(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102007232 B
(45)授权公告日 2013.05.01

(21)申请号 200980113604.4
(22)申请日 2009.03.04
(30)优先权数据
12/081,623 2008.04.18 US
(85)PCT申请进入国家阶段日
2010.10.18
(86)PCT申请的申请数据
PCT/CA2009/000264 2009.03.04
(87)PCT申请的公布数据
WO2009/127037 EN 2009.10.22
(73)专利权人 英特格兰科技公司
地址 加拿大安大略省
(72)发明人 K·托曼特施格尔
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 曹小刚 李连涛
(51)Int.Cl.
C25D 5/00(2006.01)
C25D 17/00(2006.01)

(56)对比文件
WO 2007/006690 A1,2007.01.18, 说明书第4页第2-3段、第8页第3段-第9页第3段、第10页第2、4段,图1-2.
WO 2007/006690 A1,2007.01.18, 说明书第4页第2-3段、第8页第3段-第9页第3段、第10页第2、4段,图1-2.
US 2006/0135281 A1,2006.06.22, 说明书第[0001]、[0043]段.

审查员 周荣振

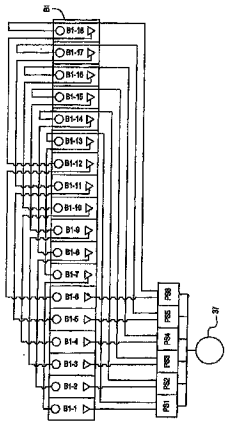
权利要求书1页 说明书37页 附图5页

(54)发明名称

电镀方法和装置

(57)摘要

公开了在使用共用电解质的电镀系统中同时电镀在串联电构造中的至少两个部件的装置和方法,所述电镀在厚度轮廓、涂布重量和涂层微结构方面取得了优异的一致性。以涂层形式或独立形式在低的资本和运行成本下大规模制造部件。



CN 102007232 B

1. 在至少两个永久性或临时性基底的每一个上同时电沉积金属性材料层的方法，包括下列步骤：

(a) 串联电连接多个离子互通性电沉积区；

(b) 由单源向至少两个所述离子互通性电沉积区串联供应电力；

(c) 将所述至少两个基底中的每一个基底浸在所述离子互通性电沉积区之间共享的水性电解质中；

(d) 向每一个基底供应负电荷和向每一基底提供相等电流。

2. 权利要求 1 的方法，用于同时制备多个镀覆的部件，每一部件在其至少一部分上含有电沉积的金属性材料层，其中每一电沉积区具有至少一个阴极区并使其中的基底阴极化，其中每一电沉积区中的电沉积参数为，平均电流密度为 5 至 10,000mA/cm^2，正向脉冲接通时间为 0.1 至 10,000 毫秒，脉冲断开时间为 0 至 10,000 毫秒，反向脉冲接通时间为 0 至 500 毫秒，峰值正向电流密度为 5 至 10,000mA/cm^2，峰值反向电流密度为 5 至 20,000mA/cm^2，频率为 0 至 1000Hz，占空因数为 5 至 100％，电解质温度为 0 至 100℃；作为基底或构成阳极区的工作电极，其转速为 0 至 1,000RPM；电解质 pH 为 0 至 12；电解质搅拌速率为 1 至 6,000ml/(min•cm^2)，在阳极区中覆盖 0-95％的几何阳极表面积，且电解质电化学惰性颗粒含量为 0 至 70 体积％，其中所得同时镀覆的部件的部件间变化性表现为小于 ±20％的最大层重量与平均层重量的比率和小于 ±20％的层重量标准偏差与平均层重量的比率，和在四个或更多个基底的情况下，小于 10 的峰度。

3. 权利要求 2 的方法，其中在两个串联串中同时电沉积至少四个制品，其中每一串用不同电源供电且其中使所述电源同步以使电沉积区之间的电压波动最小化。

4. 权利要求 3 的方法，其中选择所述电沉积参数以使每一个电沉积的金属性材料层具有 20 微米～5 厘米的厚度，且其中所得部件间的变化性表现为小于 ±20％的最大层厚度与平均层厚度的比率和小于 ±20％的层厚度标准偏差与平均层厚度的比率，以及在四个或更多个基底的情况下小于 10 的峰度。

5. 权利要求 2 的方法，其中选择所述电沉积参数以使电沉积的金属性材料层具有选自 2 纳米至 5,000 纳米的平均晶粒度、平均晶粒度超过 5,000 纳米的粗晶粒微结构和非晶微结构的相同微结构。

6. 权利要求 2 的方法，其中选择所述电沉积参数以使所有电沉积的金属性材料层具有相同的分级晶粒度。

7. 根据权利要求 2 的方法，其中该金属性材料是选自 Ag、Au、Cu、Co、Cr、Mo、Ni、Sn、Fe、Pd、Pb、Pt、Rh、Ru 和 Zn 的金属，或者是选自 Ag、Au、Cu、Co、Cr、Mo、Ni、Sn、Fe、Pd、Pb、Pt、Rh、Ru 和 Zn 的一种或多种元素和选自 B、P、C、S 和 W 的任选一种或多种元素的合金。

8. 根据权利要求 2 的方法，其中所述金属性材料含有：

a. 选自 Ag、Au、Cu、Co、Cr、Mo、Ni、Sn、Fe、Pd、Pb、Pt、Rh、Ru 和 Zn 的一种或多种金属；

b. 选自 C、O 和 S 的至少一种元素；和

c. 任选地，选自 B、P 和 W 的至少一种或多种元素。

9. 权利要求 2 的方法，其中电沉积到整形假体、枪筒、模具、体育用品、手机或汽车部件的基底上。

10. 根据权利要求 2 的方法，其中电沉积到枪筒内部。

电镀方法和装置

技术领域

[0001] 本发明涉及使用 DC 或脉冲电沉积法在具有共用循环电解质的电镀系统中同时将金属性材料层 (metallic material layer) 电镀到多个部件上。两个或更多个部件串联电连接形成串，并同时镀覆一串或多串部件以制造具有一致的层厚度轮廓和一致的层重量的制品。

[0002] 发明背景

[0003] 现代轻型耐用制品需要传统粗晶粒金属性材料常常无法实现的各种物理性质。在现有技术中描述了使用电沉积法合成细晶粒金属性材料。用于结构用途的这些电镀或电铸部件需要比用于抗磨、抗蚀或美观用途的涂层中所用大得多的厚度，即结构金属性层的所需厚度为 25 微米至 5 厘米；而且不同于现有技术用途，结构层和涂层需要传统挂镀技术——其中要镀覆的所有部件并联电连接——无法一致实现的重量和厚度公差。不同于薄涂层，在这些用途中，电镀的材料的重量典型为该制品总重量的 5-100％。

[0004] 由于传统挂镀 (rack plating) 和滚镀 (barrel plating)——构成以差的个体部件厚度和重量控制为特征的“并联镀覆 (parallel plating)”——不提供充足的部件可再现性且工业设置不允许在镀覆池中一次镀覆一个部件以实现严格的部件重量和厚度规格，所以寻求能通过易按比例缩放的工艺经济地同时制造部件的镀覆方法。

[0005] 在单镀覆槽中使用 DC 制造多个部件的方法是已知的。

[0006] Andricacos 在 U.S.5,312,532(1994) 中公开了用于同时电镀两个或更多个盘以使电沉积材料的厚度和组成基本均匀的多隔室电镀系统。使电镀溶液在储器和多隔室槽（每隔室具有一个阴极－桨－阳极 (CPA) 组装件）之间循环。各 CPA 组装件具有阳极、适用于承载晶片并使用单个偷窃电极 (thieving electrode)（其覆盖未被该晶片覆盖的该隔室的整个底面）的阴极、和桨。Andricacos 的镀覆法规定，使用一个电源向每个阳极－阴极组提供电流和使用第二电源向每个阳极和偷窃电极组提供电力。

发明内容

[0007] 本发明的主要目的是大规模地在低资本和运行成本下在使用共用电解质的电镀系统中同时镀覆在串联电构造中的至少两个部件，所述镀覆在厚度轮廓、涂布重量和涂层微结构方面具有优异一致性。

[0008] 本发明的一个实施方案的主要目的是提供在至少两个永久或临时基底的每一个上同时电沉积金属性层的方法，包括下列步骤：

[0009] (a) 串联电连接多个离子互通性电沉积区 (ionically intercommunicating electrodepositing zone)；

[0010] (b) 由单源向至少两个所述离子互通性电沉积区串联供应电力；

[0011] (c) 将所述至少两个基底中的每个基底浸在所述离子互通性电沉积区之间共享的水性电解质中；

[0012] (d) 向各基底供应负电荷和向各基底提供相等电流。

[0013] 第一实施方案的各情况的一个目的是提供同时制备多个镀覆部件的方法，各部件在其至少一部分上含有电沉积的金属性层，其中各电沉积区具有至少一个阴极区并且使其中的基底阴极化以在各电沉积区中的各基底上电沉积金属性材料。

[0014] 本发明的一个优选实施方案的目的是提供一种方法，其中在两个串联串中同时电沉积至少四个制品，其中各串用不同电源供电且其中使所述电源同步以使电沉积区之间的电压波动最小化。

[0015] 本发明的一个目的是提供一种方法，其中选择电沉积参数以使电沉积的金属性材料层具有选自由 2 纳米至 5,000 纳米的平均晶粒度、平均晶粒度超过 5,000 纳米的粗晶粒微结构和非晶微结构组成的组的相同微结构。

[0016] 本发明的一种情况的目的是提供一种方法，其中选择电沉积参数以使所有电沉积的金属性层具有相同的分级晶粒度。

[0017] 本发明的一个实施方案的目的是在使用共用电解质的镀覆系统中同时制造多个部件，包括以涂层（在基底的至少一部分表面上）形式或以独立形式电沉积任选含有颗粒的金属性材料。该电沉积的材料占该制品重量的 5 至 100％。该金属性材料的微结构优选具有细晶粒度的晶态微结构，即平均晶粒度为 2 纳米至 5,000 纳米。但是，该微结构也可以是非晶的和 / 或粗晶粒的（平均晶粒度＞ 5μm 或＞ 10μm）。

[0018] 要在至少一部分表面上电沉积金属性材料层的临时或永久基底包括平板、管状物和 / 或复杂制品。使用所述方法大规模制造的制品包括医疗设备，包括整形假体、支架和外科工具；圆柱体，包括枪筒、轴、管、管道和杆；模具和模制工具和设备；体育用品，包括高尔夫球杆、球杆头和面板、棒球棒、曲棍球棒、钓竿、滑雪杖和远足棒；电子设备，包括手机、个人数字助理 (PDAs) 设备、随身听、CD 随身听、MP3 播放器、数码相机和其它录像设备的部件和外壳；和汽车部件，包括燃料轨、格栅护栏；刹车或离合器部件、踏板、踏脚板、扰流器、消声部件、轮子、车架、结构托架等。该金属性材料层（一层或多层）可以电沉积到管、筒、轴、棒、球棒、辊或复杂部件的内部或外部上。

[0019] 本文所用的“浴管理”是指在制造过程中建立和维持电解质的恒定性并包括浴温、通过过滤除去杂质、连续添加反应物，即使用计量泵。由于“浴管理”耗时和昂贵，在使用共用电解质的单镀覆槽（在本文中也称作“浴”）中镀覆复数个部件是极为重要的。

[0020] 本发明的一个实施方案的目的是在使用共用电解质的镀覆系统中使用依赖于无脉冲、单极脉冲和 / 或双极脉冲的 DC 和 / 或脉冲电沉积法将该金属性材料同时沉积到串联电连接的数个部件上。本发明提供从细晶粒晶态结构到粗晶粒晶态结构（平均晶粒度大于 10 微米）和 / 或到非晶结构的微结构。在所有情况下，将该金属性材料施加至沿沉积方向在层横截面上至少 20 微米，再更优选至少 50 微米的厚度。该金属性材料总体占该部件 / 制品总重量的至少 5％，优选 10％，更优选 25％和最多 100％。

[0021] 对镀覆的部件施以选自研磨、抛光、电镀包括镀铬、物理气相沉积 (PVD)、化学气相沉积 (CVD)、离子镀、阳极化、粉末涂布、涂抹和丝网印刷的至少一个后继精整操作在本发明的实施方案的范围内。

[0022] 本发明的优选实施方案的目的是在使用共用电解质的电镀系统中同时镀覆在串联电构造中的至少两个管状部件，其中通过旋转各部件而在圆周涂层厚度上获得优异一致性并通过合适地使用屏蔽和电流偷窃来获得沿长度的均匀厚度轮廓从而总体实现一致的

部件涂布重量、厚度轮廓和涂层微结构。

[0023] 本发明的实施方案的目的是在使用共用电解质的电镀系统中以均匀或适当锥形的厚度轮廓和一致的涂布重量和涂层微结构同时镀覆在串联电连接或构造中的至少两个部件。

[0024] 本发明的优选实施方案的目的是在使用共用电解质的电镀系统中以一致的涂布重量同时镀覆在串联电构造中的至少两个部件，其中任何部件与每一批次中同时镀覆的平均部件重量的最大重量差小于 ±20％，优选小于 ±10％，再更优选小于 ±5％，和 / 或每一批次的标准重量偏差除以每一批次的平均重量小于 ±5％，优选 ±2.5％，再更优选 ±1.5％，和 / 或在四个或更多个基底的情况下，每一批次的峰度≤ 10，优选≤ 2.5，再更优选≤ 0。

[0025] 本发明的优选实施方案的目的是在使用共用电解质的电镀系统中同时镀覆在串联电构造中的至少两个部件，其中选择电沉积参数以使各电沉积的金属性层具有 20 微米至 5 厘米的厚度，且其中所得部件间的变化性表现为小于 ±20％的最大层厚度与平均层厚度的比率和小于 ±20％的层厚度标准偏差与平均层厚度的比率，以及在四个或更多个基底的情况下，小于 10 的峰度。

[0026] 本发明的优选实施方案的目的是通过使相邻池之间的分路电流 (shunt current) 最小化以确保向各部件供应的以库仑 (＝ Axs) 测得的电荷保持均匀，在使用共用电解质的电镀装置中以一致的涂布重量同时镀覆串联电连接的至少两个部件。

[0027] 本发明的实施方案的进一步目的是提供将金属性材料同时电沉积到串联电连接的至少两个基底的表面上的装置，所述装置包含 ：

[0028] (a) 电解质井，例如中心电解质井，填充有含有要沉积的金属性材料的离子的电解质溶液 ；

[0029] (b) 串联电连接并由单电源供电的至少两个镀覆池，各自提供电沉积区 ；

[0030] (c) 用于从电解质井向各镀覆池供应所述电解质溶液并用于将所述电镀液送回所述电解质井的电解质循环回路 ；

[0031] (d) 各镀覆池包含 ：

[0032] (i) 至少一个阳极，

[0033] (ii) 能够容纳和承载任选相对于偷窃电极放置的要镀覆的临时或永久基底之一的阴极，

[0034] (iii) 含有要沉积的金属性材料的离子的搅拌的电解质，

[0035] (iv) 使镀覆池之间的电压差和分路电流最小化的机构，其选自隔板、同步电源和曲折电解质循环路径，

[0036] (v) 任选地，位于阳极和阴极之间的屏蔽体，该屏蔽体构造成遮蔽阳极或阴极的 0 至 90％，

[0037] (e) 电连接到至少两个镀覆池的至少一个电源。

[0038] 本发明的进一步目的是在实施方案中提供使用至少两个电源将金属性材料同时电沉积到串联电连接的至少四个基底的表面上的装置，所述装置包含 ：

[0039] (a) 电解质井，例如中心电解质井，填充有含有要沉积的金属性材料的离子的电解质溶液 ；

[0040] (b) 串联电连接的至少两个镀覆池；

[0041] (c) 至少两个由各自串联连接的至少两个镀覆池构成的串；

[0042] (d) 用于从电解质井向各镀覆池供应所述电解质溶液和用于将所述电镀液送回所述电解质井的电解质循环回路；

[0043] (e) 至少两个电源，各自电连接不同的镀覆池串，其中在镀覆周期过程中始终在电流接通时间、断开时间和反向时间以及各自的电流密度方面使电源同步；

[0044] (f) 各镀覆池提供电沉积区并包含：

[0045] (i) 至少一个阳极，

[0046] (ii) 能够容纳和承载任选相对于偷窃电极放置的要镀覆的临时或永久基底之一的阴极，

[0047] (iii) 用于搅拌该池中的电解质溶液的选自泵、喷射器 (educators)、搅拌器、空气搅拌和超声搅拌的搅拌机构；

[0048] (iv) 使镀覆池之间的电压差和分路电流最小化的机构，其选自隔板、同步电源和曲折电解质循环路径，

[0049] (v) 任选地，位于阳极和阴极之间的屏蔽体，该屏蔽体构造成屏蔽阳极或阴极的 0 至 90％。

[0050] 本发明的优选实施方案的进一步目的是通过使镀覆多个部件所需的电源数最小化来在使用共用电解质的电镀系统中以一致的涂布重量同时镀覆串联电连接的至少两个部件，且各批次中所用电源总数与制造的部件总数之间的比率≤ 1，优选≤ 1/2，再更优选≤ 1/3。

[0051] 本发明的优选实施方案的进一步目的是在使用共用电解质的电镀系统中同时镀覆至少四个部件，其中至少两个部件各自在串联电构造中并有至少两个由至少两个串联连接的镀覆池构成的组。

[0052] 本发明的进一步目的是通过参照固定的可溶或尺寸稳定阳极以 1 至 1,500RPM 的转速旋转各个要镀覆的部件，在使用共用电解质的电镀装置中以部件之间一致的圆周厚度轮廓同时镀覆各自串联电连接的至少两个部件。

[0053] 通过在保持对向各单个部件供应的库仑的控制（或准控制）的同时“串联镀覆”部件，实现这些目的。通过在共用电解质中为每一串提供一个电源以控制向串联阵列中所有部件的适当库仑供应，同时镀覆数个“串”。为此，适当地使所有电源模块同步以使各个池之间的实时池电压差最小化，即在使用脉冲电沉积的情况下，始终同时在所有部件上施加相等的镀覆程序，包括接通时间、断开时间、反向时间和各自的峰值正向电流和峰值反向电流，这可以通过由中心电源控制模块控制所有电源模块来实现。也通过使用具有类似规格的电源来使镀覆程序概况（脉冲上升时间、下降时间）保持相同。为了能够利用共用电解质和保持对各部件的库仑供应的控制，通过适当使用隔板 / 挡板来使池 / 部件之间的“分路电流”最小化，并向整个电解质循环回路（电解质进料、电解质溢流、电解质再循环）提供高电阻离子路径。这通过维持含有加热器、过滤器和泵的主电解质井来实现。可以将槽分隔成容纳各个池的几个隔室，它们都分享共用电解质，因此所有池 / 区域离子互通。合适的管道 / 喷射器能将电解质从共用歧管送入各池，并优选用隔板将各池与相邻池（一个或多个）隔开。通过选自机械泵、喷射器、搅拌器、空气搅拌、超声搅拌、重力排放等的机构搅拌各池

/ 区域中的电解质。各池典型具有其自己的堰 / 电解质回流歧管以实现电解质再循环。隔板不必一路延伸到该槽的顶部 / 底部，且所有池在池的顶部和 / 或底部，和 / 或通过电解质进料管和电解质回流通道“离子连接”。但是，隔板和各种管 / 通道已经被设计成充分提高相邻池之间的“离子阻抗”以提供曲折电解质路径和基本表现得像“完全离子隔离的槽”，只要池运行电压和相邻池之间的各自电极电势的改变量不大于实现所需涂布重量一致性所需的临界量即可。

[0054] 通过适当屏蔽阳极和任选通过使用电流偷窃，实现适当的厚度轮廓。

[0055] 传统电镀典型包括，例如，挂镀，其中要电镀的部件都置于合适的“挂具”上。在这种“并联电镀”构造中，所有部件电连接到一个电源上，并可以调节送入镀覆池的总电流以测定在正和负引线汇流条之间产生的总外加电压。但是，不能控制向各特定部件供应的个体电流和库仑以及各个部件的所得重量。由于向各部件供应的个体电流受该构造中的欧姆和离子电阻影响，所以只有在该系统中不存在欧姆和离子电阻差异的情况下才能实现均匀部件重量，这一情况几乎不存在。尽管这种方法常用在电镀工业中并适用于薄涂层（其中总体涂布重量、均匀性和一致性不成问题，涂布重量和厚度波动可 ±50％或更多，并且可以简单地再涂不完全涂布的部件）但这种方法对需要可再现的和一致的涂布性质的结构涂层而言不可接受。“并联镀覆”法依赖于所有部件的体电阻和表面电阻均匀并以及同样好地连接到挂具上（类似的接触电阻），并例如避免任何腐蚀的或其它方式的高欧姆电阻连接，因为最终是由各部件的电势控制其接收的电流份额。如下所示，针对典型电镀系统的内电阻损失校正的极化曲线具有极平坦斜率，即部件电势的小变化（几十或几百 mV）可造成电流的显著变化（1 安培或几十安培）和由此带来的接收的库仑以及因此实现的涂布重量的显著变化。为了使用传统电镀技术实现所需控制，必须一次镀覆一个部件，这是耗时的、不经济的，并对需要大量部件的用途而言是不实际的。

[0056] 通过本发明实现上述目的（与传统电镀的情况相比），其涉及施加金属性材料沉积物的方法，包括在分享共用电解质的多池电镀系统中以下列电沉积参数从水性或非水电解质中电沉积金属性材料的步骤，所述电沉积参数为：平均电流密度为 5 至 10,000mA/cm^2；正向脉冲接通时间为 0.1 至 10,000 毫秒或由 DC 电沉积加工提供；脉冲断开时间为 0 至 10,000 毫秒；反向脉冲接通时间为 0 至 1,000 毫秒；峰值正向电流密度为 5 至 10,000mA/cm^2；峰值反向电流密度为 5 至 20,000mA/cm^2，当反向脉冲接通时间为 0 时除外，因为此时该峰值反向电流密度不适用；频率为 0 至 1000Hz；占空因数为 5 至 100％；工作电极（阳极或阴极）转速为 0 至 1,500RPM；浴组成（以 0.01 至 20 摩尔 / 升的浓度含有要镀覆的金属性离子）；浴（电解质）温度为 0 至 150℃；浴 pH 为 0 至 12；浴（电解质）搅拌速率为 1 至 6,000ml/(min • cm^2) 阳极或阴极面积；阴极处的浴（电解质）流向从切向到入射方向（即垂直）；通过物理覆盖 0-95％的几何阳极表面积，屏蔽阳极；且该浴中电化学惰性材料浓度为 0 至 70 体积％。

[0057] 在串联串中，阳极和阴极电连接，即池 1 的阳极连向池 2 的阴极，池 2 的阳极连向池 3 的阴极，依此类推，以实现串联布置的多个部件的同时电镀。任选提供电流偷窃 (current thieves) 以解决边缘效应，优化厚度轮廓等。

[0058] 本文的方法为同时镀覆的所有部件提供均匀的沉积物厚度轮廓、微结构和重量。电镀厚度为 20 微米至 5 厘米，优选具有晶粒度为 2 纳米至 5,000 纳米的细晶粒微结构、晶

粒度大于 5,000 纳米的粗晶粒微结构或非晶微结构，任何部件与在不同池中同时镀覆的平均部件重量的最大沉积物重量差以及标准偏差与平均重量值之间的最大比率小于 ±20%，优选小于 ±10%，优选小于 ±5%，更优选小于 ±2.5%。

[0059] 本文所用的术语“产物”和“沉积物”是指沉积层或独立沉积体。

[0060] 本文所用的术语“厚度”是指在沉积方向上的深度。

[0061] 本文所用的术语“平均阴极电流密度”(I_{avg}) 是指造成金属性材料沉积的“平均电流密度”并通过阴极电荷减去反向电荷（以 mAxms 表示）再除以接通时间、断开时间和反向时间之和（以 ms 表示）表示，即＝ $(I_{peak} x t_{on} - I_{反向} x t_{an})/(t_{on}+t_{an}+t_{off})$ ；其中“x”是指“乘以”。

[0062] 本文所用的术语“正向脉冲”是指影响工件上的金属性沉积物的阴极沉积脉冲，“正向脉冲接通时间”是指以 ms 表示的阴极沉积脉冲持续时间 ：t_{on}。

[0063] 本文所用的术语“断开时间”是指以 ms 表示的无电流通过的持续时间 ：t_{off}。

[0064] 本文所用的术语“反向脉冲接通时间”是指反向（＝阳极）脉冲持续时间 ：t_{an}。

[0065] 本文所用的“电极面积”是指以平方厘米表示的工件（其可以是永久基底或临时阴极）上有效电镀的几何表面积。

[0066] 本文所用的术语“峰值正向电流密度”是指以 mA/cm^2 表示的阴极沉积脉冲的电流密度 ：I_{peak}。

[0067] 本文所用的术语“峰值反向电流密度”是指以 mA/cm 表示的反向 / 阳极脉冲的电流密度 ：$I_{反向}$或 $I_{阳极}$。

[0068] 本文所用的术语“占空因数”是指阴极接通时间除以所有时间（接通时间、断开时间和阳极时间（也称作反向脉冲接通时间））之和。

[0069] 本文所用的“平均”（$\bar{x}$）是指一组数据的算术平均值，例如平均重量是一组重量数据的算术平均值。

[0070] 在统计学中，随机变量、概率分布或样本的方差是统计离散的一种衡量标准，将其可能的值与预期值的平方偏差平均化。平均值是描述分布位置的一种方式，而方差是获取其散布规模或程度的一种方式。“标准偏差”是方差的平方根，由于其具有与原始变量相同的单位，其常用于解释数据的一致性。本文所用的“标准偏差”（σ）是数值与它们的算术平均值的根据下列公式的均方根偏差 ：

[0071] $$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x-\bar{x})^2}{(n-1)}}$$

[0072] 其中$\bar{x}$是样本算术平均值，且 n 是样品尺寸。

[0073] 如本文所用，一数据组的“峰度”表征某分布与正态分布相比的相对峰度或平坦度。峰度是指第四累积量除以概率分布方差的平方。正样品峰度代表一组数据的相对尖锐分布，而负样品峰度代表该数据组的相对平坦分布。较高的峰度意味着方差更归因于少见的极端偏差，而非常见的适度偏差。峰度 (G) 是指 ：

[0074] $$G = \left\{ \frac{n(n+1)}{(n-1)(n-2)(n-3)} \sum \left(\frac{x_i - \bar{x}}{\sigma} \right)^4 \right\} - \frac{3(n-1)^2}{(n-2)(n-3)}$$

[0075] 其中 x_i 是第 i 个值，$\bar{x}$是样本算术平均值，n 是样本尺寸，且 σ 是标准偏差。

[0076] 本文所用的以百分数表示的最小或最大“重量差”是各批次或数据组的观察到的最小或最大值除以该数据组的平均重量，再乘以 100。

[0077] 本文所用的“重量偏差％”是各批次的标准重量偏差除以所述批次的平均重量，再乘以 100，在实施例中表示为“STDEV/ 平均重量 [％]”。

[0078] 本文所用的术语“化学组成”是指该电沉积的材料的化学组成。

[0079] 本文所用的“电镀区”和“镀覆池”是指浸在镀覆浴中的由阳极和阴极构成的单“电镀单元”。多池镀覆系统含有许多池 / 区域，所有池 / 区域分享共用电解质。

[0080] 如本文所用，阳极的“屏蔽”包括使用例如聚丙烯片或其它电解质不可透的箔或膜屏蔽阳极几何面积的 0 至 95％以按需要实现局部电流密度和沉积厚度。如本领域技术人员所知，屏蔽提高电极之间的电压降，因此对于相同电流，池电压随屏蔽程度而提高。

[0081] 如本文所用，工件的“偷窃”要求将辅助阴极连接到工件上以将一部分电流再导离要镀覆的部件以实现所需性质，即通常为部件边缘处或附近的所需厚度轮廓。

[0082] 本文所用的“池串”是指通过将一个池的阳极连向下一池的阴极、将所述下一池的阳极连向再下一池的阴极、依此类推来将几个独立的镀覆池在串联串中电连接以使串联的所有池的各自池电压之和等于外加的串电压。

[0083] 本文所用的“分路电流”是指在将工作电极浸在共用电解质中时，在位于不同电镀区 / 池中的所述电极（即在其中发生所需电化学反应的电极）之间产生的“漏泄电流”。在分享共用电解质的多个电化学池的情况下，该电解质充当离子导体，分路电流经过其在位于不同池中的电极之间流动。此类分路电流经由共用电解质使该池“短路”，且如果没有最小化（即通过使相邻池之间的离子电阻最大化），会阻碍一组池的切实有效运行和阻碍对镀覆电流和所得镀覆重量的控制。当没有向池提供或从池提取外部功率时，分路电流也可以在开路条件下流动，并造成电极的不均匀和 / 或不想要的镀覆以及腐蚀反应。为使不同池中的电极之间的分路电流最小化，必须通过为各池提供单独或曲折的电解质路径来将电解质导向这些池、穿过这些池和从这些池导离，以提高互连池之间的离子电阻，由此使分路电流最小化。

[0084] 本文所用的电源“同步”是指控制，即通过中心控制单元，控制用于向部件或部件的串联串供应电流的所有电源，以确保向所有池供应的电流始终类似至相等，即在使用阶跃 DC 电流分布的情况下，通过“同步化的电源”同时使电流从一级阶跃至下一级，并在脉冲电沉积的情况下，接通脉冲和反向脉冲的计时和高度 (height)、以及断开时间在镀覆周期过程中始终类似至相等。电源同步确保电流在所有池中同时上升或下降，在脉冲的情况下，同步接通时间、断开时间和反向时间以使池之间的电极电势 / 池电压差以及“分路电流”的生成最小化。

[0085] 本文所用的“并联镀覆”是指容纳电解质的镀覆池中的一个或多个阳极相互电连接，两个或更多个阴极 / 工件 / 要电镀的部件相互电连接，并使用电源，一条引线连向为所有并联阳极供应电力，另一电源引线连向浸在电解质中的所有并联部件。并联池和 / 或并联部件共享相同的外加电压；实际池或部件电流和每部件的库仑能够随许多池变量而变。

[0086] 本文所用的“串联镀覆”是指电源的一个引线电连接至一个池中的阳极，所述池的阴极电连接至另一池中的阳极，所述另一池中的阴极连向又一池中的阳极，依此类推，直至最后一个阴极连向电源的另一引线以闭合该电路。如本文定义的“串联镀覆“还涉及将所

有电极浸在共用电解质中。如果不存在分路电流，串联池都共享相同的电流和库仑，但是，池电压可能根据数个池变量随池而变。串联的所有独立池电压之和等于维持所需电流所需的总外加电压，而流经各池的电流保持相同。通过适当电镀区 / 池的“串联”实现“串联镀覆”。

[0087] 由于通过电流乘以镀覆时间（以库仑测得的“电荷”）以及反应效率来控制涂布重量，可以通过用各镀覆池的专用电源镀覆部件或通过使用一个电源和以串联布置连接所有池来最佳地实现一致重量。如果各镀覆池完全独立并含有其自己的电解质，即各个池不分享电解质，始终能实现这一点。如果镀覆池分享共用电解质，在相邻池之间形成“分路电流”，且不能再精确控制导向各阴极 / 工件的库仑。如果分享共用电解质的两个或更多个池串联形成“池串”且该多隔室镀覆系统还含有同时运行的许多“池串”，条件进一步复杂化。

[0088] 总之，本发明教导了通过使用串联电镀和在最多 50V 的最大外加电压 (V_{max}) 下使分路电流效应最小化，在使用共用电解质的多隔室镀覆池中以严格的部件厚度轮廓和重量公差同时镀覆多个部件 / 工件，并实现和保持所需优异的部件重量和厚度一致性。为了实现所需部件一致性，各池中的镀覆参数，包括平均电流密度 $I_{平均}$、峰值电流密度 I_{peak}、反向（或阳极）电流密度 $I_{阳极}$、接通时间、断开时间、阳极时间（也称作反向脉冲接通时间）、频率、占空因数、工件转速、搅拌和流动速率、屏蔽、温度、pH、浴（电解质）组成和电解质中的颗粒含量以及总电镀时间，在所有镀覆池中保持相同。具体而言，如将阐述的那样，必须在各个串联串之间同步化所选电参数，包括接通、断开和反向时间以及峰值正向和反向电流。这通过由中心计算机控制所有电源并在所有串上施加相同的镀覆程序和同时引发和终止所有串的电镀来实现。如果保持所有这些条件，那么镀覆部件的所得沉积物性质，无论它们镀覆或形成时所处的池位置如何，包括晶粒度、硬度、屈服强度、杨氏模量、回弹性、弹性极限、延性、内应力和残留应力、刚度、化学组成、热膨胀、电导率、磁矫顽力、厚度和耐蚀性，在所有部件上保持基本相同。所提供的教导也在下列实施例中举例说明。

[0089] 在金属基质复合材料 (MMC) 的情况下，通过向电解质中加入惰性材料，获得该金属层中的所需体积颗粒含量。悬浮在该浴（电解质）中的电化学惰性颗粒的最小浓度可以为例如按体积计 0％、5％或 10％（体积％）。由于只有悬浮在电解质中并接触阴极的颗粒才会并入沉积物中，可以使用搅拌速率和流向作为适用于调节该浴（电解质）中和因此沉积物中的颗粒含量的参数。悬浮在该浴（电解质）中的电化学惰性颗粒的最大浓度可以为，例如，50、75 或 95 体积％以在 0 至 95 体积％内影响沉积物中的颗粒含量。阳极和阴极之间的电解质中的颗粒含量越高，离子电阻越高且传递所需电流所需的池电压越高。

[0090] 在金属基质复合材料的情况下，通过向电解质中加入惰性材料，调节颗粒粒度、颗粒形状和颗粒化学。

[0091] 选择适当的平均阴极电流密度和峰值正向电流密度和峰值反向电流密度能够实现适当的微结构（平均晶粒度或非晶沉积物）以及合金和金属基质组成。提高平均和峰值正向电流密度通常造成晶粒度降低。

[0092] 调节正向脉冲接通时间、断开时间和阳极时间（反向脉冲接通时间）可用于改变沉积物中的晶粒度、合金量和金属基质量。提高接通时间通常提高晶粒度，提高断开时间通常造成晶粒度降低，提高阳极时间通常提高晶粒度。

[0093] 可以合适地调节占空因数、阴极转速、浴组成、pH 和搅拌速率以实现所需晶粒度、

合金和金属基质组成。

[0094] 总之，可以通过在电沉积过程中合适地调节电沉积参数（条件）来获得合适的电沉积物性质，以产生满足许多现代部件的要求所需的厚度轮廓和材料性质。

[0095] 附图简述

[0096] 图 1 描绘多池隔室的剖面顶视图。

[0097] 图 1A 是图 1 的两个相邻池的放大视图。

[0098] 图 2 描绘在 18 池式多池隔室，即图 1 的隔室 B1 中同时镀覆 18 个部件的电布线示意图，其构造成同时镀覆六个串，各串含有在并联构造中的三个部件。

[0099] 图 3 显示许多工件在镀覆池中的电压 - 电流概图。

[0100] 图 4 显示工件在用于 DC 镀覆的镀覆池中在各种涂布量下的电压 - 电流概图。

[0101] 图 5 显示工件在用于脉冲电沉积的各种涂布量下的电压 - 电流概图。

[0102] 图 6 显示 3 部件式和 4 部件式串联镀覆串的电压 - 时间概图。

[0103] 图 7 显示使用三步骤镀覆法的石墨 / 环氧树脂管的六个 3 部件式串的电压 - 时间概图。

[0104] 图 8 显示在单池中镀覆的部件和在多池式镀覆系统中镀覆的部件的涂层厚度轮廓，即提供单池槽和多池槽厚度轮廓比较。

[0105] 详述

[0106] 如上所示，本发明的装置包括串联电连接的多个镀覆池，两个或更多个镀覆池使用一个电源。

[0107] 每一镀覆池构成电沉积区并具有一个或多个阳极和一个或多个阴极和含有含要沉积的金属材料的离子的水性电解质浴。阴极（一个或多个）和阳极（一个或多个）连向由合适的电源提供的 D.C. 或脉冲电流源。在阴极上发生电沉积。

[0108] 各电镀槽或镀覆池配有流体循环系统。

[0109] 该阳极能够是尺寸稳定的，例如由铂或石墨构成，或可以是充当要沉积的材料源的可溶阳极。

[0110] 在独立式沉积物的情况下，阴极由有利于沉积物剥离的材料，例如钛和石墨制成，并可再使用，从而提供临时基底。

[0111] 在层或涂层形式的沉积物的情况下，阴极是金属、适当金属化的塑料（聚合物）或如所述的其它材料，因此用作永久基底。

[0112] 本发明的方法包括提供含有共用（共享）电解质的多池和任选多隔室镀覆系统的步骤。例如，将隔室细分成各个镀覆池。各镀覆池含有两个工作电极，即阳极和阴极，相邻镀覆池被分隔墙相互隔开以降低分路电流。该镀覆系统包括电解质循环系统，即有利地，经由合适的管道系统将电解质从中心电解质井泵送到各镀覆池中。例如通过使用喷射器 (educators)，小心地使电解质体积和电解质流速在所有池之间保持一致。可通过溢出口和歧管装置提供电解质回流，优选使用使流体流中断成滴以打断电解质流的离子连续性由此进一步使分路电流效应最小化的方法。该电解质循环回路优选还含有单过滤器或多个合适的过滤器以除去杂质和污物。将工件装载到各池中，即使用合适的装载工具以便一次将多个工件同时插入多个池中。要涂布的工件是固有导电的或适当地变成导电的。为要镀覆的阴极 / 工件串和为适当数量的阳极提供电连接，并在所有阴极的至少一部分外表面上电镀

具有预定微结构和组成的所需金属性材料。如上下文更详细描述的那样待使用直流电或脉冲电流在串联串中同时电镀的部件产生具有一致性质的电沉积物。使用使分路电流最小化的镀覆池设计，并合适地同步所有电源以保持符合严格生产规格的均匀的部件重量、厚度轮廓和微结构。

[0113] 上面给出阴极电流密度、正向脉冲接通时间、断开时间、反向（阳极）脉冲接通时间、峰值正向电流密度，峰值反向电流密度、占空因数、电极转速、浴（电解质）温度、浴（电解质）组成、浴（电解质）搅拌速率、屏蔽和惰性添加的范围。

[0114] 典型的电镀池电压为每池 2 至 30V，并串联电连接多个池。出于安全原因，总串电压优选保持在≤ 50 伏特。通常，各三个池连接成一串，一串中的池串联地电互连，并由单电源向各串补充电力。

[0115] 我们现在更详细地转向工艺参数。

[0116] 使用针对该串的电源调节串的所有电参数，即阴极电流密度、正向脉冲接通时间、断开时间、反向脉冲接通时间、峰值正向电流密度、峰值反向电流密度、占空因数和频率。

[0117] 在需要电极旋转时，例如使用连接到阴极上以使其可旋转的固定器或变速电动机实现旋转。通过使用齿轮或皮带传动，一个电动机典型用于使多个工件旋转。

[0118] 可通过一个或数个加热器，即浸入式加热器，控制浴（电解质）温度。在较大系统的情况下，镀覆过程中的电阻加热要求插入冷却器以防止电解质温度升至超过设定的最大温度。加热器和冷却器优选位于中心电解质井中。

[0119] 可通过一个或多个步骤保持浴（电解质）组成，包括使用计量泵添加溶液；使用循环 / 旁通回路添加、除去或改变所选组分；在阳极电流控制下使用可溶阳极以供应离子物类；使用可溶阳极和尺寸稳定的阳极；在合金沉积物的情况下使用在独立电流控制下的两个或更多个具有不同组成的阳极；空气搅拌以选择性氧化浴组分；搅拌以控制颗粒含量；和混合以实现阴极表面处的局部离子浓度。该浴以例如 0.01 摩尔 / 升至 20 摩尔 / 升的浓度含有要镀覆的金属离子。

[0120] 通过适当调节泵速度、流向和喷射器的使用，控制各池中的浴（电解质）搅拌速率。

[0121] 通过添加酸或碱来控制浴（电解质）pH，以适当降低或升高该水平，从而适当保持所需 pH 范围。

[0122] 下面列出电沉积的层的各种性质参数。

[0123] 电沉积物的最小厚度 [μm]：20；30；50

[0124] 电沉积物的最大厚度 [mm]：5；25；50；

[0125] 细晶粒的子层的最小厚度 [nm]：1.5；25；50

[0126] 细晶粒的子层的最大厚度 [μm]：50，250，500

[0127] 最小平均晶粒度 [nm]：2；5；非晶（即无晶粒，但玻璃状结构）

[0128] 最大平均晶粒度 [nm]：250；500；1,000；5,000；10,000；250,000

[0129] 该子层或电沉积的层的最小应力（受拉或受压）[ksi]：0；1；5

[0130] 该子层或电沉积的层的最大应力（受拉或受压）[ksi]：25；50；200

[0131] 电沉积物的最小延性 [受拉中的伸长％]：0.5；1；2.5

[0132] 电沉积物的最大延性 [受拉中的伸长％]：5；15；30

[0133] 硬度 [VHN] :50-2,000

[0134] 屈服强度 [MPa] :100-3,000

[0135] 杨氏模量 [MPa] ;50-300

[0136] 回弹性 [MPa] :0.25-25

[0137] 弹性范围 [％] :0.25-2.5

[0138] 热膨胀系数 [ppm/K] :0-50

[0139] 摩擦系数 :0.01-1

[0140] 电阻率 [微 Ohm-cm] :1-100

[0141] 所用沉积速率为至少 0.001mm/hr,优选至少 0.01mm/hr,更优选至少 0.10mm/hr。

[0142] 本文所用的术语“沉积方向”是指在电沉积池中在阳极和阴极之间的电流方向和在阴极上造成的电沉积的层的累积方向,如果阴极是平板,沉积方向垂直于该阴极。

[0143] 我们现在转向镀覆的金属性材料。

[0144] 在一种情况下,该金属性材料是选自 Ag、Au、Cu、Co、Cr、Mo、Ni、Sn、Fe、Pd、Pb、Pt、Rh、Ru 和 Zn 的金属。

[0145] 在另一情况下,该金属性材料是选自 Ag、Au、Cu、Co、Cr、Mo、Ni、Sn、Fe、Pd、Pb、Pt、Rh、Ru 和 Zn 的一种或多种元素和任选选自 B、P、C、S 和 W 的一种或多种元素的合金。

[0146] 在再一情况下,该金属性材料含有 :

[0147] (i) 选自 Ag、Au、Cu、Co、Cr、Mo、Ni、Sn、Fe、Pd、Pb、Pt、Rh、Ru 和 Zn 的一种或多种金属 ;

[0148] (ii) 选自 C、O 和 S 的至少一种元素 ;和

[0149] (iii) 任选地,选自 B、P 和 W 的至少一种或多种元素。第 (ii) 组元素以 10ppm 至 5％提供,第 (iii) 组元素以 500ppm 至 25％提供,余量是第 (i) 组元素,典型地为 75％至 99.9％。

[0150] 我们转向电沉积物是含颗粒的金属性材料,即金属基质复合材料的情况。该金属性材料如上所述。用于制备金属基质复合材料的合适的颗粒添加剂包括金属 (Ag、Al、Cu、In、Mg、Si、Sn、Pt、Ti、V、W、Zn) 粉末 ;金属合金粉末 ;Al、Co、Cu、In、Mg、Ni、Si、Sn、V 和 Zn 的金属氧化物粉末 ;Al、B 和 Si 的氮化物 ;碳 (石墨粉、碳粉、石墨纤维、Buckminster 富勒烯、碳纳米管、金刚石) ;B、Cr、Bi、Si、W 的碳化物 ;玻璃、有机材料,包括聚合物,如聚四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、丙烯腈 - 丁二烯 - 苯乙烯共聚物、聚氯乙烯、环氧树脂。颗粒平均粒度典型地低于 10,000 纳米 (10 微米),更优选低于 500 微米,再更优选低于 100 微米。

[0151] 在产物含有颗粒的情况下,颗粒是镀覆浴的一部分并与金属性材料一起沉积。换言之,电沉积金属基质复合材料。颗粒组分不像金属性组分的情况那样参与电化学还原,而是通过夹杂简单并入电沉积的沉积物中。通过向该浴中添加颗粒,能够适当调节颗粒的体积含量,以影响所述颗粒并入电沉积物中。搅拌速率和 / 或流型可用于控制悬浮在该浴中的颗粒量,较高搅拌速率通常造成沉积物中提高的颗粒含量。

[0152] 我们现在转向电沉积物是独立形式的情况。将该独立形式从可剥离阴极,如上述钛阴极上剥离。独立形式的用途是例如,用于电铸制品,如箔、板、管和复杂形状制品。

[0153] 我们现在转向电沉积物是基底上的层或涂层形式的情况。在这种情况下,该永久基底 (基底与电沉积物留在一起以形成含有所述电沉积物和基底的制品,而非可剥离基

底）是阴极。

[0154] 合适的永久基底包括各种金属基底（例如所有钢；Al、Cu、Co、Ni、Fe、Mo、Pt、Ti、W 和 Zr 的金属和合金）、碳基材料（例如碳、金刚石、石墨、石墨纤维和碳纳米管）基底；和聚合物基底。适用于聚合基底的聚合材料包括填充的环氧树脂复合材料、未填充的环氧树脂、聚酰胺、矿物填充的聚酰胺树脂复合材料、聚氯乙烯 (PVC)、热塑性聚烯烃 (TPOs)、聚四氟乙烯 (PTFE)、聚碳酸酯和丙烯腈－丁二烯－苯乙烯 (ABS)。适用于所述填充的环氧树脂复合材料的填料包括玻璃纤维、碳、碳纳米管、石墨、石墨纤维、金属、金属合金、陶瓷和矿物填料，如滑石、硅酸钙、二氧化硅、碳酸钙、氧化铝、二氧化钛、铁氧体和混合硅酸盐（例如膨润土或浮石），并以最多 70 重量％的量存在。矿物填充的聚酰胺树脂含有粉状（例如 0.2-20 微米）矿物填料，如滑石、硅酸钙、二氧化硅、碳酸钙、氧化铝、二氧化钛、铁氧体和混合硅酸盐（例如膨润土或浮石），和最多大约 40 重量％的矿物含量，并以相对较低的成本提供高强度。

[0155] 当要提供电沉积层或涂层的基底弱导电或不导电时，可例如通过施加导电材料薄层、例如通过无电沉积、PVD、CVD 或通过施加导电漆来将其金属化以使其对镀覆而言足够导电。因此，本发明包括为几乎任何基底材料提供层或涂层。

[0156] 电沉积的涂层可合适地经受精整处理，尤其可包括电镀，即镀铬，和施加聚合材料，即漆或粘合剂。

[0157] 我们现在转向本发明的益处和效用。

[0158] 要指出，本发明需要多池式镀覆系统，其细分成含有共用电解质的多个单个镀覆池，在串联电镀系统中用向多个镀覆池供电的单电源以优异的金属性层厚度轮廓和重量一致性同时镀覆多个部件。其益处包括降低该镀覆槽的运行成本、使镀覆系统占地面积最小化和降低镀覆系统和电源的固定设备成本，因为各电源向串联的数个池提供电力。典型地也使用合适的工具进行部件的装载和卸载，各工具容纳多个要镀覆的部件。

[0159] 至少部分含有细晶粒、粗晶粒或非晶微结构的电沉积金属性材料提供所需总体机械性质。与传统的粗晶粒（平均晶粒度＞ 20 微米）沉积物相比，具有相同化学的细晶粒沉积物提供高硬度（高耐磨性）、更高的屈服强度和拉伸强度。粗晶粒金属性沉积物通常提供高延性和改进的腐蚀性能。非晶沉积物提供高硬度、高耐磨性且它们不存在晶间腐蚀并以极大降低的延性为特征。

[0160] 许多用途获益于使用串联电连接的镀覆池和用于每串池的单电源的多池镀覆系统。例如，在此类多池镀覆系统中经济地大规模制造要求整个横截面上的均匀厚度、沿其长轴的预定厚度轮廓、均匀的部件重量和金属性层性质，包括高回弹性、高外表面硬度以降低磨损的制品，如镀金属的碳纤维／环氧辊、高尔夫球杆、棒球棒、杆、管等。

[0161] 通过如本文公开的本发明制成的用完全或部分细晶粒、粗晶粒和／或非晶的电沉积金属性材料制造或涂布的部件特别可用于需要在宽操作温度范围内的大的尺寸稳定性的结构部件并且不容易开裂、散裂或层离。本文的电沉积法特别适用于合成刚性、坚固、坚韧、延性、轻质、耐磨和耐蚀的独立式部件、涂层和层。

[0162] 在许多用途，例如航空领域中，具有在操作温度范围内不变的临界尺寸的制品尺寸稳定性至关重要。在所选金属和合金中，镍－铁合金（例如Invar®，即含大约 36 重量％镍和 64 重量％铁的合金）提供不寻常地低的热膨胀系数 (CTE)。本发明能够利用 CTE 匹

配，通过经由晶粒细化增加强度来经济和大规模地方便一致地制造制品。

[0163] 使用所述多池电镀系统制成的制品可用于需要耐久、轻质、高强度层或涂层（它们提供改进的可靠性、耐久性和性能特性）的各种用途。用途包括汽车部件、航空部件、防御部件、消费品、医疗部件和体育用品。合适的工业部件尤其包括例如在工业用途，如在连续法制造设备、液压设备等中使用的杆、辊、管或轴；体育用品，如滑雪杖和远足棒、钓竿、高尔夫球杆、曲棍球棒、长曲棍球棒、棒球／垒球棒、自行车架；板，如高尔夫球杆头面板；以及复杂形状，如体育球拍（网球、网拍墙球、壁球等）、高尔夫球杆头、汽车部件，如格栅护栏；踏脚板；扰流器；消声器尖端、轮子、车架、结构托架、碳纤维复合（CFC）模具。消费品包括电子设备，如随身听、CD 随身听、MP3 播放器、手机和黑莓手机、数码相机和其它录像设备以及 TV。部件通过本发明在它们的结构上或内至少部分涂布以含有性质可变的金属性材料。例如，可以电沉积到整形假体、枪筒、模具、体育用品或汽车部件的基底上。

[0164] 本文的实施例举例说明下列镀覆问题：多个部件并联镀覆细晶粒 Ni 或 Ni-Fe（现有技术实施例 1）、在不同镀覆池中和使用各种部件的阳极 Ni 溶解和阴极 Ni 沉积的极化曲线（背景实施例 1、2 和 3）、一次镀覆一个部件的单池和同时镀覆 18 个部件的多池镀覆系统之间的涂布重量一致性的比较（工作实施例 I）、3 部件式和 4 部件式串之间的串联镀覆比较（工作实施例 II）、一次镀覆一个部件的单池和同时镀覆 18 个部件的多池镀覆系统之间的厚度分布比较（工作实施例 III）、同时镀覆 18 个部件的多池镀覆系统中的统计部件厚度和部件重量分析（工作实施例 IV）、在同时镀覆 18 个部件的多池镀覆系统中进行的数个批次的统计部件重量分析（工作实施例 V）、在同时镀覆 36 个部件的多池镀覆系统中进行的数个批次的统计部件厚度和部件重量分析（工作实施例 VI）、多池系统镀覆系统中部件重量变化和池与池间电压变化之间的关系（工作实施例 VII）。

[0165] 在本发明的应用中，提供晶态和／或非晶金属性层以提供总体机械和化学性质在部件之间一致的优点。

[0166] 在一种情况中，本发明的金属涂层可施加到化学构成基本相同的部件上以实现涂层或层与基底之间的优异冶金结合以及朝外表面细化的晶粒度，从而提高选自润滑性、硬度、强度、韧度和耐磨性的物理性质。

[0167] 在一种备选形式中，本发明提供在制备、温度周期变化或常规使用过程中不会开裂和／或与永久基底层离的具有各种晶粒度、内应力和／或脆度的制品。

[0168] 在一种备选形式中，本发明提供坚固、坚韧、硬、耐磨损和磨蚀以及轻质的具有细晶粒度或粗晶粒度的制品。

[0169] 在一种备选形式中，本发明提供具有细晶粒度或粗晶粒度和／或非晶微结构的金属、金属合金或金属基质复合材料涂层或层以由于适当选择适当的金属性层微结构而提高选自内应力、强度、硬度、韧度、延性、摩擦系数、耐划伤性和耐磨性的至少一种性质。

[0170] 在一种备选形式中，本发明提供其中具有颗粒物的制品和涂层以实现金属基质复合材料的沉积，从而获得含有合适体积分数的颗粒的金属性层以例如提高耐磨性。

[0171] 在另一备选形式中，本发明用于使用纳米晶态的 NiW- 金刚石复合材料或纳米晶态的 CoP- 金刚石金属基质复合材料在管，例如枪筒内部或外部提供金属和／或金属合金和／或金属基质复合材料的金属性涂层，以改进抗开裂、散裂和侵蚀性，特别是在室附近，其作为在整个工作寿命期间保持坚硬、耐磨并具有可得的最大热稳定性以及与钢基底筒内表面

接近的热冲击响应（匹配热膨胀系数、杨氏模量、强度和延性）的性质可变层的一部分。

[0172] 在一种备选形式中，本发明用金属、合金或金属基质级，例如具有含六方 BN 颗粒的纳米晶态 NiW 层或含六方 BN 颗粒夹杂物且也含金刚石颗粒的纳米晶态 -CoP- 层的金属基质复合材料，提供用作所选部件（即液压元件）的滑动表面，或部件如自动和半自动步枪的机械装置的滑动机构的润滑的金属性涂层，以改进所述外表面的摩擦系数以及所述外表面的耐磨性能和寿命。

[0173] 本发明提供用于包括例如体育用品（高尔夫球棒和杆、曲棍球棒、棒球棒、网球拍、滑冰和滑雪设备、板和复杂形状上的涂层，例如滑板）、医疗设备（外科工具、支架、整形假体和 hp 移植物）、汽车和航空用途、消费产品（电子设备、电话、玩具、器具、工具）、商业部件（枪筒、模具）在内的用途的金属性涂层、层或独立式制品。

[0174] 在后继步骤中，可以按需要对含有金属性涂层或层的部件施以其它精整操作，包括但不限于，抛光、上蜡、涂漆、镀覆，即镀 Cr。

[0175] 根据本发明的另一备选形式，可以在制品的所选区域上形成块或区段而不需要涂布整个制品，例如采用选择性沉积技术。

[0176] 我们现在转向其中多个部件上的电沉积物具有在每个同时镀覆的部件中在沉积方向上和 / 或在沉积物内（即沿其宽度或长度）相同的可变性质，即同样地调节各池的电沉积参数以使基底上的沉积物的差异不大于 10％的情况。

[0177] 在这种情况下，通过在所有部件中相同地调节沉积参数（即电镀条件）以改变晶粒度和因此改变受晶粒度影响的性质，包括但不限于，硬度、屈服强度和回弹性，改变电沉积物的性质。这描述在关于单池电沉积的 2007 年 12 月 20 日提交的美国申请 No. 12/003, 224 中。

[0178] 如果无细晶粒层的制品表现出显著的内应力和 / 或脆度，和当以涂层或层形式施加的金属性材料开裂和 / 或与基底层离时，和在独立式结构在使用中成形或变形时（即在弯曲时或在受拉时）开裂和 / 或碎裂的情况下，沉积方向上的分级或多方向分级特别合适。

[0179] 可以例如在配有再循环回路的如上所述的每一电解池中进行沉积方向上的分级或多方向分级，其中所述再循环回路具有能够改变流速以提供随着与沉积物中心的距离的改变而改变的不同浴组成的机构，由此在整个涂层级中分级。其它进行此的方式包括阳极屏蔽，和 / 或将数个阳极之一设置成更紧邻要改变性质的区域。

[0180] 再转向调节操作参数以制造具有不同晶粒度的微结构的情况，在下表 1 中针对镍举例说明。

[0181] 表 1 :归因于晶粒度变化的镍性质变化

[0182]

	20 纳米晶粒度	100 纳米晶粒度	30 微米晶粒度
硬度 [VHN]	600	325	120
受拉伸长 [%]	2	16.7	30
屈服强度 [MPa]	850	670	150
杨氏模量 [GPA]	150	200	200
回弹性模量 [GPA]	2.4	1.1	0.06

[0183] 下面进一步解释改变镍的晶粒度如何影响物理性质：硬度从 120VHN（对大于 5 微米的传统晶粒度而言）提高到 325VHN（晶粒度 100 纳米）并最终提高到 600VHN（晶粒度 20 纳米），且屈服强度从 150MPa 提高到 850MPa。

[0184] 如所强调，本发明的主要主题是利用多池电镀系统——其多个池使用共用电解质和来自单一源的电力——同时电镀串联布置的多个部件，其目的是一致地实现基本均匀的镀覆厚度轮廓和镀覆重量。该系统包括贯穿含有至少两个池的多池镀覆槽循环的电镀液，优选每个电源供给至少两个池。下列描述基于含有中心电解质井并且容易访问以发挥浴管理功能的镀覆系统。

[0185] 现在联系图 1、1A 和 2 描述优选的多池镀覆系统及其运行。

[0186] 继续参照图 1 和 1A，描绘多池镀覆系统 13。在系统 13 中，四个隔室 B1、B2、B3 和 B4 从中心电解质井 A 沿该镀覆系统的长度延伸。每个隔室 B1、B2、B3 和 B4 被隔板 / 隔片 11 细分成 18 个单个的镀覆池。B1 的池标作 B1-1 至 B1-18。B2 的池被标作 B2-1 至 B2-18。B3 的池被标作 B3-1 至 B3-18。B4 的池被标作 B4-1 至 B4-18。一些池没有描绘并用虚线表示。只详细描绘了下面描述的池 B1-1、B1-2、B1-3、B1-4、B1-5、B1-6 和 B1-6 和 18（阳极、阴极工件、电解质引入线和电解质引出线）。描绘了 B1 的用于分布和送回电解质的歧管，并在下文中描述。在图 1 的描绘中省略用于 B2、B3 和 B4 的引入和引出歧管，以简化该图。将每一隔室分成 18 个池能够一次同时电镀最多 72 个部件。根据需要，可以按需要提高或降低进入一个或多个隔室的组合物数。类似地，可以合适地提高或降低（至不少于两个池）每个隔室的池数以符合部件制造要求。

[0187] 多池电镀系统 13 具有容纳运行用的电解质的中心井 A，其装有含有要沉积的金属性材料的离子的电解质溶液（被称作电解质浴），含有加热器 15、冷却器 17 和温度传感器（未描绘）。计量泵（未描绘）合适地分配化学品以保持符合指定规格的电解质浴组成和 pH。通过泵 19 从井 A 提取电解质并经由过滤器 21 泵送以除去杂质并从此处经歧管 23 送入从该电解质井延伸到隔室另一端的 18 个多池隔室之一。

[0188] 为了向各隔室供应电解质，提供合适的电解质进料管道，即沿隔室的底面（对于隔室 B1，标号为 23），带有周期性间隔的喷嘴 (25) 以将电解质流导入各镀覆池，该流向上或

按需要流动。电解质从管道 (23) 经喷嘴 (喷射器)(25) 进入各池。适当确定电解质供应歧管的尺寸以保持确保进入各池的电解质流量类似的充足压力。在各池中的预定位置，提供高度可调的开口 (27) 以使电解质经回流歧管 (29) 回流，其将电解质排放回中心井 (A)，从而完成电解质循环回路。在所示系统中，该回流经容器壁导向歧管系统，该歧管系统从各池收集电解质并将其再循环至中心电解质井。在该电解质循环系统的设计中小心地使池之间的分路电流最小化和实现均匀部件的镀覆。针对所有其它隔室 (图 1 中未显示) 复制该电解质循环硬件。在图 1A 中提供显示相邻池 B1-2 和 B1-3 中的元件 23、25、27、29、31 和 33 的放大视图。

[0189] 尽管通过合适地确定管路的尺寸和在所述池之间插入隔板 (11) 来允许电解质溶液在池之间流动且所有池分享共用电解质，池 B1-2 或池 B1-3 中阳极 (31)(见图 1A) 和阴极 (工件 33) 之间的离子电阻远低于跨过相邻池的阳极和阴极之间，例如池 B1-2 中的阳极 31 和池 B1-3 中的阴极 33 之间以及 B1-3 中的阳极 31 和 B1-2 中的阴极 33 之间的离子电阻。阳极和阴极之间的离子电阻随物理距离提高而提高 ；即最显著的效应存在于紧邻的池中的阳极和阴极之间，接着是中间隔着一个池的池中的阳极和阴极，接着是中间隔着两个池的池中的阳极和阴极，依此类推。因此，如下所述降低各个池之间的杂散电流 (stray current)。

[0190] 如图 1A 中所示，各镀覆池含有阳极 (31)，优选为能够容纳可溶阳极材料，如 Ni 球的 Ti 阳极筐，和阴极 / 工件 (33)。如果需要，合适地屏蔽阳极以实现沿工件长度的所需厚度分布。阴极布置由数个工具 (tool)(每隔室一个) 构成 ；各工具含有适当隔开的 18 个阴极夹具。合适的阴极夹具包括进给杆，其如果需要可连向电动机以使它们以预定速度旋转。将要镀覆的工件，即在基底管的情况下，合适地装在阴极进给杆上。一旦装载，将各含 18 个基底的阴极工具用高架起重机举起，并降落到隔室中以向每池中插入一个阴极 / 工件。该工具还含有部分的布线，并在该多池镀覆系统和该工具上提供匹配接触以适当闭合该电路。

[0191] 在操作中，先在装 / 卸区中在该工具中装载工件，即将管装载到各自的电流馈电线上。此后举起装有工件的工具，并在任选金属化和 / 或清洁步骤后，最终置于镀覆隔室上方并降落 / 插入，即使用自动起重机 (未显示)。一旦装载，该阴极工具合适地使用定位销搁在其底座上。阴极工具的适当定位确保所有工件固定在它们各自的镀覆池位置中。该工具和镀覆系统槽缘上的接触使旋转系统的接触闭合，且如果需要，该工具一搁在其适当位置，就可以旋转所有阴极 / 工件。此后，通过从外部电源 (未显示) 经连向阴极、阳极和如果适用，偷窃电极的合适的布线 (未显示) 向所有工件供应电力，引发镀覆，该镀覆过程开始。可以通过适当设计偷窃电极 / 确定偷窃电极的尺寸来调节向偷窃电极供应的电流以补偿边缘效应和实现预定厚度轮廓。在完成镀覆后，从隔室中取出阴极工具组装件，通过适当的洗涤站处理，并最后送回装 / 卸区。

[0192] 在镀覆每串三个部件的情况下，适当使用六个电源模块向每个 18 池式隔室供电，并相应制造电连接。图 2 示意性显示由用六个同步电源 (PS-1 至 PS-6) 供电的 18 个单个镀覆池 (B1-1 至 B1-18) 构成的这种 18 池式隔室 (B1) 的电布线。每一池含有一个阳极 (31) 和一个阴极 (33)。每一阴极 33 仅承载一个工件。三个池串联形成 3 部件串。通过如所示将电源 PS-1 的正引线连向池 B1-1 中的阳极，将池 B1-1 的阴极连向池 B1-7 的阳极，将池 B1-7 的阴极连向池 B1-13 的阳极，和将池 B1-13 的阴极连向该电源的负端子，实现串联。对

于图 2 中所示的其余串，重复相同逻辑。

[0193] 电源 PS-1 至 PS-6 连向中心控制模块 (37)，其调节所有镀覆参数，包括合适的镀覆程序和脉冲镀覆方案（如果有的话）。该中心控制模块用于通过适当地接通和断开所有电源来在所有池中同时引发和终止镀覆。该中心模块还在所有电源和池上施加同步镀覆程序，包括峰值电流、接通时间、断开时间、反向时间和峰值反向电流。预设镀覆程序可包括多步镀覆程序以实现从基底底部到外表面的不同晶粒度 / 硬度。典型地选择该镀覆程序以便以最高平均电流密度结束，从而优化部件性质，特别是通过适当降低晶粒度来提高沉积物的外部硬度。典型地将该镀覆程序编程以传送所需库仑，且一旦通过预定电荷，断开电源并从该多池电镀系统中取出阴极工具，经合适的洗涤槽加工，并最终取出镀覆的工件，插入新基底，在其上重复整个镀覆过程。

[0194] 在继续阐述实施例之前，下面详细描述本发明能够解决的问题。当多个镀覆池分享共用电解质时，通过有效连接浸在其中的所有阳极和阴极的所述电解质提供离子电导率。电化学领域技术人员将该问题称作分路电流，且“分路电流”的存在造成许多部件缺陷。最显著地，缺陷包括非预计的镀覆厚度、重量和镀覆表面缺陷的生成。缺陷程度取决于电解质电导率、电极之间的长度（其影响各种电阻率路径）和外加电压。使电解质中的分路电流电阻率路径最大化和使外加电压最小化使得分路电流最小化。在池之间施加串联提高了最大外加电压，因为各池电压乘以池数，因此一般不采用串联镀覆构造。另一方面，如果在串联中可以完全避免分路电流或使分路电流最小化，那么施加到每一部件上的库仑（= Axsec）保持相等，从而确保优异的沉积物重量一致性。具体到脉冲镀覆，由于在正向脉冲过程中施加的峰值电流和因此峰值电压比 DC 镀覆的情况中更高，使分路电流最小化以实现部件一致性变得更加重要。

[0195] 通过现有技术实施例 1 举例说明现有技术。通过背景实施例 1-3 提供背景。

[0196] 在工作实施例 I-VII 中举例说明本发明。

[0197] 现有技术实施例 1

[0198] 在使用共用电解质的镀覆池系统中的多部件的并联镀覆池

[0199] 为了举例说明本领域中被称作挂镀的通过并联电连接所有部件和控制向挂具供应的总电流来同时镀覆部件的现有技术，选择两种不同部件（赛璐珞球体和平坦聚酰胺拉伸试样块）。

[0200] 在实验 1 中，由赛璐珞制成的乒乓球 (40 毫米直径）合适地用 Ni 膜（无电镀镍，MacDermid Inc.，Denver，Colorado，USA）金属化，此后使用用于表 2 中所示的 Permalloy 金®的改良 Watts 镍浴，使用晶粒细化剂、增亮剂，具体为Nanoplate®-B16和Nanoplate®-A24 (Integran Technologies Inc.，Toronto，Canada) 在 4.5 小时内电镀纳米晶态镍 - 铁合金 (n-Ni-20Fe) 层至大约 185 微米的平均厚度。使用可溶 Ni 球 (Inco Ltd.，Sudbury，Ontario，Canada) 和可溶 Fe 芯片 (Allied Metals Corp.of Troy，Michigan) 作为阳极。由脉冲电源 (Dynatronix，Amery，Wisconsin，USA) 供应镀覆电流。

[0201] 表 2 :针对 n-Ni-20Fe 层的电解质组成、镀覆条件和所选涂层性质

[0202]

浴化学	
208 克/升 $NiSO_4 \cdot 6H_2O$	
36 克/升 $NiCl_2 \cdot 6H_2O$	
36 克/升 H_3BO_3	
36.8 克/升 $Na_3C_6H_5O_7$	
9.6 克/升 $FeCl_2 \cdot 6H_2O$	
4.2 毫升/升 Nanoplate®-B16	
1.6 克/升 Nanoplate®-A24	
镀覆条件	
电解质温度 [℃]	60
PH	2.5
电解质搅拌速率（针对阴极面积标准化）[ml/(min.cm^2)]	50
转速 [RPM]	10
浴流向	切向
颗粒浴含量（悬浮）	N/A
阳极屏蔽	N/A
平均电流密度（I_{avg}）[mA/cm^2]	100
正向脉冲接通时间 [min]	280
断开时间 [ms]	N/A
反向脉冲接通时间 [ms]	N/A
峰值反向电流密度 [mA/cm^2]	N/A
总周期时间 [ms]	N/A
频率 [Hz]	0
占空因数 [%]	100
Ni-20Fe 材料性质	
硬度（VHN）	525
平均晶粒度 [nm]	20

[0204] 表 3 显示使用单池镀覆槽（40 升浴体积）并同时并联镀覆 10 个球（即所有 10 个部件连向共用的电流馈电线，其连向电源的负引线）时获得的球涂布重量数据。在镀覆过程中，球浸没在浴中的同时旋转，且挂具相对于固定阳极旋转。显示以克计的平均镀覆重量、标准偏差、以％计的标准偏差 / 平均重量、峰度、最高镀覆重量和最低镀覆重量，以及

以%表示的与三个连续批次的平均镀覆重量的重量差异。

[0205] 数据表明，所得重量一致性随批次而变，标准偏差 / 平均重量比为 1.6%至 5.6%。最大重量与平均重量相差 2.1%至 5.7%，最小重量与平均重量相差 2.6%至 8.5%。由于这些批次相继进行并在批次之间正确清洁所有接触，所以与典型生产设置中相比实现更好的重量均匀性。由于接触也会随时间经过而降解 / 腐蚀以致影响接触电阻和由此影响局部部件电流重量，随时间经过而实现的一致性受损。

[0206] 表 3 :在单池镀覆槽中并联涂覆有 n-Ni-Fe 的十个乒乓球的位置特异性重量

[0207]

位置	批次 1	批次 2	批次 3
1	20.19	20.52	21.38
2	21.03	19.74	20.91
3	20.62	20.21	18.81
4	19.93	20.65	18.95
5	21.02	19.98	20.94
6	20.99	20.24	20.34
7	20.51	20.16	21.32
8	21.54	20.70	21.35
9	20.86	20.55	18.50
10	20.61	19.91	19.75
平均重量 [g]	20.73	20.27	20.23

[0208]

标准偏差	0.46	0.33	1.14
STDEV/平均重量[%]	2.23	1.63	5.62
峰度	0.20	-1.27	-1.61
最大重量 [g]（与平均值的偏差[%]）	21.54(+3.9%)	20.70(+2.1%)	21.38(+5.7%)
最小重量 [g]（与平均值的偏差[%]）	19.93(-3.9%)	19.74(-2.6%)	18.50(-8.5%)

[0209] 在实验 2 中，在已如上所述使用无电镀 Ni（MacDermid Inc.，Denver，Colorado，USA）金属化的聚酰胺拉伸试样块（63 平方厘米总表面积）上施加细晶粒 Ni 涂层。用于 n-Ni 的改良 Watt′ s 浴的电解质组成和电镀条件显示在表 4 中。使用可溶 Ni 球（Inco Ltd.，Sudbury，Ontario，Canada）作为阳极。将挂具浸在 100 升浴中在两个阳极之间以便用细晶粒镍完全包封该试样块。由脉冲电源（Dynatronix，Amery，Wisconsin，USA）供应镀覆电流且镀覆时间为 90 分钟。

[0210] 表 4 ：n-Ni 的电解质组成、镀覆条件和所选涂层性质

[0211]

浴化学	
300 克/升 $NiSO_4 \cdot 6H_2O$	
45 克/升 $NiCl_2 \cdot 6H_2O$	
45 克/升 H_3BO_3	
5 毫升/升 Nanoplate®-B16	
10 毫升/升 Nanoplate®-A24	
镀覆条件	
电解质温度 [℃]	60
PH	2.5
电解质搅拌速率（针对阴极面积标准化）[ml/(min.cm^2)]	33
转速 [RPM]	N/A

[0212]

浴流向	向上
颗粒浴含量（悬浮）	N/A
阳极屏蔽	N/A
平均电流密度（I_{avg}）[mA/cm^2]	100
正向脉冲接通时间 [ms]	20
断开时间 [ms]	20
反向脉冲接通时间 [ms]	N/A
峰值反向电流密度 [mA/cm^2]	N/A
总周期时间 [ms]	40
频率 [Hz]	25
占空因数 [%]	50
Ni 材料性质	
硬度（VHN）	425
平均晶粒度 [nm]	20

[0213] 表 5 显示使用在各批次中装有 6 个形成单行的金属化试样块的商业挂具获得的聚酰胺试样块涂布重量的数据。显示以克计的平均镀覆重量、标准偏差、以％计的标准偏差 / 平均重量、峰度、最高镀覆重量和最低镀覆重量，以及以％表示的与五个连续批次的平均镀覆重量的重量差异。

[0214] 数据表明，所得重量一致性也随批次而变，标准偏差 / 平均重量比为～ 28％至～ 43％。最大重量与平均重量相差～ 33％至～ 43％，最小重量与平均重量相差～ 18 至～ 20％，表明在使用并联镀覆装置时缺乏精确的重量 / 厚度控制。

[0215] 表 5 ：在单池镀覆槽中使用挂具并联涂覆有 n-Ni 的六个试样块的位置特异性重量

[0216]

位置	批次 1	批次 2	批次 3	批次 4	批次 5
1	10.79	11.11	10.10	10.36	10.81
2	7.05	6.96	6.73	6.58	6.72
3	6.95	6.64	6.57	6.50	6.60
4	6.62	6.39	6.60	6.53	6.53

[0217]

5	6.85	6.53	7.03	6.97	6.91
6	10.36	10.53	11.22	11.55	11.32
平均重量 [g]	8.10	8.03	8.04	8.08	8.15
标准偏差	1.92	2.18	2.07	2.26	2.27
STDEV/ 平均重量 [%]	33.2	38.4	39.5	42.9	27.8
峰度	-1.74	-1.70	-1.13	-1.18	-1.74
最大重量 [g]（与平均值的偏差 [%]）	10.79 (33.2%)	11.11 (38.4%)	11.22 (39.5%)	11.55 (42.9%)	11.32 (38.9%)
最小重量 [g]（与平均值的偏差 [%]）	6.62 (-18.3%)	6.39 (-20.4%)	6.57 (-18.3%)	6.50 (-19.6%)7	6.53 (-19.9%)

[0218] 背景实施例 1

[0219] 在单镀覆池和使用共用电解质的多镀覆池系统中在 Ni 和碳 / 环氧树脂管上获得的极化曲线

[0220] 用细晶粒 Ni 涂布 38″ 长、～ 1/2″ 外径镍和金属化的石墨 / 环氧树脂管 (400 平方厘米表面积）至 40 克目标涂布重量。该单镀覆池包含配有加热器、再循环系统和单阳极筐的管式槽 (4 英尺高，ID :1 英尺，电解质体积 : ～ 90 升）。将工件安装在与转子相连的不锈钢进给器上。类似地，在 36- 多池 2- 隔室镀覆系统 (2500 升）的情况下，将石墨 / 环氧树脂管安装到不锈钢电流馈电杆上。使用两个阴极工具，各配有 18 个电流馈电杆、旋转装置和适当的布线。上述单镀覆池和多池镀覆系统都含有现有技术实施例 1 的表 4 中所示的相同的改良 Watts 镍浴。使用镍“R”球 (Inco Ltd.，Sudbury，Ontario，Canada) 作为阳极材料并添加到 36 个 Ti 阳极筐中，各池含有一个阳极。这两个槽中的电极、电解质和电极距离 (4”) 相等。在这两个槽中，由一个或多个电源模块 (Dynatronix，Amery，Wisconsin，USA) 脉冲电源（它们由中央计算机同步和控制）供应镀覆电流。所用一般电镀条件显示在表 6 中，下面描述每个实验中所用的具体电参数。

[0221] 表 6 :镀覆条件

[0222]

镀覆条件
电解质温度：60℃
PH：2.5
电解质搅拌速率（针对阴极面积标准化）：33 ml/(min.cm^2)
转速 [RPM]：15
浴流向：向上
颗粒浴含量（悬浮）：N/A
阳极屏蔽：如所示
平均电流密度（I_{avg}）[mA/cm^2]：如所示
正向脉冲接通时间 [min]：如所示
断开时间 [ms]：如所示
反向脉冲接通时间 [ms]：如所示
峰值反向电流密度 [mA/cm^2]：如所示
总周期时间 [ms]：如所示
频率 [Hz]：如所示
占空因数 [%]：如所示

[0223] 记录在各种电接触方式下、使用和不使用屏蔽、使用直流电流 (DC) 和脉冲电流的各种管的极化曲线。图 3 显示在单部件镀覆池中测得的通过将电流逐步从 0A 提高至 100A(250mA/cm^2) 和记录适当的池电压而得的许多样品的池电流 / 池电压关系。曲线 1 显示使用公知电流中断针对内电阻 (IR) 损失校正了池电压的 Ni 管的 DC 极化曲线。如预期，IR 电压不受基底的选择 (Ni 或石墨 - 环氧树脂管）、涂层厚度、接触布置和电极距离的影响。曲线 2 显示使用 DC 和透壁电接触且无屏蔽的 Ni 管的电流 / 电压响应，即以 15RPM 旋转的该管的涂层厚度沿管长度和横截面保持基本相同。在“透壁”电接触的这种情况下，通过插入该管内径内的不锈钢电流馈电杆向管内部提供电流。该电流随后从内管表面透过管壁行进至外管表面，并在外管表面处开始镀覆，在此发生 Ni^{++} 电化学还原成金属 Ni。曲线 4 显示使用 DC、透壁接触、和使用屏蔽与电流 thieves 的以 15RPM 旋转的石墨 / 环氧树脂管的电流 / 电压响应，其设定成如工作实施例 III 中更详细阐明的那样管的涂布厚度在最后 13”内从 3.5 密耳增加至 7.5 密耳。曲线 3 显示与曲线 4 相同的布置，但为管外表面提供额外的电接触，其随涂布重量提高而不断降低待镀覆工件的欧姆电阻，由此降低所需工作电压。换言之，在这种布置中，导向镀覆表面的电流 (1) 经由插入该管中的不锈钢电流馈电线透壁提供，和 (2) 直接导向涂层表面上，且涂层本身变成另一电流馈电线。随着涂层厚度提高，涂层的欧姆电阻降低，在弱导电基底，如石墨 / 环氧树脂管的情况下，通过该涂层本身向该管提供越来越多电流。曲线 5 显示与曲线 3 相同的布置（透壁和表面电流馈电），

只是所提供的电流不是DC而是占空因数为50％的脉冲电流（8毫秒接通接着8毫秒断开）且平均电流显示在x-轴上。曲线6显示与曲线4相同的布置（只有透壁电流馈电），只是所提供的电流如曲线5中那样不是DC而是占空因数为50％的脉冲电流。图3显示部件选择、接触布置以及屏蔽和thieving对总工作池电压的剧烈影响和与无IR的池电压相比剧烈的电压升高。

[0224] 使用相同部件和镀覆条件，在单池或多池镀覆系统中记录的极化曲线之间没有注意到差异。类似地，当如下列实施例中所示在该多池镀覆系统中镀覆几个部件时，极化曲线保持基本不变，除了在两个部件串联镀覆时池电压翻倍，三个部件串联时成三倍，四个部件串联镀覆时成四倍以外。

[0225] 背景实施例2

[0226] 在单镀覆池和多镀覆池系统中在不同涂布重量下的石墨/环氧树脂管的DC极化曲线

[0227] 所用装置如背景实施例1中所述。在此实验中，镀覆的部件是金属化的石墨/环氧树脂管。图4显示随Ni涂布重量提高，石墨/环氧树脂管的极化曲线的变化。该管在实验过程中始终以15RPM旋转。曲线1显示针对“透壁接触”的IR损失校正了池电压的石墨/环氧树脂管的DC极化曲线。所有其余曲线都使用透壁和表面电接触记录并使用屏蔽。曲线4显示在外表面上发生任何显著的Ni沉积之前如所述使用DC和使用透壁和表面接触两者以及使用屏蔽/thieving的石墨/环氧树脂管的电流/电压响应。曲线3显示在Ni涂布重量升至4克后池电压的降低，曲线2显示在达到40克Ni涂布重量后的电压响应。

[0228] 背景实施例3

[0229] 在单镀覆池和多镀覆池系统中在不同涂布重量下的石墨/环氧树脂管的脉冲电流极化曲线

[0230] 所用装置和所进行的实验如背景实施例2中所述，只是将DC镀覆换成脉冲电流沉积（50％占空因数）。图5显示随着Ni涂布重量提高，金属化的石墨/环氧树脂管的极化曲线中的变化。曲线1显示针对IR损失校正了池电压的石墨/环氧树脂管的平均镀覆电流。曲线4显示在外表面上发生任何显著的Ni沉积之前如所述具有50％占空因数（8毫秒接通接着8毫秒断开时间）并使用透壁和表面接触两者以及使用屏蔽/thieving的石墨/环氧树脂管的平均电流/电压响应。曲线3显示在Ni涂布重量升至4克后在相同条件下降低的池电压，曲线2显示在达到40克Ni涂布重量后。

[0231] 工作实施例I

[0232] 单镀覆池和使用共用电解质的多镀覆池系统之间的涂布重量一致性的比较

[0233] 在上述单镀覆池或多池隔室镀覆系统中使用表4中概述的浴化学和在所有情况下使用透壁和表面接触，用细晶粒Ni涂布38″长、～1/2″外径金属化的石墨/环氧树脂管（400平方厘米表面积）至38.5克目标涂布重量。所用的三种特定镀覆程序和所实现的材料性质显示在表7中。

[0234] 表7、所用的电沉积条件和所选涂层性质

[0235]

镀覆程序	1	2	3
电解质温度 [℃]	60		
PH	2.5		
电解质搅拌速率（针对阴极面积标准化）[ml/(min.cm^2)]	33		

[0236]

转速 [RPM]	15		
浴流向	向上		
颗粒浴含量（悬浮）	N/A		
阳极屏蔽	N/A		
平均电流密度（I_{avg}）[mA/cm^2]	25	50	100
峰值正向电流密度[mA/cm^2]	61	200	400
正向脉冲接通时间 [ms]	90	8	2
断开时间 [ms]	0	24	6
反向脉冲接通时间 [ms]	10	0	0
峰值反向电流密度 [mA/cm^2]	300	N/A	N/A
总周期时间 [ms]	100	32	8
频率 [Hz]	10	31	125
占空因数 [%]	90	25	25
Ni 材料性质			
硬度（VHN）	214	416	470
平均晶粒度 [nm]	275	85	40

[0237] 此实施例比较在一次镀覆一个部件的单镀覆池中获得的部件一致性并将其与在两个隔室中一次镀覆 36 个部件的多池隔室镀覆系统（各隔室含有 18 个部件，分六个匹配串，各如图 2 中所示含 3 个串联的池）进行比较。该镀覆程序已设定成实现 38.5 克的标称镀覆重量（镀覆程序 1，持续 1 分钟，接着镀覆程序 2，持续 17 分钟，接着镀覆程序 3，持续 50 分钟，在 68 分钟内总计每部件 39Ah）。

[0238] 表 8 显示所得数据。使用单池槽，一个接一个镀覆 18 个管，并显示以克计的平均镀覆重量、标准偏差、以％计的标准偏差 / 平均重量、峰度、最高镀覆重量和最低镀覆重量，以及以％表示的与平均镀覆重量的最小和最大重量偏差。在多池镀覆槽的情况下，同时镀覆含 18 个管的一个隔室（六个 3 池串，各自由其自己的电源控制，使所有 6 个电源同步），

并记录与单池批次相同的参数。显示两个连续的独立批次的值。数据表明，每次镀覆单个部件和同时镀覆 18 个部件（6 串，各由串联的 3 个部件构成）的所得重量一致性类似。

[0239] 表 8：每次镀覆一个管和使用多池镀覆系统同时镀覆 18 个管的涂布重量比较

[0240]

位置	单池对照[g]	多池批次 1[g]	多池批次 2[g]
1	38.9	38.4	38.6
2	38.7	38.8	38.5
3	38.5	38.5	38.5
4	38.4	38.4	38.5
5	38.3	38.4	38.5
6	39.9	38.6	38.5
7	38.2	38.5	38.3
8	38.4	38.9	39.2
9	38.6	38.4	38.1
10	38.4	37.8	38.3
11	37.5	38.2	38.1
12	37.5	38.1	38.3
13	36.7	38.5	38.2
14	37.4	39.6	40.0
15	37.2	38.4	38.1
16	39.2	38.0	38.1
17	40.3	39.2	38.8
18	40.5	38.1	38.1
平均重量 [g]	38.48	38.49	38.48
标准偏差	1.03	0.43	0.48
STDEV/平均重量 [%]	2.69	1.12	1.24
峰度	-0.10	1.62	5.70
最大重量 [g]（与平均值的	40.5(+5.3%)	39.6(+2.9%)	40.0(+3.9%)

[0241]

偏差 [%]）			
最小重量 [g]（与平均值的偏差 [%]）	36.7(-4.6%)	37.8(-1.8)	38.1(-1.0%)

[0242] 工作实施例 II

[0243] 镀覆 3 池式和 4 池式串联串的使用共用电解质的多镀覆池系统

[0244] 将多池槽经布线以便能同时镀覆三池式和四池式串。在三池串的情况下，池 1、池 7 和池 13 带有阳极和阴极，其余池不含电极。在四池串的情况下，池 1、池 6、池 11 和池 16 带有阳极和阴极，其余池不含电极。使用 38″ 长、～ 1/2″ 外径的金属化的石墨 / 环氧树脂管作为基底。浴组成和镀覆条件如背景实施例 1 的实验 1 中所示，只是实验 1 中的电镀模式由两个步骤构成 :(1) 在 50mA/cm^2 或 20A 的电流密度下的 DC 20 分钟，和 (2) 在 100mA/cm^2 或 40A 的电流密度下的 DC 49 分钟。在 69 分钟程序中通过的总电荷总计为 39.3Ah。不使用屏蔽。

[0245] 图 6 显示电压 / 时间概图，其中曲线 1 描绘 4 池串的电压，曲线 2 标示 3 池串的电压。通过不锈钢电流馈电线（透壁镀覆）和通过与管本身的表面接触，实现与要镀覆的工件（石墨 / 环氧树脂管）管表面的电接触。一开始，所有电流都透过管壁提供，但随着在表面上镀覆的金属性层厚度增长，通过该涂层本身供应越来越多的电流，且电流馈电线 / 工件的总欧姆电阻下降，这造成如图 6 所示的两个恒电流镀覆程序各自中随时间发生的电压降。各实施三个多池批次，并分析串与串之间的电压和变动。该电压模式可重复，且所有部件的涂布重量非常类似，部件间的重量变动小于 ±2.5%，无论是同时镀覆三个还是四个管。

[0246] 图 7 显示在使用三步骤镀覆程序的镀覆批次（实验 2）中所有六个 3 部件串的电压 / 时间概图 :使用屏蔽，步骤 1 :10A DC 3 分钟 ;步骤 2 :20A DC 16 分钟 ;步骤 3 :40A DC 37 分钟，在 56 分钟内总共 30.5Ah。

[0247] 具体关于屏蔽，用聚丙烯片覆盖～ 65％阳极表面以沿预计具有大约 0.0035″ 均匀厚度的管的 25″ 降低局部电流密度。该屏蔽在从恒定涂布厚度到提高的涂布厚度的过渡处渐缩以如预期那样使该管的其余 13″ 的电流密度逐渐提高至 0.0075″ 。由于所有池中的电压状况始终类似，所有部件的涂布重量非常类似，部件间的重量差异小于 ±5％。

[0248] 工作实施例 III

[0249] 单镀覆池和镀覆 3 池式串联串的使用共用电解质的多镀覆池系统 / 屏蔽之间的比较

[0250] 将多池槽经布线以便能如图 2 中所示同时镀覆三池串。浴组成和镀覆条件如背景实施例 1 的实验 2 中所示，只是该镀覆程序由三个步骤构成 :(1)10A DC 1 分钟，(2)20A DC 17 分钟，和 (3)40A DC50 分钟（经 68 分钟 39Ah）。

[0251] 通过使用阳极屏蔽和电流偷窃，调节厚度轮廓以使管一端处的金属性层厚度经 38”长的管中的 13”从 0.0075”降至 0.0035”，其余 25”保持在 0.0035”。由于该阳极屏蔽的使用，工作电压提高了 10-25％。具体关于屏蔽，用聚丙烯片覆盖～ 65％阳极表面以沿预计具有均匀厚度的管的 25″ 降低局部电流密度。该屏蔽在从恒定涂布厚度到提高的涂布厚

度的过渡处渐缩以如预期那样使该管的其余 13″ 的电流密度逐渐提高至 0.0075″ 。通过反复试验确定该过渡区中的实际渐缩形状。

[0252] 如下使用电流偷窃使管末端面积平滑化 :将 1/2”直径,1/16”厚的 Ni- 垫圈安装在橡皮塞上并将该橡皮塞 /Ni- 垫圈塞插入管底端。该橡皮塞使 Ni- 垫圈保持就位并同时密封该管以防止电解质侵入该管。Ni- 垫圈靠在该管的底端上以与其电接触,因此在镀覆过程中电镀。在运行之后,取出并弃置该 Ni- 垫圈 / 橡皮塞组装件。各垫圈获得大约 1 克涂层并确保如预期那样没有边缘效应,如树枝状晶体,且在末端附近的锥度保持相当 liner。

[0253] 在单池槽 1 中镀覆的四个管 (曲线组 1) 和如上表中所述在多池系统中各 18 个管的四个批次中镀覆的四个管 (曲线组 2) 的所选管厚度轮廓显示在图 8 中,其也突出标示目标轮廓 (虚线)。涂层的 Nanoplate 重量为 38.0 至 39.8 克。数据表明,厚度可再现性在 0.001”内 (测量精确度 ±0.0005”)。通过以 1/2”间隔切割管并使用横截面金相学技术测量总涂层厚度和厚度均匀性,获得厚度测量。在该测量精确度内,没有注意到归因于镀覆过程中管旋转的在任何横截面切片上的厚度均匀性变化。由于所有管的总平均镀覆重量保持相同 (38.5 克),所以在单池槽中镀覆的管的总厚度的可察觉的轻微变化看起来归因于测量不精确度。在测量精确度的界限内,所有部件的厚度轮廓相当,与镀覆它们用的槽无关。

[0254] 工作实施例 IV

[0255] 使用共用电解质 / 屏蔽的多镀覆池系统的厚度轮廓和重量一致性测定

[0256] 使用工作实施例 III 中所述的多池槽和条件。在单个镀覆批次中,使用一个隔室和装有 18 个金属化的石墨纤维 / 环氧树脂管的一个工具同时镀覆 18 个部件。测量镀覆重量和从渐细断面的末端起 1”的涂层厚度。表 9 表明获得优异的镀覆厚度和镀覆重量一致性。

[0257] 表 9 :使用多池镀覆系统同时镀覆的 18 个管的末端涂层厚度和涂布重量比较

[0258]

串号	池位置号	从末端起 1''的末端厚度 [1,000 x in]	涂布重量 [g]
1	1	6.8	38.3
	7	7.1	37.9
	13	6.9	37.9
2	2	7.2	38.4
	8	7.0	38.4
	14	7.4	39.6
3	3	6.8	38.4
	9	7.5	38.4
	15	7.0	38.4
4	4	6.5	38.4
	10	7.1	38.1
	16	7.2	38.2
5	5	7.0	38.5
	11	7.1	38.5
	17	6.8	38.4

[0259]

6	6	7.3	38.3
	12	7.0	38.2
	18	7.1	38.2
批次平均		7.0	38.4
标准偏差		0.24	0.36
STDEV/ 平均重量 [%]		3.38	0.93
峰度		0.65	9.09
最大值（与平均值的偏差 [%]）		7.5(+6.5%)	39.6(+3.2%)
最小值 [g]（与平均值的偏差 [%]）		6.5(-7.7%)	37.9(-1.2%)
测量精确度		±0.5	±0.1

[0260] 工作实施例 V

[0261] 使用共用电解质 / 屏蔽的多镀覆池系统的重量一致性测定

[0262] 使用工作实施例 III 中所述的多池槽和条件。使用一个隔室和装有 18 个金属化的石墨纤维 / 环氧树脂管的一个工具进行各 18 个部件的四个镀覆批次，并在一次镀覆一个部件的情况下进行一个批次。三个批次用 10A-1 分钟 /20A-17 分钟 /40A-50 分钟程序进行，在 68 分钟内总共 39.2Ah。在第四批次中，将该程序分别换成 10A-1 分钟 /30A-10 分钟 /60A-34 分钟，每部件为相同的 39.2Ah 通过量但在 45 分钟的镀覆时间内。该加速镀覆批次（批次 #4）将总镀覆时间降低 23 分钟或 34%，由此提高总镀覆电压。表 10 表明与一次镀覆一个部件的最后批次相比，在所有多部件批次中以相当的可再现性获得良好的镀覆重量一致性。

[0263] 表 10 还报道了四个批次在各步骤中的最大工作电压，三个是“传统”批次，一个是“高速率”批次。三个传统批次的数据表明，每步骤的 V_{max} 在批次之间变动。观察到的串之间的电压变动典型地＜ 4V。所有管涂布重量保持在平均涂布重量的 5%内，表明优异的涂布均匀性。

[0264] 表 10 :四个多池单隔室镀覆系统批次的位置特异性重量和电压

[0265]

位置	批次 1	批次 2	批次 3	批次 4	单池对照
1	38.6	38.3	38.3	38.6	38.2
2	38.6	38.4	38.5	38.7	38.6
3	38.8	38.4	38.4	38.9	38.4
4	38.7	38.4	34.5	38.8	38.7
5	38.7	38.5	38.5	38.8	38.8
6	38.6	38.3	38.3	38.7	39.2
7	38.3	37.9	37.9	38.3	38.6
8	38.6	38.4	38.4	38.8	38.9
9	38.7	38.4	38.6	38.8	39.1
10	38.2	38.1	38.1	38.7	38.7
11	38.6	38.5	38.6	39.0	38.9
12	38.3	38.2	38.2	38.5	38.5
13	38.2	37.9	37.9	38.2	38.5
14	39.3	39.6	40.0	39.7	38.2
15	38.7	38.4	37.5	38.8	38.3
16	38.2	38.2	38.2	38.6	38.7
17	38.5	38.4	38.5	38.8	38.2
18	38.4	38.2	38.3	38.5	38.4
平均重量[g]	38.6	38.4	38.2	38.7	38.6
标准偏差	0.27	0.36	1.04	0.31	0.30
STDEV/平	0.70	0.93	2.72	0.81	0.78

[0266]

均重量[%]					
峰度	2.17	9.09	10.15	4.99	-0.56
最大重量[g](与平均值的偏差[%])	39.3(+1.8%)	39.6(+3.1%)	40.0(+4.7%)	39.7(+2.6%)	39.2(+1.5%)
最小重量[g](与平均值的偏差[%])	38.2(-1.0%)	37.9(-1.3%)	37.5(-1.8%)	38.2(-1.3%)	38.2(-1.1%)
V_{max} 步骤 1 [V]	23	23	16	16	-
V_{max} 步骤 2 [V]	20	24	24	32	-
V_{max} 步骤 3 [V]	28	27	27	39	-
镀覆时间[min]	75	75	75	45	75

[0267] 工作实施例 VI

[0268] 使用共用电解质 / 屏蔽的多镀覆池系统的重量一致性测定

[0269] 使用工作实施例 III 中所述的多池槽和条件，只是修改镀覆程序以将目标涂布重量从 38.5 克降至 35.0 克。使用两个隔室和各装有 18 个石墨纤维 / 环氧树脂管的两个阴极工具进行三个镀覆批次。使用两种镀覆程序进行各自通过 34.2Ah 的三个批次。镀覆程序 1（批次 #1）包括三个电流步骤 10A-1 分钟 /20A-16 分钟 /40A-43 分钟，在 60 分钟内总共 34.2Ah。镀覆程序 2（批次 #2 和 #3）包括五个电流步骤 10A-1 分钟 /20A-2 分钟 /30A-3 分钟 /40A-4 分钟 /50A-35 分钟，在 45 分钟内总共 34.2Ah。由于在每一批次中使用 34.2Ah，总镀覆时间从 60 分钟（批次 1）降至另两个批次的 45 分钟，降幅为 25%。表 11 表明获得良好的镀覆重量一致性。

[0270] 表 11 还报道了三个批次，“传统”和两个“高速率”批次，在每一步骤中的最大工作电压，显示所有 12 个串在每一步骤中的电压范围。观察到的串之间的电压变动低，造成优异的重量和厚度轮廓均匀性，所有管涂布重量保持在平均涂布重量的 5%内，表明良好的涂布均匀性。

[0271] 表 11 ：三个多池双隔室镀覆系统批次的位置特异性重量和电压

[0272]

位置号	批次 1	批次 2	批次 3
1	34.3	35.5	35.4
2	35.0	35.4	35.3
3	34.5	35.6	35.4
4	34.6	35.6	35.4
5	34.8	35.6	35.3
6	34.2	35.4	35.1
7	34.4	35.2	35.4
8	34.9	35.5	35.4
9	34.0	35.5	35.3
10	34.9	35.7	35.1
11	34.5	35.5	35.5
12	34.4	35.4	34.7
13	34.6	35.3	35.0

[0273]

14	34.7	35.7	35.6
15	34.5	35.1	35.0
16	34.7	35.5	35.3
17	35.1	35.3	35.6
18	34.8	35.4	35.5
19	35.0	34.5	35.5
20	34.4	35.5	35.8
21	34.7	35.1	35.4
22	34.8	35.4	35.7
23	34.8	35.4	35.3
24	34.5	35.5	35.5
25	34.7	35.2	35.1
26	34.5	35.4	35.3
27	34.8	35.2	35.4
28	34.5	35.3	35.5
29	34.5	35.6	35.5
30	34.4	34.5	35.5
31	34.7	34.9	35.3
32	34.7	35.9	35.4
33	34.9	34.7	35.9
34	34.6	35.1	34.6
35	34.6	34.5	35.2
36	34.6	34.7	35.3
平均重量 [g]	34.6	35.3	35.3
标准偏差	0.23	0.35	0.26
STDEV/平均重量 [%]	0.68	1.00	0.74
峰度	0.39	0.50	1.75
最大重量 [g]（与平均值的	35.0(+1.2%)	35.9(+1.7%)	35.9(+1.7%)

[0274]

偏差 [%])			
最小重量 [g]（与平均值的偏差 [%]）	34.0(-1.7%)	34.5(-2.3%)	34.6(-2.0%)
串 V_{max} 步骤 1 (10A)范围[V]	18-19	14-15	13-13
串 V_{max} 步骤 2 (20A)范围[V]	22-23	23-24	22-23
串 V_{max} 步骤 3 (30A)范围[V]	N/A	30-30	29-29
串 V_{max} 步骤 4 (40A)范围[V]	31-32	35-37	35-35
串 V_{max} 步骤 5 (50A)范围[V]	N/A	40-40	38-39
总镀覆时间 [min]	60	45	45

[0275] 工作实施例 VII

[0276] 使用共用电解质的多镀覆池系统的重量一致性测定

[0277] 使用工作实施例 II 实验 1（三池串）中描述的多池槽和条件（见表 12)。镀覆程序由两个步骤构成 :20A 20 分钟，接着 100mA/cm249 分钟，总共经过 39.3Ah。不使用屏蔽。

[0278] 进行多个镀覆批次，控制所选部件和条件以制造池之间的工作电压差，并评估电压差对涂布重量均匀性的影响。结果显示在表 12 中。

[0279] 如上文强调，理想地在单镀覆槽中一次镀覆一个部件以实现均匀的涂布重量。在多池镀覆设计中，所有池离子连接（例如它们分享一种电解质，因此离子短路）以简化浴管理和降低资本和运行成本。为了控制“分路电流”，将挡板（堰上的分隔物）并入设计中以使短路 / 电流共用路径尽可能曲折。为表明可以实现良好的镀覆重量均匀性，通过在 3 池串中同时镀覆三个部件，进行第一批次。在批次 1 中串联镀覆三个 Ni 管。为使分路电流最小化和使部件之间的电解质阻抗最大化，所用池是 #2、#8 和 #14。所有其余池各自的阳极和阴极浸在它们各自的池中，但不连向电源。批次 2 是用图 2 中概述的电构造一次镀覆 18 个部件的批次 (6 串，每串有 3 个串联部件）。批次 3 是透过基底壁镀覆的批次 1 的重复，只是基底是金属化的石墨 / 环氧树脂管。由于金属化石墨 / 环氧树脂管的电阻率远高于相应 Ni 管之一，镀覆电压明显更高。重量均匀性极差（～ 22％重量差），表明一些镀覆发生在相邻池中。批次 4 类似于批次 3，只是为该石墨 / 环氧树脂管表面提供次级电接触，因此仅一开始“透壁”供应电流，并且随着 NiFe 合金涂层的厚度提高，通过该涂布表面本身提供越来越多的镀覆电流，从而将镀覆电压降低～ 5V，由此降低相邻池之间的最大电压差和改进镀覆重量一致性。批次 5 类似于批次 3，只是通过施加 6V/ 池电压将闲置池极化，由此降低相

邻池之间的最大电压差和改进镀覆重量一致性。批次 6 类似于批次 4，只是通过施加 6V/ 池电压将闲置池极化，由此降低相邻池之间的最大电压差和改进镀覆重量一致性。批次 7 类似于批次 4，只是通过施加 8V/ 池电压将闲置池极化，由此降低相邻池之间的最大电压差和改进镀覆重量一致性。

[0280] 表 12 :研究产生一致和不一致镀覆重量的池电压差的各种多池镀覆系统批次

[0281]

批次号	批次信息	每池的最大电压 @20A [V]	每池的最大电压 @40A [V]	“非活性的”池电压 [V]	相邻池的最大电压差 [V]	观察到的重量均匀性（最大-最小重量差，单位是[%]和[gl]
1	在一个 3 部件串中三个金属管	~4	~7	0	4-7	2.0%/0.8g 优异
2	在 6 个 3 部件串中 18 个金属管	~4	~7	N/A	2-5	5.9%/2.3g 好
3	在一个 3 部件串中三个石墨 / 环氧树脂管	~13	~13	0	13	21.7%/8.5 g 差

[0282]

	（仅透壁接触）					
4	在一个3部件串中三个石墨/环氧树脂管（透壁和表面接触）	~8	~8	0	8	9.7%/3.8g 可接受
5	如批次3，但非活性的池极化至6V	~13	~13	6	7	3.8%/1.5g 好
6	如批次4，但非活性的池极化至6V	~11	~8	6	2-5	3.8%/1.5g 好
7	如批次4，但非活性的池极化至8V	~11	~8	8	0-3	0.5%/0.2g 优异

[0283] 如上强调，在严重危及涂布重量均匀性之前相邻池之间容许的高电压差归因于如上所述使分路电流最小化的仔细系统设计。表12表明，在涂布重量一致性受损之前可容许最多7V的池之间电压差。

[0284] 在其中不是所有串被采用的批次中，未使用的电极保持在“浮动电化学电势”，即在向串供电的同时，它们的静止电位呈现适于该外加电流的电化学电势。尽管我们不希望受制于理论，但对所选串施加外部电压导致在相邻池中的电极之间产生电势差。在大多数参数固定（电解质位置、距离、离子路径等）的情况下，主要变量变成所有电极相互之间的电势差，这取决于电势和池电压差。例如相邻池中电极之间的电势差越高，发生显著“分路电流”的风险越高，这不利地影响重量均匀性。在此实验中，有意制造和控制电压差；但是，在实际系统中，出于无法预测/控制的许多原因而出现电极电势差。表12表明，所用多池镀覆系统在发生严重的重量均匀性问题之前可容许相邻池之间的显著电势差。当然，可容许的特定电压差取决于多池系统设计、电解质电导率、部件电阻率、屏蔽程度、外加电流等。

[0285] 变化

[0286] 本发明的上述说明已描述某些切实可行和优选的实施方案。本发明不是要受此限制，因为其变化和修改是本领域技术人员显而易见的，所有这些都在本发明的精神和范围内。

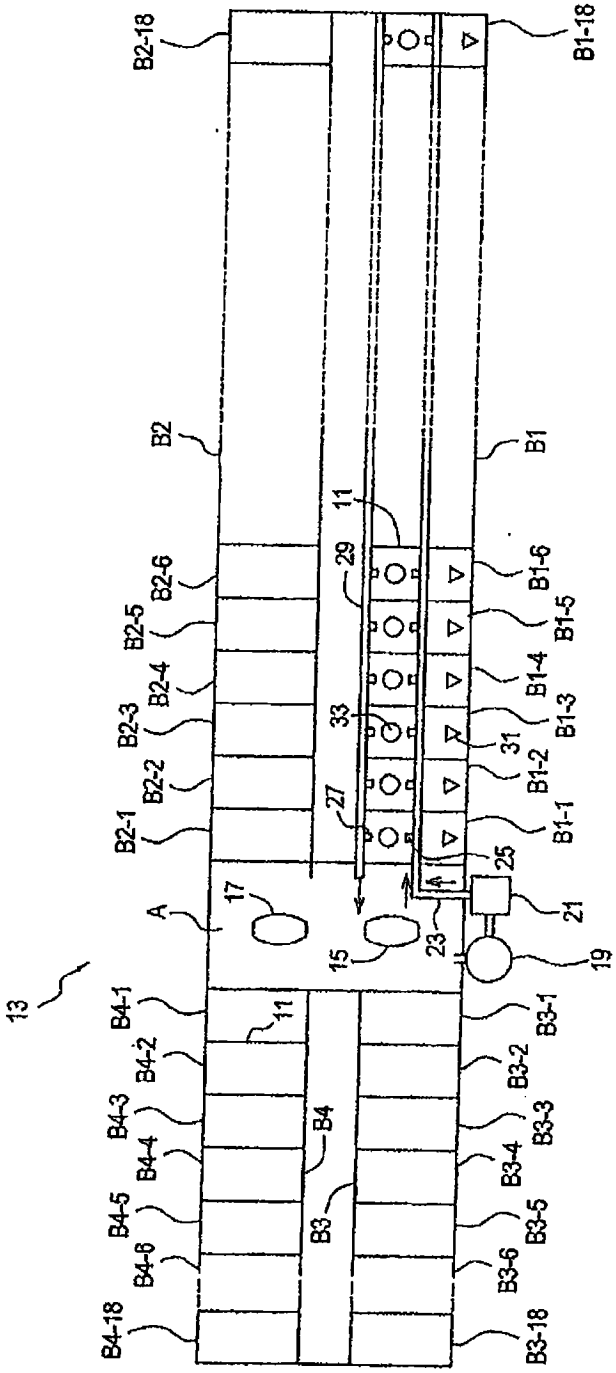

B2-18
B1-18
B2
B1
11
29
B2-6
B1-6
B2-5
B1-5
B2-4
B1-4
B2-3
33
B1-3
31
B2-2
B1-2
27
B2-1
B1-1
25
17
A
21
23
15
19
13
B4-1
11
B3-1
B4-2
B3-2
B4-3
B4
B3-3
B4-4
B3-4
B4-5
B3
B3-5
B4-6
B3-6
B4-18
B3-18

图 1

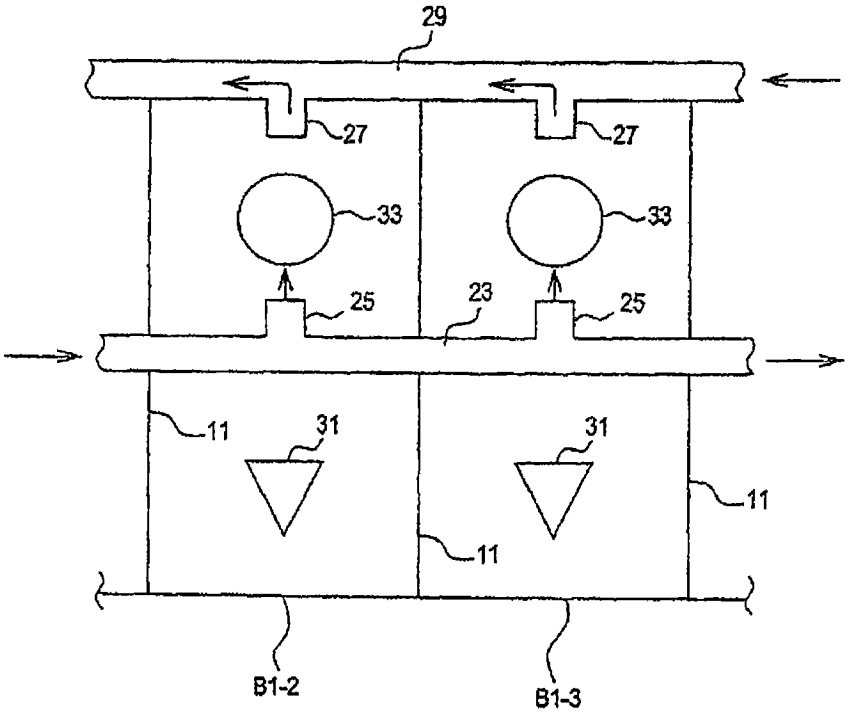


图 1A

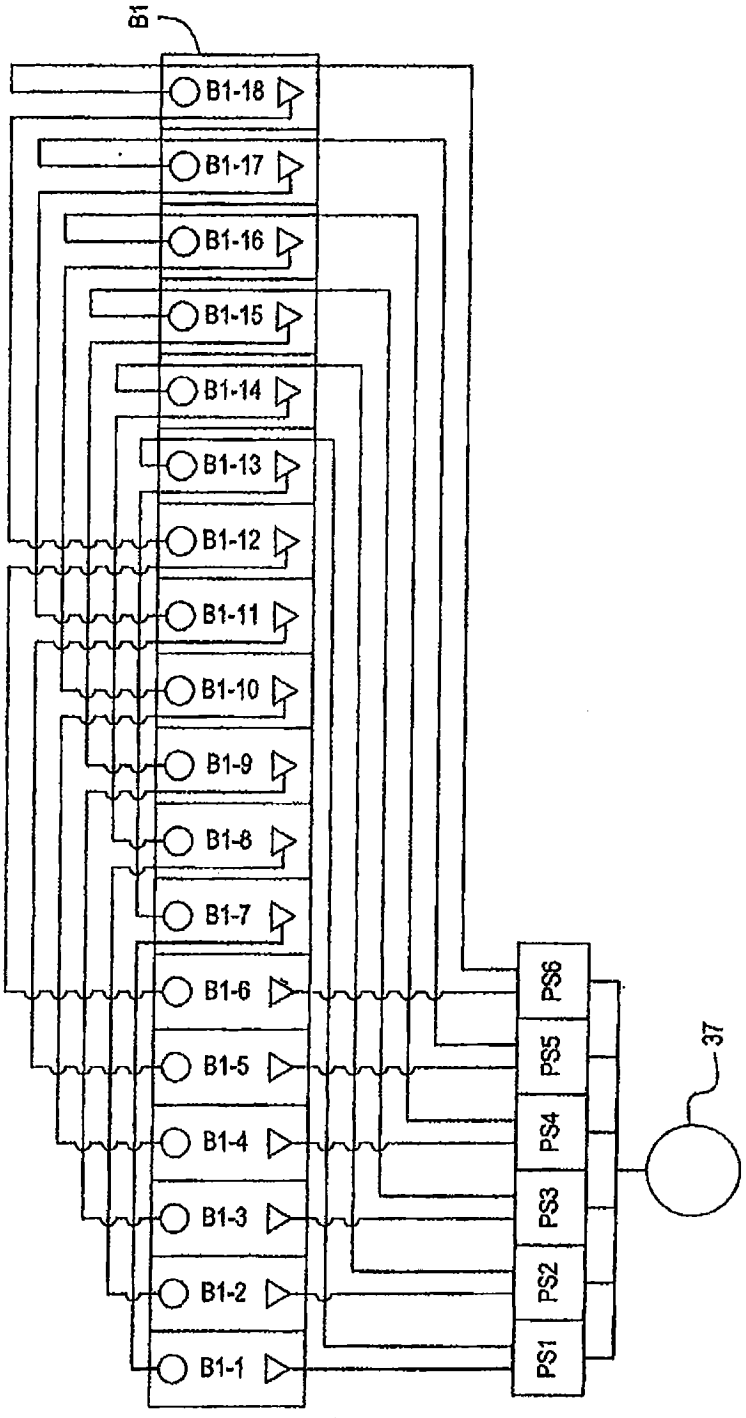

B1
B1-18
B1-17
B1-16
B1-15
B1-14
B1-13
B1-12
B1-11
B1-10
B1-9
B1-8
B1-7
B1-6
B1-5
B1-4
B1-3
B1-2
B1-1
PS6
PS5
PS4
PS3
PS2
PS1
37

图 2

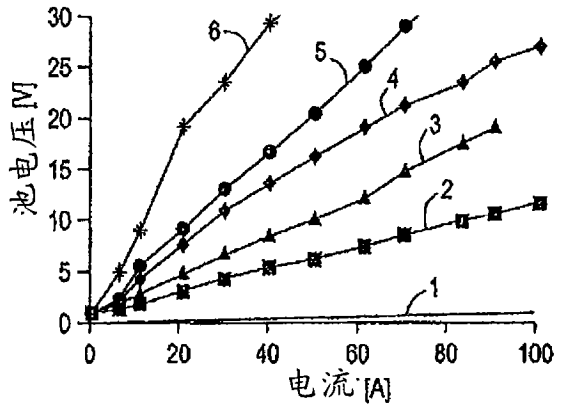


图 3

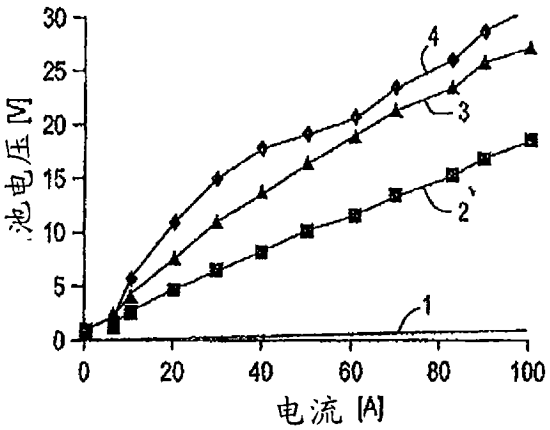


图 4

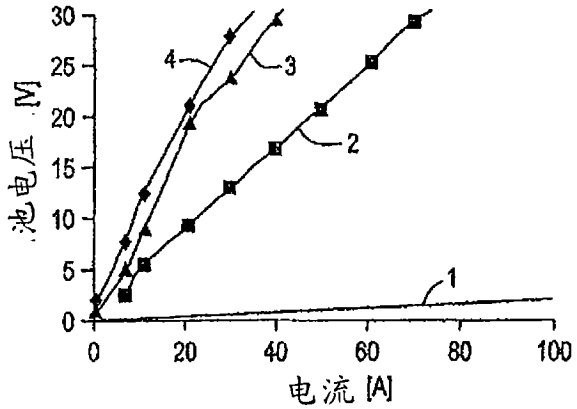


图 5

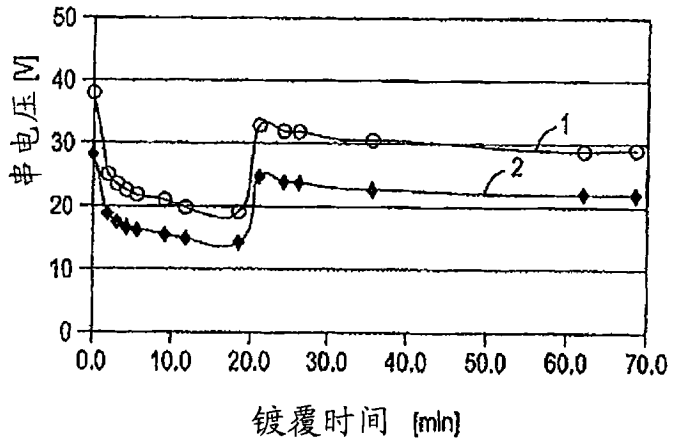


图 6

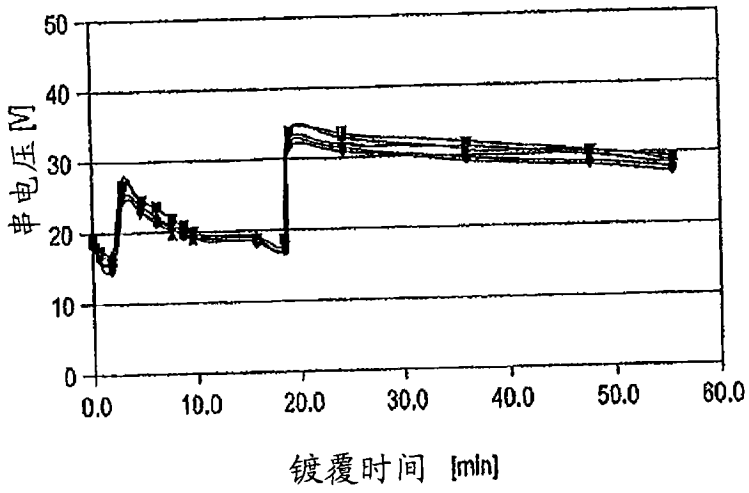

50
40
30
20
10
0
串电压 [V]
0.0
10.0
20.0
30.0
40.0
50.0
60.0
镀覆时间 [min]

图 7

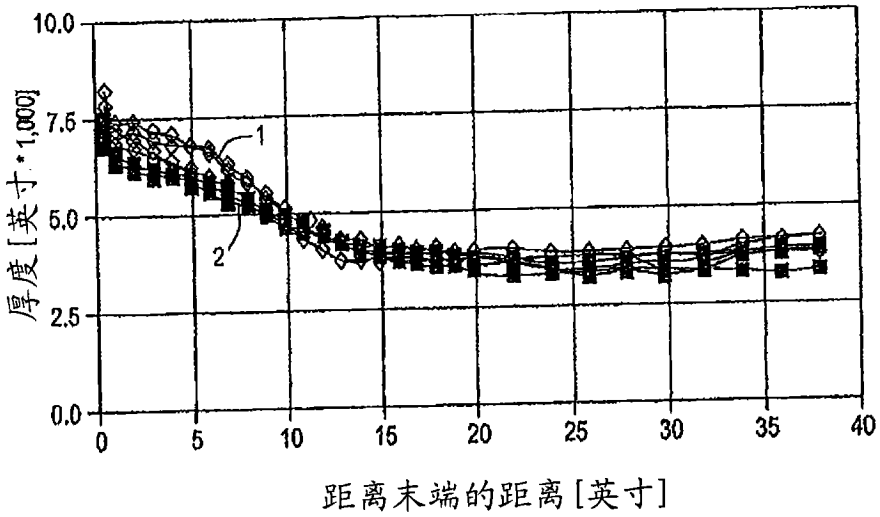

10.0
7.5
5.0
2.5
0.0
厚度 [英寸*1,000]
1
2
0
5
10
15
20
25
30
35
40
距离末端的距离 [英寸]

图 8