0	0
Pulso inverso de trabajo [ms]	3	0
Densidad máxima de corriente de pulso inverso [mA/cm^2]	75	N/A
Tiempo total del ciclo [ms]	10	N/A
Frecuencia [Hz]:	100	0
Ciclo de trabajo [%]:	70	100
Tiempo de metalizado [min]	2	0,6
Espesor de capa [µm]	2.5	2,5
Propiedades de material		
Dureza (VHN)	550	160
Tamaño promedio de grano [nm]	30 ± 30%	-5000
Tensión interna (tracción) ([MPa])	(30)	3
[MPa]	206,8	20,68

La graduación proporciona beneficio de ser capaz de construir capas de Fe alternando Fe duro pero capas de Fe altamente tensionadas con capas blandas de baja tensión interna.

Ejemplo de Trabajo XIV

Electrodepósito de Ni-Fe de propiedad variable por variado tasa de flujo

Ni-Fe nanocristalino con una composición de propiedad variable desde el centro hacia el exterior de la muestra fue electrodepositado sobre una sección de 100 cm^2 de un cátodo de panel de epoxi de fibra de carbono usando un baño de níquel Watts modificado adaptado para el metalizado de aleación de Ni-Fe (Integran Technologies Inc., Toronto, Ontario, Canadá) en un tanque de 40 litros utilizando un suministro de alimentación del pulso Dynatronix (Amery, Wisconsin, EE.UU., Dynanet PDPR 20-30-100). Se emplearon niveladores abrillantores, aliviadores de tensión y agentes quelantes estándares. La composición de electrolitos y las condiciones de galvanización que fueron utilizados se resumen en la Tabla 13. Un ánodo soluble de Ni-Fe fue empleado que consistía en una cesta de malla de hilos de Ti convencional lleno de rodajes de "R" de Ni (Inco Ltd., Sudbury, Ontario, Canadá) y virutas de

hierro electrolítico (Allied Metales Corp, Troy, MI, EE.UU.). Un cátodo de carbono reforzado con fibra de carbono (CFC) se posicionó en el tanque de tal manera que una boquilla de flujo, con un diámetro de 12,7 mm (0,5"), fue dirigida al centro de la muestra a una distancia de 152,4 mm (6") de distancia. Para graduar el depósito en todas las tres dimensiones la tasa de flujo se varió entre 0 y 22,7ℓ (6 galones) por minuto con flujo dirigido al centro de las muestras. La Tabla 14 muestra los datos de composición en un grado en función de la distancia desde el centro para tres velocidades de flujo diferentes. El tamaño de grano se determinó a ser similares, entre 20 nm ± 25% para todas las muestras, independientemente de las condiciones de deposición.

Tabla 13

Condiciones de química de baño y metalizado
Química de baño
45 g/l $NiCl_2 \cdot 6H_2O$
25 g/l $FeSO_4 \cdot 4H_2O$
45 g/l de H_3BO_3
4 g/l de sacarinato de sodio
agentes quelantes, aliviadores de tensión
Condiciones de metalizado
Densidad promedio de corriente: 65 mA/cm^2
Temperatura: 60°C
pH: 2,5
Tasa de deposición: 0,075 mm/hora
Pulso directo de trabajo [ms]: N/A
Tiempo de reposo [ms]: N/A
Pulso inverso de trabajo [ms]: N/A
Densidad máxima de corriente de pulso inverso [mA/cm^2]: N/A
Tiempo total de ciclo: N/A
Frecuencia [Hz]: 0
Ciclo de trabajo: 100%
Tasa de agitación de electrolito (normalizada para el área de cátodo): 20 ml ($min.cm^2$)
Velocidad de rotación [rpm]: 0
Dirección de flujo de baño: tangencial
Múltiples ánodos: N/A
Apantallamiento de ánodo: N/A
Contenido de baño de partículas: N/A

Tabla 14

Graduación en función de la distancia desde el centro				
Tasa de flujo [l/m] [gpm]	0	7,6 (2,0)	14,8 (3,9)	22,0 (5,8)
Vertical Distancia del sustrato [m]	0	25	50	75
% en peso de Fe en el Centro	56	45	43	35
% en peso Fe 2,5 cm (1 pulgada) desde el Centro	56	47	44	38
% en peso Fe 6,4 cm (2,5 pulgadas) desde el Centro	56	48	45	40
% en peso Fe 10,2 cm (4 pulgadas) desde el Centro	56	50	48	46
% en peso Fe 19.1cm (7.5 in) del Centro	56	56	56	56
Variación de composición de Fe en la capa [%]	0	20	23	38

Graduación simultánea en una dirección de depósito se muestra en la Figura 8.

Resultados similares se obtienen cuando el flujo se dirige al interior o exterior de un tubo. Usando este enfoque cañones de armas pueden ser recubiertos, es decir, con recubrimientos a base de CoP nanocristalino o NiW nanocristalino incluyendo recubrimientos de metal compuesto de matriz metálica, incluyendo partículas

seleccionados de entre el grupo de diamante, carburos de B, Si y W nitruros de Al, B y Si. La variación de la composición, tamaño de grano y/o el contenido de partículas del electrodepósito a lo largo del cañón y en todo el espesor del recubrimiento puede lograrse.

Ejemplo de trabajo XV

Composición gradual de aleación de Ni-Fe por variando las condiciones de pulso inverso y el apantallamiento de ánodo

Ni-Fe nanocristalino con una composición graduada desde la parte superior a la parte inferior fue electrodepositado sobre una sección de 60 cm^2 de una barra cilíndrica de material compuesto de fibra de carbono (CFC) utilizando un baño de níquel Watts modificado adoptado para el metalizado de aleación de Ni-Fe (Integran Technologies Inc., Toronto, Ontario, Canadá) en un tanque de 40 litros utilizando un suministro de alimentación del pulso Dynatronix (Amery, Wisconsin, EE.UU. , Dynanet PDPR 20-30-100). Se emplearon niveladores, abrillantadores, aliviadores de tensión y agentes quelantes estándares. La composición de electrolitos y las condiciones de galvanización que fueron utilizados se resumen en la Tabla 15. Un ánodo soluble de Ni-Fe fue empleado que consistía en una cesta de malla de hilos de Ti convencional lleno de rodajes "R" de Ni (Inco Ltd., Sudbury, Ontario, Canadá) y virulas de hierro electrolítico (Allied Metales Corp, Troy, MI, EE.UU.). El ánodo soluble de Ni-Fe se apantalló usando una lámina de polímero de tal manera que sólo 2" de la parte inferior del ánodo fueron expuestos y se enfrentaron al cátodo de CFC que se colocó en el tanque a aproximadamente 6" de distancia. Para variar la composición de depósito en dos dimensiones se emplearon pulsos inversos de corriente y la corriente máxima promedio de pulso inverso se varió entre 68 y 100 mA/cm^2. Tabla 16 a continuación y la Figura 9 muestran los datos de composición en función de la distancia desde la parte inferior de la barra cilíndrica para condiciones de pulsos inversos distintas. Los datos indican que la variación de la corriente máxima de pulso inverso durante el recubrimiento, así como el apantallamiento del ánodo para crear un gradiente de densidad de corriente catódica a través de la superficie de la muestra puede ser utilizado para controlar la composición química del depósito de aleación de NiFe en múltiples dimensiones. El tamaño de grano se determinó que era entre 20 nm ± 25% para todas las muestras y se mantuvo relativamente poco afectado por las condiciones de proceso cambiantes. Este ejemplo ilustra que, en el caso de galvanización de aleación de Ni-Fe el cambio de la "ratio de polaridad" tal como se define en Detor US 2006/0272949 y no, como se ilustra para el Ni-W, da como resultado una variación "pronosticado" del tamaño de grano, sino simplemente en la composición de la aleación.

Tabla 15

Condiciones de química de baño y metalizado utilizadas para electrodepositar una placa de Ni-Fe con composición graduada
Química de baño
45 g/l $NiCl_2$-$6H_2O$
65 g/l $FeSO_4 \cdot 4H_2O$
45 g/l de H_3BO_3
4 ml/l NPA-91
4 g/l de sacarinato de sodio
niveladores, abrillantadores, aliviadores de tensión y agentes quelantes estándares
Condiciones de metalizado
Densidad máxima de corriente directa: 192 mA/cm^2
Pulso directo de trabajo [ms]: 21
Tiempo de reposo [ms]: N/A
Pulso inverso de trabajo [ms]: 9
Tiempo total del ciclo [ms]: 30
Frecuencia [Hz]: 33
Ciclo de trabajo: 70%
Tasa de agitación de electrolito (normalizada para el área de cátodo): 20 $ml/(min.cm^2)$
Tasa de rotación [RPM]: 1
Dirección de flujo de baño: tangencial
Múltiples ánodos: N/A
Apantallamiento de ánodo: sí, 50% de la superficie del ánodo geométrica está apantallada
Contenido de baño de partículas: N/A

Condiciones de química de baño y metalizado utilizadas para electrodepositar una placa de Ni-Fe con composición graduada
Química de baño
Temperatura: 50 ° C
pH: 2,0

Tabla 16

Variación de la concentración de hierro en función de la distancia desde la parte inferior de la muestra para un depósito de Nano NiFe electrodepositado produce con una densidad gradual de corriente bajo diferentes condiciones de olas inversas de pulso				
Configuración de propiedad variable	1	2	3	4
Densidad máxima de corriente de pulso inverso[mA/cm^2]	8,8	9,6	11,5	12,8
Densidad promedio de corriente total [mA/cm^2]	10,8	10,6	10,0	9,6
Distancia desde la superficie del sustrato [µm]	0	15	30	45
% en peso de Fe 0.25in desde el fondo	86,8	78,1	56,8	27,6
% en peso de Fe 2in desde el fondo	82,3	67,2	50,5	25,0
% en peso de Fe 2.9in desde el fondo	80,9	66,5	50,4	21,3
% en peso de Fe 3.75in desde el fondo	76,4	66,9	49,5	22,9
Variación de composición de Fe a través de la longitud de la barra [%]	12	14	13	16

Ejemplo de trabajo XVI

Composición graduada de Cu variando las condiciones de pulso para electroformar dianas de pulverización catódica

Discos de cobre graduadas de grano fino fueron depositadas sobre un cátodo de titanio pulido (25 cm de diámetro) en un baño basado en pirofosfato de cobre (60 1 tanque) usando de cobre OFHC como material anódico. La corriente de metalizado fue suministrada por un suministro de alimentación del pulso Dynatronix (Amery, Wisconsin, EE.UU., Dynanet PDPR 40-100-400). El electrolito y las condiciones de galvanización usados se indican en la Tabla 17. Los datos indican que la variación de las condiciones eléctricas durante el metalizado se puede utilizar eficazmente para el control de la dureza, de tamaño de grano y la textura del depósito en la dirección de deposición. La estructura de propiedad variable resultante se muestra en la Figura 10 que muestra una sección transversal de la diana de pulverización catódica de Cu electrodepositada después de la eliminación del substrato temporal. La muestró se inserta en epoxi, se seccionó transversalmente, se pulió y probado por dureza antes de grabar la imagen. La Figura 10 muestra que la diana de pulverización catódica de Cu de propiedad variables electrodepositada consiste en dos capas, siendo la primera capa sobre 300 micras de grosor, con una microestructura de grano fino con tamaños de grano promedio de 650 nm seguido por una capa de grano ultra-fino de 200 micras de espesor con un tamaño promedio de grano de 70 nm. Las indentaciones creadas por la punta del probador de dureza son indicativos de los diferentes valores de dureza.

Tabla 17

Condiciones de química de baño y electrodepósito usados para electrodepositar una placa de Cu independiente con tres capas distintas de diferente tamaño de grano en la dirección de depósito
Química de baño
90 g/l de $Cu_2P_2O_7 \cdot 4H_2O$
400 g/l $K_4P_2O_7$
50 g/l de $KH_2Correos_4$
47 g/l de KOH
15 g/l de KNO_3
5 ml/l NH_4OH
$H_4P_2O_7$ para ajustar el pH
agentes humectantes, aliviadores de tensión

Condiciones de metalizado		
Temperatura de electrolito: 50°C pH: 8,5 Tasa de agitación de electrolito (normalizada para el área de cátodo): 20 ml/(min-cm^2) Velocidad de rotación [rpm]: 0 Dirección de flujo de baño: tangencial Contenido de baño de partículas (en suspensión): N/A Múltiples ánodos: N/A Apantallamiento de ánodo: N/A		
Configuración multicapa y de propiedad variable	**1**	**2**
Densidad promedio de corriente ($I_{promedio}$) [MA/cm^2]	35	35
Densidad máxima de corriente [mA/cm^2]	35	70
Pulso directo de trabajo [ms]	N/A	20
Tiempo de reposo [ms]	0	20
Pulso inverso de trabajo [ms]	0	0
Densidad máxima de corriente de pulso inverso [mA/cm^2]	N/A	N/A
Tiempo total de ciclo [ms]	N/A	40
Frecuencia [Hz]	0	25
Ciclo de trabajo [%]	100	50
Tiempo de metalizado [horas]	10	6.5
Espesor de capa [µm]	300	200
Propiedades de material		
Dureza (VHN)	90	180
Tamaño promedio de grano [nm]	650	70
Estructura	columnado	Equiaxialdo

Las dianas con microestructuras de grano fino (menos de 10 micras) proporcionan una uniformidad global mejorada de película pulverizada catédicamente y una formación de arco eléctrico de diana reducida. Por lo tanto, dianas de grano fino de pulverización catódica ofrecen un rendimiento de pulverización catódica mejorado en comparación con sus homólogos de grano grueso químicamente equivalentes. A medida que la utilización del material en dianas de pulverización catódica es sólo alrededor del 30% lo que sugiere que sólo aproximadamente 1/3 del espesor total de la diana puede ser utilizado en realidad, es de suma importancia que la capa cerca de la superficie utilizada en el proceso de pulverización catódica tiene una microestructura que es de grano fino y cuasi-isotrópico requiriendo granos equiaxiales con poca textura y, por tanto, granos columnares con textura son muy indeseables. Una diana de pulverización catódica que tiene una microestructura de grano fino orientada al azar da como resultado una pulverización catódica uniforme y por consiguiente, una película depositada de manera uniforme. Superficies de diana de pulverización catódica de grano fino también resultan en un aumento de la capacidad de mantener una rugosidad de superficie aceptable con el aumento del tiempo de pulverización catódica y esto en última instancia, se traduce en un aumento de la longevidad de diana y la disminución de la utilización de material de diana. La ventaja de la graduación es que la capa posterior que tiene un tamaño medio de grano de 650 nm tiene una conductividad eléctrica más alta que la capa de superficie de grano ultra fino que tiene un tamaño medio de grano de 70 nm. Esta variación en la conductividad eléctrica con el tamaño de grano se produce porque los límites de grano son sitios eficaces de dispersión de electrones y así materiales policristalinos de grano fino son generalmente menos eléctricamente conductor que los materiales de grano grueso químicamente equivalentes. Por lo tanto, mientras que es el caso de que los materiales de grano fino son altamente deseable desde un punto de vista de rendimiento de diana de pulverización catódica diana y la longevidad, la capacidad de poner tal estructura de grano fino encima de la parte superior de una capa inferior, pero menos resistente, químicamente equivalente permite que la diana global de pulverización catódica un rendimiento óptimo sin la necesidad de incurrir en una penalización conductividad eléctrica perjudicial.

Discos de cobre de grano fino seleccionadas que comprenden tamaño de grano en capas y/o graduados se produjeron y se evaluaron como dianas de pulverización catódica en la condición como metalizado y después de un tratamiento térmico de crecimiento de grano. La intensidad de la textura de todas las muestras en la superficie de capa consumible se determinó que era entre 1 y 6 veces al azar. Bajo las mismas condiciones de pulverización

catódica, para un espesor promedio de película depositada de 100 nm, se observó que las películas depositadas por pulverización catódica utilizando las dianas por pulverización catódica descritas anteriormente mostraron una reducción en la resistividad de más del 40% en comparación con las dianas convencionales de pulverización catódica comerciales. Además, las películas depositadas por pulverización catódica hecha de las dianas descritas anteriormente mostraron una distribución del espesor notablemente más uniforme. A diferencia del caso de dianas de grano grueso de pulverización catódica comerciales no evidencia de degradación intergranular que lleva a la caída de grano se observó en nuevas dianas.

Variaciones

La descripción anterior de la invención se ha presentado describiendo ciertas formas de realización preferidas y operables. No se pretende que la invención debe ser tan limitada ya que las variaciones y modificaciones de la misma serán evidentes para los expertos en la técnica, todas las cuales están dentro del alcance de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación de al menos un depósito metálico de propiedad variable, que comprende las etapas de

- depositar electrolitícamente de forma continua un material metálico de un baño de electrolito acuoso en una celda electrolítica única que tiene al menos un ánodo y al menos un cátodo, en el que la composición del baño es selectiva y reversiblemente modulada por una o más etapas que comprenden
el uso de dos ánodos con control de corriente individual;
añadir componentes utilizando una bomba dosificadora,
agitación por aire para oxidar selectivamente componente de baño, agitación para mantener las partículas en suspensión para que se depositan;
añadir, modificar o eliminar de los componentes del baño a través de un bucle de circulación de fluido, y
mezclar a fin de afectar a la(s) concentración(concentraciones) de iones local(es) en la superficie del cátodo,
en el que los parámetros de electrodeposición son
densidad de corriente promedio que varía de 5 a 10 000 mA/cm^2,
pulso directo de trabajo que varía de 0,1 a 500 ms,
pulso de reposo que varía de 0 a 10 000 ms,
pulso inverso de trabajo que varía de 0 a 500 ms,
densidad máxima de corriente directa que varía de 5 a 10 000 mA/cm^2;
densidad máxima de corriente inversa que varía de 5 a 20 000 mA/cm^2;
frecuencia que varía de 0 a 1 000 Hz;
un ciclo de trabajo que varía de 5 a 100%;
temperatura del baño que varía de 0 a 100°C;
velocidad de rotación del electrodo de trabajo que varía de 0 a 1 000 rpm;
cuando se utilizan dos o más ánodos solubles de diferentes composiciones, la fracción de corriente media en cada ánodo que varía de 5 a 95%;
velocidad de agitación del baño que varía de 1 a 6 000 ml/(min cm^2); la dirección del flujo de baño en el cátodo que varía desde incidente (perpendicular) a tangencial;
apantallar el ánodo cubriendo entre el 0 al 95% del área geométrica de superficie del ánodo; y
contenido de baño de partículas electroquímicamente inerte que varía del 0 al 70% en volumen; y

- modular al menos uno de estos parámetros durante la electrodeposición para causar la variación en una propiedad de depósito en más de un 10% para variar al menos una propiedad seleccionada del grupo que consiste en

tamaño de grano, dureza, límite de fluencia, módulo de Young, resistencia, límite elástico, ductilidad, tensión de depósito interno o residual, rigidez, composición química, coeficiente de expansión térmica, coeficiente de fricción, conductividad eléctrica, fuerza coercitiva magnética; y en el caso de electrodepósito de materiales de matriz metálica, volumen de partículas fracción de partículas tamaño de partículas, forma de partículas y/o química de partículas,
en el que depositar electrolícamente es no sólo para causar variación en más de un 10% en propiedad a lo largo de la profundidad del depósito, sino también a lo largo de la longitud y/o anchura del depósito; y

- proporcionar un espesor de depósito que varía desde 20 μm a 5 cm que tienen una microestructura de grano fino con un tamaño promedio de grano que varía desde 2 nm a 10 000 nm a lo largo de 1,5 nm a 5 cm de dicho espesor.

2. El procedimiento según la reivindicación 1 en el que dicho depósito metálico de propiedad variable contiene una estructura de capas con el espesor de la subcapa de grano fino entre 1,5 nm y 50 micras.

3. Un procedimiento según la reivindicación 1 en el que dicho espesor de depósito contiene, además, secciones de grano grueso y/o amorfas.

4. El procedimiento según la reivindicación 1 en el que el material metálico es un metal seleccionado del grupo que consiste en Ag, Au, Cu, Co, Cr, Mo, Ni, Sn, Fe, Pd, Pb, Pt, Rh, Ru y Zu; o en el que el material metálico es una aleación de uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Ag, Au, Cu, Co, Cr, Mo, Ni, Sn, Fe, Pd, Pb, Pt, Rh, Ru, y Zn y opcionalmente uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en B, P, C, Mo, S y W; en el que una aleación binaria en la que un elemento es Ni, Fe, o Co, el otro elemento no es W, Mo o P; y en el que en una aleación binaria en la que un elemento es Ni, el otro elemento no es Fe; y en el que en una aleación binaria en la que un elemento es Co, el otro elemento no es Zn; y en el que en una aleación binaria en la que un elemento es Cu, el otro elemento no es Ag; y en el que en una aleación binaria en la que un elemento es Cr, el otro elemento no es P, y en el que aleaciones ternarias de Ni-W-B y de Co-Ni-P están excluidos.

5. Un procedimiento según la reivindicación 1 en el que dicho material metálico contiene:

(i) uno o más metales seleccionados del grupo que consiste en Ag, Au, Cu, Co, Cr, Mo, Ni, Sn, Fe, Pd, Pb, Pt, Rh, Ru y Zn;
(ii) al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en C, O [mayúscula] y S; y
(iii) opcionalmente al menos uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en B, P, Mo y W.

6. El procedimiento según la reivindicación 1 llevado a cabo para producir un depósito seleccionado de entre el grupo que consiste en un depósito metálico de propiedad variable independiente, una estructura en capas independiente de propiedad variable, un recubrimiento metálico de propiedad variable y un recubrimiento en capas de propiedad variable.

7. El procedimiento según la reivindicación 1, donde la electrodeposición es sobre al menos parte de una superficie de un sustrato.

8. El procedimiento según la reivindicación 1, donde la electrodeposición es sobre un sustrato poroso para infiltrarse en al menos una parte del sustrato.

9. El procedimiento según la reivindicación 1 donde la electrodeposición es sobre un sustrato de una prótesis ortopédica, componente de arma de fuego, molde, artículos deportivos, aparato electrónico, diana de pulverización catódica o de componentes de automoción.

10. El procedimiento según la reivindicación 1 donde la electrodeposición es sobre un sustrato de una prótesis ortopédica, componente de arma de fuego, artículos deportivos, aparatos electrónicos o de componentes de automoción.

11. Un artículo que tiene al menos una capa metálica a ser producido según el procedimiento de una de las reivindicaciones anteriores, que tiene

a. un espesor de entre 20 μm y 5 cm y un peso de entre 5 y el 100% del peso total del artículo;
b. al menos una propiedad de depósito de dicha capa metálica seleccionada del grupo que consiste en composición química, tamaño de grano, dureza, límite de fluencia, módulo de Young, resistencia, límite elástico, ductilidad, tensión interna, tensión residual, rigidez, coeficiente de expansión térmica, coeficiente de fricción, conductividad eléctrica, fuerza coercitiva magnética, espesor; y en la caso de materiales metálicos de matriz, el volumen de partículas fracción de partículas tamaño de partícula, forma de partículas y/o química de partículas,
variado en más de un 10% en a lo largo de la profundidad del depósito y también al menos en uno de las direcciones de longitud o anchura del depósito mediante la modulación de al menos un parámetro de electrodeposición; y
c. dicha capa metálica que tiene una microestructura de grano fino con un tamaño promedio de grano que varía desde 2 nm a 10 000 nm a lo largo de entre 1,5 nm a 5 cm de dicho espesor.

12. Un artículo según la reivindicación 11, en el que dicha capa metálica es un metal puro seleccionado del grupo de Ag, Au, Cu, Co, Cr, Ni, Sn, Fe, Pt y Zn; una aleación de dos o más de estos metales, o una aleación de al menos uno de estos metales y un componente seleccionado del grupo que consiste en Mo, W, C, P, S y Si.

13. Un artículo según la reivindicación 12, en el que dicha capa metálica comprende además entre el 2,5% y 75% en volumen de material en partículas.

14. Un artículo según la reivindicación 11, en el que dicho artículo es un componente o parte de un automóvil, aeroespacial, diana de pulverización catódica, artículo deportivo, aparato electrónico, aplicación industrial, de fabricación o de la industria de defensa.

15. Un artículo según la reivindicación 14, en el que dicho artículo es una barra de palo de golf, barra de flecha o bate de béisbol y dicha capa metálica se extiende sobre al menos parte de la superficie interior o exterior de dicho eje o bate.

16. Un artículo según la reivindicación 14, en el que dicho artículo es una parte del automóvil seleccionada entre el grupo que consiste en conductos de líquido, tales como conductos de combustible; alerones, calandra-guardias y estribos; partes del freno, transmisión, embrague, dirección y suspensión; soportes y pedales; componentes del silenciador, ruedas, marcos de vehículos; bomba de fluido, componentes de vivienda y de tanque tales como recogedores de aceite, transmisión u otros fluidos incluyendo tanques de gas; tapas eléctricas y de motores; componentes de asientos y arte ambiental; y componentes de turbocompresor o componente electrónico seleccionado del grupo de ordenadores portátiles, teléfonos celulares, dispositivos asistentes personales digitales, walkman, discman, reproductores de MP_3 y cámaras digitales o una

aplicación industrial seleccionado del grupo de taladros, braquetas, cuchillos, sierras, cuchillas, dispositivos de afilado, herramientas de corte, herramientas de pulido, herramientas de pulido, vivienda, marcos bisagras, antenas y pantallas de interferencia electromagnética.

17. Una diana de pulverización catódica que comprende un artículo según la reivindicación 11.

18. Una diana de pulverización catódica, según la reivindicación 17, en el que dicha diana de pulverización catódica se recristaliza.

19. Una diana de pulverización catódica, según la reivindicación 17, en el que dicha diana de pulverización catódica contiene al menos dos tamaños de grano distintos, con la capa de superficie de la diana de pulverización catódica comprendiendo una capa de grano fino de granos equiaxiados con un valor de intensidad de textura de entre 1 y 10 veces al azar y un espesor de 50 micras a 2,5 cm.

20. Un artículo según la reivindicación 11, que tiene una estructura en capas de propiedad variable en el que dicha propiedad de depósito varía en más de un 10% entre subcapas y el espesor de subcapa varía de 1,5 nm a 1 000 micras.

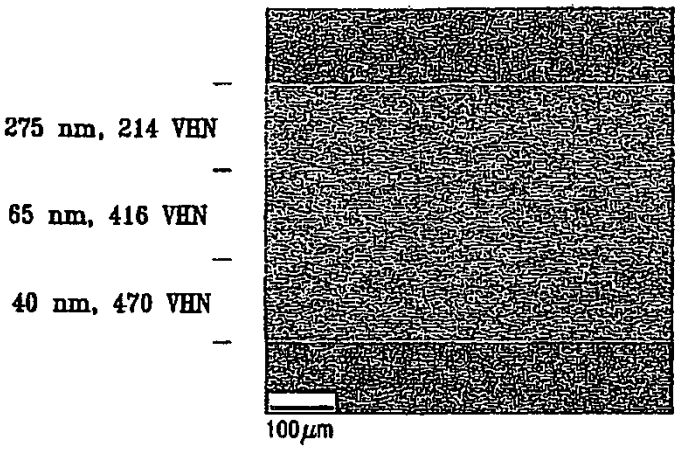
275 nm, 214 VHN
65 nm, 416 VHN
40 nm, 470 VHN
100 μm

FIG. 1

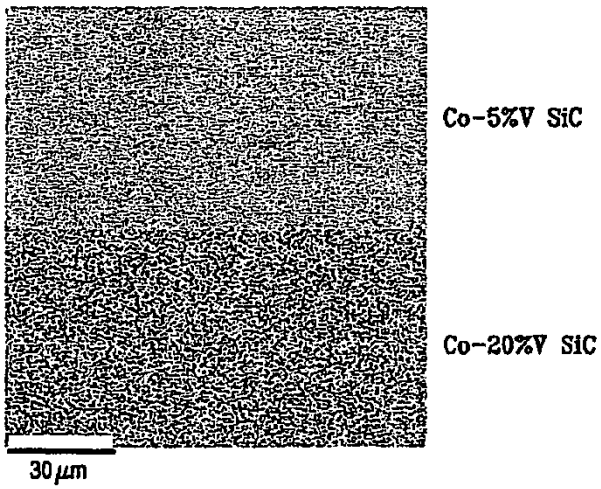
Co-5%V SiC
Co-20%V SiC
30 μm

FIG. 2

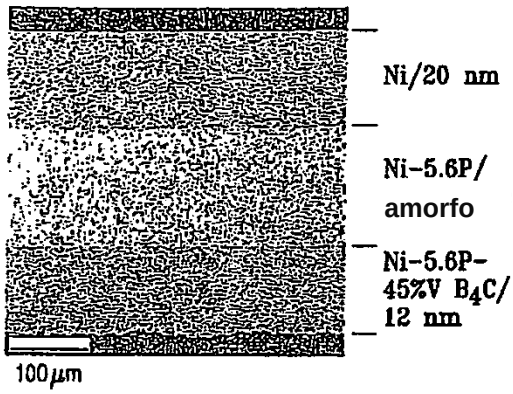
Ni/20 nm
Ni-5.6P/
amorfo
Ni-5.6P-
45%V B_4C/
12 nm
100μm

FIG. 3

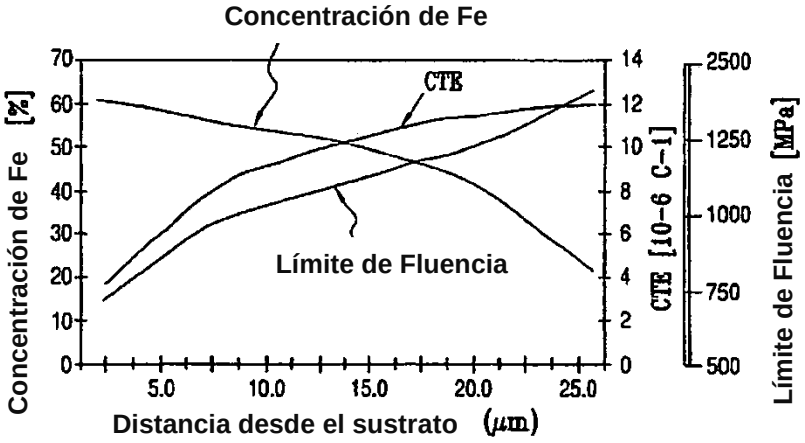
Concentración de Fe
CTE
Límite de Fluencia
Concentración de Fe [%]
CTE [10-6 C-1]
Límite de Fluencia [MPa]
Distancia desde el sustrato (μm)
0
10
20
30
40
50
60
70
0
2
4
6
8
10
12
14
500
750
1000
1250
2500
5.0
10.0
15.0
20.0
25.0

FIG. 4

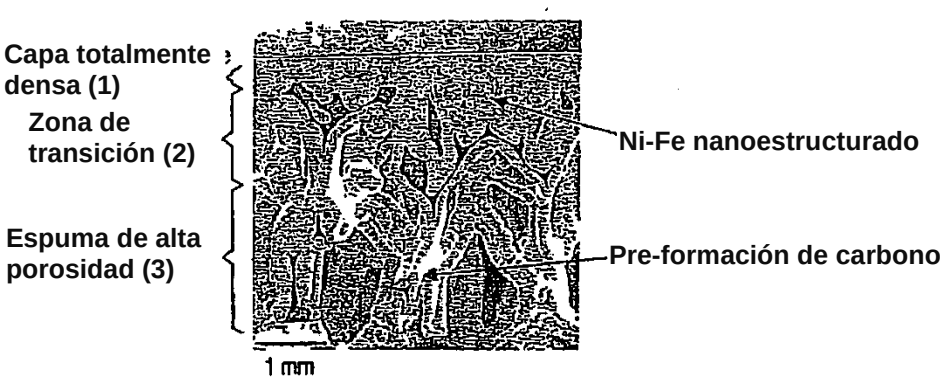
Capa totalmente densa (1)
Zona de transición (2)
Espuma de alta porosidad (3)
Ni-Fe nanoestructurado
Pre-formación de carbono
1 mm

FIG. 5

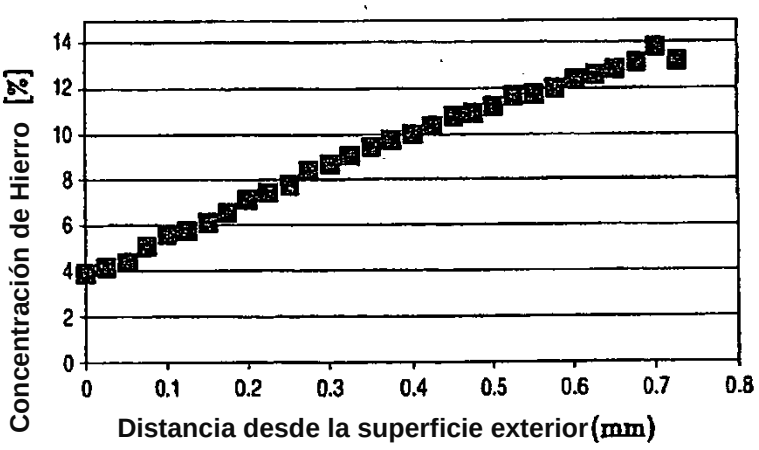
Concentración de Hierro [%]
14
12
10
8
6
4
2
0
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
Distancia desde la superficie exterior (mm)

FIG. 6

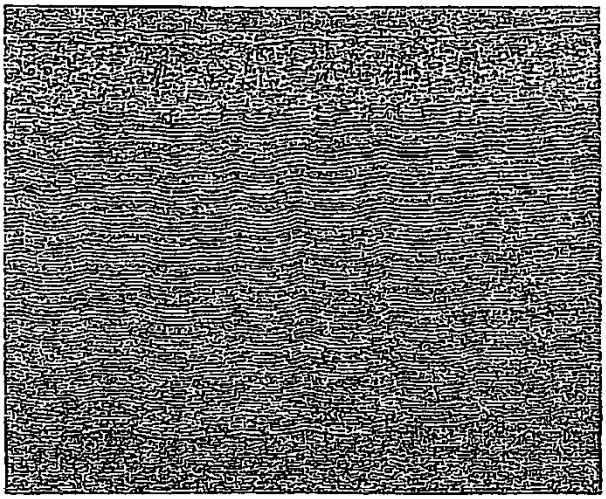
Cu
Fe/5 μm
Capas alternantes de Fe/30nm y Fe/5μm de μm espesor de 2,5μm cada una (más de 200 capas individuales)

FIG. 7

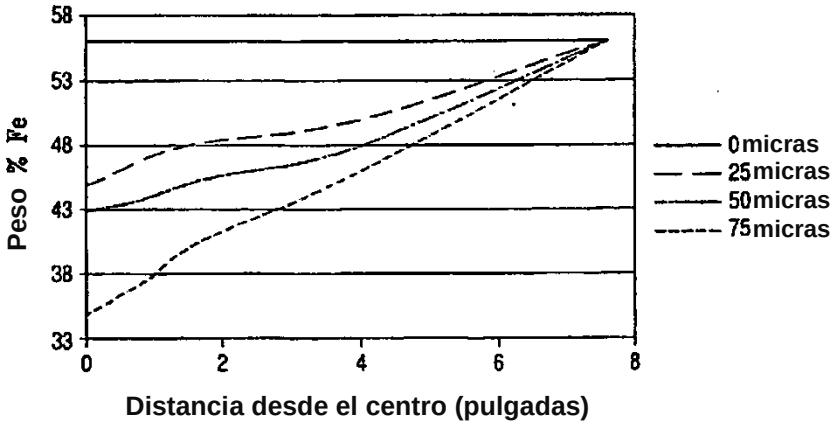
58
53
48
43
38
33
0
2
4
6
8
Peso % Fe
Distancia desde el centro (pulgadas)
0micras
25micras
50micras
75micras

FIG. 8

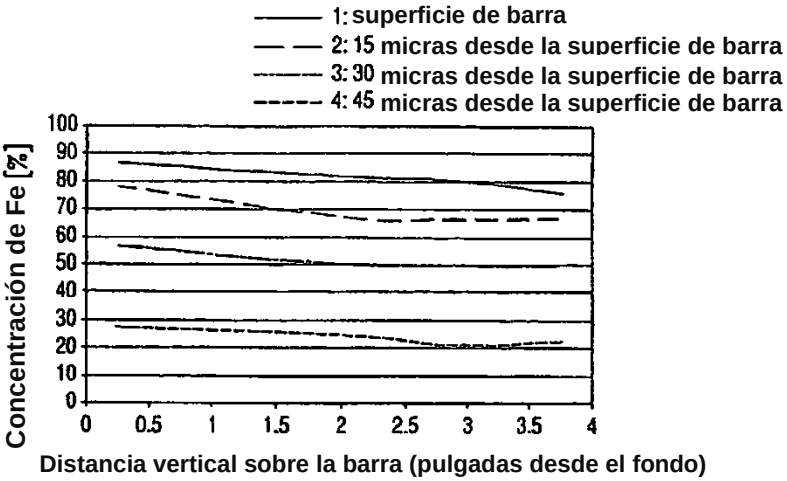
1: superficie de barra
2: 15 micras desde la superficie de barra
3: 30 micras desde la superficie de barra
4: 45 micras desde la superficie de barra
Concentración de Fe [%]
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
3.5
4
Distancia vertical sobre la barra (pulgadas desde el fondo)

FIG. 9

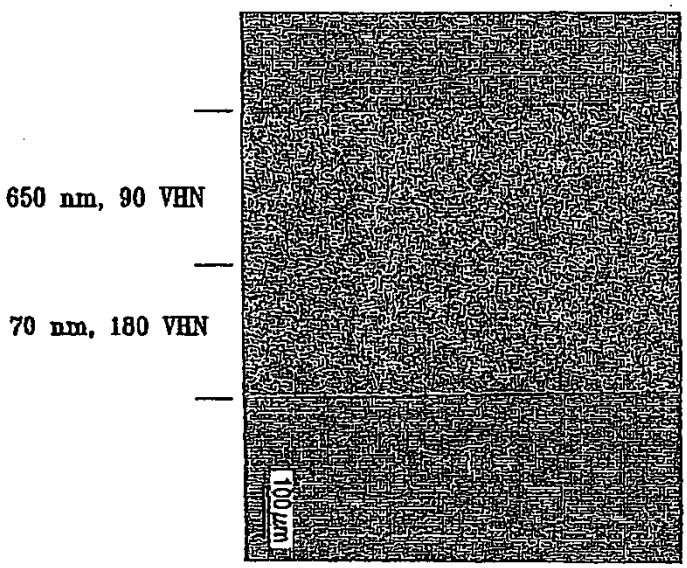
650 nm, 90 VHN
70 nm, 180 VHN
100 µm

FIG. 10