



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102089464 A

(43) 申请公布日 2011. 06. 08

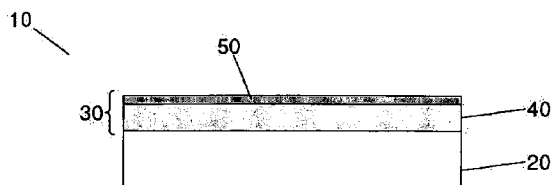
-
- (21) 申请号 200980127928. 3 (51) Int. Cl.
G23C 30/00 (2006. 01)
(22) 申请日 2009. 05. 13 *G23C 28/02* (2006. 01)
(30) 优先权数据 *G25D 3/56* (2006. 01)
12/120, 564 2008. 05. 14 US
12/120, 568 2008. 05. 14 US
(85) PCT申请进入国家阶段日
2011. 01. 11
(86) PCT申请的申请数据
PCT/US2009/002961 2009. 05. 13
(87) PCT申请的公布数据
W02009/139866 EN 2009. 11. 19
(71) 申请人 克斯塔里克公司
地址 美国马萨诸塞州
(72) 发明人 格伦·斯克拉 艾伦·黎
艾伦·C·伦德
(74) 专利代理机构 上海金盛协力知识产权代理
有限公司 31242
代理人 段迎春

权利要求书 3 页 说明书 12 页 附图 5 页

(54) 发明名称
经涂覆的物品及相关方法

(57) 摘要

描述了经涂覆的物品及相关方法。一些情况下,所述经涂覆物品示出了较高的强度、硬度、亮度、耐磨蚀性、耐腐蚀性,及其他理想的结构特性和功能特性。一些实施例中,所述涂层包括合金,诸如镍-钨合金及/或金属氧化物。



1. 一种物品,包括:
基底;及
形成在所述基底上的涂层,所述涂层具有第一部分和第二部分,所述第二部分包含镍、钨及氧,其中所述第二部分中钨的重量百分比为 1 ~ 20%。
2. 如权利要求 1 所述的物品,其中所述第二部分形成在所述第一部分之上。
3. 如权利要求 2 所述的物品,其中所述第二部分为所述涂层的顶部。
4. 如权利要求 1 所述的物品,其中所述涂层基本不含铬或铬氧化物。
5. 如权利要求 1 所述的物品,其中所述涂层还包括金属氧化物。
6. 如权利要求 1 所述的物品,其中所述第一部分和第二部分中至少有一个为纳米晶态结构。
7. 如权利要求 1 所述的物品,其中所述第一部分基本不含氧。
8. 如权利要求 1 所述的物品,其中所述第一部分包含镍和钨。
9. 如权利要求 1 所述的物品,其中所述第二部分中镍的重量百分比为至少 50%。
10. 如权利要求 1 所述的物品,其中所述第二部分中镍的重量百分比为至少 70%。
11. 如权利要求 1 所述的物品,其中所述涂层的第二部分的厚度为 10nm ~ 500nm。
12. 如权利要求 1 所述的物品,其中所述第一部分的厚度是所述第二部分厚度的 5 倍以上。
13. 如权利要求 1 所述的物品,还包括第三部分。
14. 如权利要求 1 所述的物品,其中所述第二部分基本由镍、钨及氧组成。
15. 一种物品,包括:
基底;及
形成在所述基底上的涂层,所述涂层包含镍和钨,其中所述的物品的 CASS 腐蚀寿命为至少 2 小时。
16. 如权利要求 15 所述的物品,其中所述涂层基本不含铬或铬氧化物。
17. 如权利要求 15 所述的物品,其中所述基底包含金属。
18. 如权利要求 15 所述的物品,其中所述涂层具有第一部分和形成在所述第一部分上的第二部分。
19. 如权利要求 15 所述的物品,其中所述第二部分包含镍、钨及氧,并且所述第二部分中钨的重量百分比为 1 ~ 20%。
20. 如权利要求 15 所述的物品,其中所述第一部分包含镍 - 钨合金。
21. 如权利要求 15 所述的物品,其中所述涂层为电沉积的。
22. 如权利要求 15 所述的物品,其中所述涂层具有纳米晶态结构。
23. 如权利要求 15 所述的物品,其中所述物品的 CASS 腐蚀寿命为至少 10 小时。
24. 一种形成经涂覆物品的方法,所述方法包括:
设置阳极、阴极、与所述阳极和阴极相关的电沉积浴、及连接至所述阳极和阴极的电源,其中所述电化学浴包含镍物种和钨物种;并且
驱动所述电源以生成波形,来在基底上电沉积涂层以形成经涂覆物品,所述涂层具有第一部分和第二部分,所述第二部分包含镍、钨及氧,其中所述第二部分中钨的重量百分比为 1 ~ 20%。

25. 一种电沉积涂层的方法,包括:
设置阳极、阴极、与所述阳极和阴极相关的电沉积浴、及连接至所述阳极和阴极的电源;并且
驱动所述电源以生成波形来电沉积涂层,所述波形包括含有至少一个正向脉冲和至少一个反向脉冲的段,
其中所述至少一个正向脉冲具有持续时间和平均正向电流密度,并且所述至少一个反向脉冲具有持续时间和平均反向电流密度,
其中在所述正向脉冲持续时间上积分的所述平均正向电流密度与在所述反向脉冲持续时间上积分的所述平均反向电流密度之比为 0.5 ~ 5。
26. 如权利要求 25 所述的方法,其中所述至少一个反向脉冲紧随所述至少一个正向脉冲。
27. 如权利要求 25 所述的方法,其中所述段包括多个正向脉冲和反向脉冲。
28. 如权利要求 25 所述的方法,其中在各正向电流脉冲持续时间上积分的各正向电流脉冲的平均正向电流密度之和与在各反向电流脉冲持续时间上积分的各反向电流脉冲的平均反向电流密度之和的比为 0.5 ~ 5。
29. 如权利要求 25 所述的方法,其中所述波形包括在所述段之前的在先段。
30. 如权利要求 29 所述的方法,其中所述在先段仅包括仅单个正向脉冲。
31. 如权利要求 29 所述的方法,其中所述段形成所述涂层的第二部分,并且所述在先段形成与所述涂层的第二部分成分不同的所述涂层的第一部分,其中所述第二部分形成在所述第一部分之上。
32. 如权利要求 31 所述的方法,其中所述第二部分包含镍、钨及氧,其中所述上部中钨的重量百分比为 1 ~ 20%。
33. 如权利要求 25 所述的方法,其中所述涂层包括金属合金。
34. 如权利要求 25 所述的方法,其中所述涂层包括镍 - 钨合金。
35. 如权利要求 25 所述的方法,其中所述波形的段的持续时间为 10 秒 ~ 180 秒。
36. 如权利要求 25 所述的方法,其中所述电沉积浴包括钨类和镍类。
37. 一种电沉积涂层的方法,包括:
设置阳极、阴极、与所述阳极和阴极相关的电沉积浴、及连接至所述阳极和阴极的电源;并且
驱动所述电源以生成波形来电沉积涂层,所述波形包括含有至少一个正向脉冲和至少一个反向脉冲的段,
其中所述至少一个正向脉冲的持续时间为约 1 ~ 约 100ms,其平均正向电流密度为约 0.01 ~ 1A/cm²,并且
所述至少一个反向脉冲的持续时间为约 1 ~ 约 100ms,其平均反向电流密度为约 0.01 ~ 1A/cm²。
38. 如权利要求 37 所述的方法,其中所述至少一个反向脉冲紧随所述至少一个正向脉冲。
39. 如权利要求 37 所述的方法,其中所述段包括多个正向脉冲和反向脉冲。
40. 如权利要求 37 所述的方法,其中所述涂层包括镍 - 钨合金。

41. 如权利要求 37 所述的方法,其中所述涂层包括第一部分和所述第一部分之上的第二部分,所述第二部分包含镍、钨及氧,其中所述上部中钨的重量百分比为 1 ~ 20%。

42. 如权利要求 37 所述的方法,其中所述电沉积浴包括钨类和镍类。

43. 一种形成经涂覆物品的方法,所述方法包括:

设置阳极、阴极、与所述阳极和阴极相关的电沉积浴、及连接至所述阳极和阴极的电源,其中所述电化学浴包含镍类和钨类;并且

驱动所述电源以生成波形来在基底上电沉积涂层以形成经涂覆物品,所述涂层包含镍及钨,

其中所述物品的 CASS 腐蚀寿命为至少 2 小时。

经涂覆的物品及相关方法

技术领域

[0001] 本发明主要涉及经涂覆的物品及相关方法,尤其涉及使用电沉积处理的金属涂覆物品。

技术背景

[0002] 通常使用涂层来使得物品的表面具有独特的功能性。例如,使用无电浴或者电解浴沉积的金属涂层通常用于物品以使之具有一或多种改进的表面特性,包括硬度、耐磨蚀性、光泽、反射率、颜色或其他视觉外观、耐损耗性、润滑性等。经常将此类涂层设在材料表面以改进耐蚀性。若物品无论是在处理、存储还是使用过程中需要暴露至这样的环境,即可能促进暴露至该环境的一或多个表面的腐蚀过程,则一般需要进行这样的涂覆。就这点而言,常见的例子为可能接触液体介质(包括水溶液、酸溶液或碱溶液、或者醇基溶液)的表面。尽管包括液体的环境中一般存在腐蚀问题,但在蒸汽环境下通常也会发生腐蚀。

[0003] 一般而言,腐蚀过程可影响暴露至腐蚀环境下之物品表面的结构和组成。例如,腐蚀可包括物品表面的原子直接溶解,选择性溶解或脱合金形成的物品表面化学性的变化、或例如由氧化或形成钝化膜形成的表面化学性和结构的变化。其中一些过程可改变物品表面的形貌、纹理、特性或外观。例如,生锈过程可影响钢铁表面的外观和特性。金属物品经常处于腐蚀环境中。

[0004] 这些物品上的涂层可通过若干方式影响表面腐蚀。许多情况下,涂层可形成防护以防止下面的基底腐蚀及/或防止下面的基底与腐蚀介质形成直接接触。例如,连续涂层可完全覆盖基底。使得基底的基本上所有的部分都没有暴露至腐蚀环境,其中涂层用作保护防护。由此,防护涂层在腐蚀环境下的耐蚀性高于基底(即,较低的腐蚀率)是理想的,以降低物品的总腐蚀率。然而,防护涂层的裂口、孔隙、或刺入涂层的孔道之类的瑕疵可将基底暴露至腐蚀环境。这可能导致一般不希望的“局部腐蚀”的过程。

[0005] 另一常见的涂覆功能是提供与目标环境一般不反应(即,惰性的)的物品表面;或者提供这样的最外层表面,即一般不会发生会改变物品表面特性的局部化学反应。例如,在腐蚀介质中发生褪色、失泽、溶解或发生其他降解的涂层是不理想的,特别是在至少在某种程度上为了美观进行涂覆时。钝化处理有时候为达成可耐受化学侵蚀、降解、褪色或失泽的较小反应或者更“钝化”表面。

[0006] 一般使用电沉积技术来生产钨基涂层。例如,此类涂层可为包括Ni、Fe、Co、B、S及P元素中的一或多种的钨合金。这些涂层通常具有理想的特性,包括高的硬度、耐磨蚀性,良好的色泽、磨损特性、滑动应用中的摩擦系数等。尽管钨基涂层可提供理想的基底保护,但该涂层的外表面在暴露至腐蚀介质时通常易于发生化学侵蚀、降解、褪色或失泽。由此,需要一种钨基涂层的改进,而使其表面在腐蚀环境中的化学惰性更大,并且防止褪色、失泽或降解。

发明内容

[0007] 本发明主要涉及经涂覆的物品及相关方法。

[0008] 一个方面,提供了一种物品。所述物品包括基底及形成在所述基底上的涂层。所述涂层具有第一部分和第二部分。所述第二部分包含镍、钨及氧。所述第二部分中钨的重量百分比为 1 ~ 20%。

[0009] 另一方面,提供了一种物品。所述物品包括基底及形成在所述基底上的涂层。所述涂层包含镍和钨。所述物品的 CASS 腐蚀寿命为至少 2 小时。

[0010] 另一方面,提供了一种电沉积涂层的方法。所述方法包括设置阳极、阴极、与所述阳极和阴极相关的电沉积浴、及连接至所述阳极和阴极的电源。所述方法还包括驱动所述电源以生成波形来电沉积涂层。所述波形包括含有至少一个正向脉冲和至少一个反向脉冲的段。所述至少一个正向脉冲具有持续时间和平均正向电流密度,并且所述至少一个反向脉冲具有持续时间和平均反向电流密度。在所述正向脉冲持续时间上积分的所述平均正向电流密度与在所述反向脉冲持续时间上的所述平均反向电流密度之比为 0.5 ~ 5。

[0011] 另一方面,提供了一种电沉积涂层的方法。所述方法包括设置阳极、阴极、与所述阳极和阴极相关的电沉积浴、及连接至所述阳极和阴极的电源。所述方法还包括驱动所述电源以生成波形,来电沉积涂层。所述波形包括含有至少一个正向脉冲和至少一个反向脉冲的段。所述至少一个正向脉冲的持续时间为约 1 ~ 约 100ms,其平均正向电流密度为约 0.01 ~ 1A/cm²。所述至少一个反向脉冲的持续时间为约 1 ~ 约 100ms,其平均反向电流密度为约 0.01 ~ 1A/cm²。

[0012] 另一方面,提供了一种形成经涂覆物品的方法。所述方法包括设置阳极、阴极、与所述阳极和阴极相关的电沉积浴、及连接至所述阳极和阴极的电源,其中所述电化学浴包含镍类和钨类。所述方法还包括驱动所述电源以生成波形来在基底上电沉积涂层以形成经涂覆物品。所述涂层包含镍和钨。所述物品的 CASS 腐蚀寿命为至少 2 小时。

[0013] 另一方面,提供了一种形成经涂覆物品的方法。所述方法包括设置阳极、阴极、与所述阳极和阴极相关的电沉积浴、及连接至所述阳极和阴极的电源,其中所述电化学浴包含镍类和钨类。所述方法还包括驱动所述电源以生成波形,来在基底上电沉积涂层以形成经涂覆物品,所述涂层具有第一部分和第二部分。所述第二部分包含镍、钨及氧,其中所述第二部分中钨的重量百分比为 1 ~ 20%。

[0014] 结合附图,通过下文的详细描述可清楚地知道本发明的实施例和特征。所述附图是示意性的并且未按比例绘制。简明起见,并未对每幅附图中的每个元件进行标号,并且并未示出本发明各实施例中的每个原件,由于其阐述并非本领域的普通技术人员理解本发明所必须的。通过引用的方式结合的所有专利申请或专利系全文引用。在发生冲突的情况下,以本份说明书包括定义为主。

附图说明

[0015] 图 1 示出了根据本发明一实施例的经涂覆物品的示意图;

[0016] 图 2 示出了使用 (a) 双步骤反向脉冲电沉积处理和 (b) 单步骤反向脉冲电沉积处理以 Ni-W 合金涂覆的面板标本在 14 小时标准 CASS 腐蚀试验之后的照片副本;

[0017] 图 3 示出了 (a) 样本 E 和 (b) 样本 F 的镍 XPS 谱;

- [0018] 图 4 示出了 (a) 样本 E 和 (b) 样本 F 的钨 XPS 谱；
- [0019] 图 5 示出了 (a) 样本 E 和 (b) 样本 F 的氧 XPS 谱；
- [0020] 图 6 示出了根据本发明一实施例的含有反向脉冲序列的波形的例子；
- [0021] 图 7 示出了根据本发明一实施例的含有 (i) 包含单个正向脉冲之段和 (ii) 包含反向脉冲序列之段的波形的例子。

具体实施方式

[0022] 本发明主要涉及经涂覆的物品及相关方法。涂层可提供有利的特性,诸如高的强度、硬度、亮度、耐磨蚀性、耐腐蚀性、减少的可见瑕疵(例如,裂口、孔隙)。一些情况下,所述涂层包括镍钨合金之类的合金。本发明的一些实施例有利地提供能够对多种涂层特征进行定制的能力,诸如化学成分、颗粒尺寸等。例如,所述涂层可包括具有不同化学成分以形成不同特性的部分。例如,所述涂层包括下部和形成在所述下部上的顶部,所述顶部具有增强的耐蚀性,而所述下部的强度较大。如下文将详述地,所述涂层,或其一部分可通过电沉积处理形成,所述电沉积处理可包括在含有合适物种的电沉积浴中涂覆物品。

[0023] 经涂覆的物品可包括基底和形成在基底上的涂层。一些情况下,涂层可形成在基底表面的至少一部分上。另一些情况下,涂层覆盖整个基底表面。

[0024] 所述涂层包括一或多种金属。例如,所述涂层可包括合金(例如,镍-钨合金)。合适合金的例子包括两种或两种以上的下列元素: Ni、W、Fe、B、S、Co、Mo、Cu、Cr、Zn 及 Sn 等。一些情况下,以包括钨的合金(例如,镍-钨合金)为特别佳。合金的一些具体例子包括 Ni-W、Ni-Fe-W、Ni-B-W、Ni-S-W、Co-W、Ni-Mo、Co-Mo 及 Ni-Co-W。

[0025] 一些实施例中,涂层基本不含有具有高毒性或其他缺点的元素或化合物是有利的。一些实施例中,涂层基本不含有由高毒性或其他缺点的物种进行沉积得到的元素或化合物是有利的。例如,一些情况下,所述涂层不含有铬(例如,氧化铬),而之前通常使用有毒的铬离子类(例如, Cr^{6+}) 进行沉积。此类涂层较之先前的涂层,可提供多种处理、健康及环境优势。

[0026] 一些实施例可包括具有一或多个部分的涂层,其中各部分可具有不同的属性及/或特性,包括化学成分、厚度、微结构(例如,结晶度、颗粒尺寸)、耐蚀性等。例如,所述涂层可具有第一部分和第二部分,其中第一部分在底层基底上,而第二部分在第一部分上。第二部分又可称为顶部。例如,图如 1 所示,物品 10 包括基底 20,基底 20 上形成有涂层 30。所述涂层包括与基底接触的第一部分 40,以及形成在第一部分上的第二部分 50。

[0027] 应理解,其他实施例中,所述涂层可包括两个以上具有不同属性及/或特性的部分。此外,一些实施例中,所述涂层可仅包括具有相同一般属性和特性的单个部分。

[0028] 一些情况下,所述涂层的第一部分包括一种以上的金属,诸如镍和钨。例如,第一部分可为镍和钨的合金。一些情况下,第一部分包括镍和钨,其中第一部分中镍的重量百分比为至少 30%、至少 40%、至少 50%、至少 60%、或更多。在所示的实施例中,第一部分可包括约 60 重量百分比的镍和约 40 重量百分比的钨。一些实施例中,第一部分基本不含氧,即,第一部分中氧的重量百分比为小于 1%。

[0029] 所述涂层还可包括形成在第一部分上的第二部分。例如,第二部分可包括氧和一或多种金属。一些情况下,第二部分包括镍、钨和氧。一些实施例有利地包括少量的钨。例如,当第二实施例包括镍、钨和氧时,第二部分中钨的重量百分比小于第二部分中镍的重量

百分比。一些情况下（例如，当第二部分包括镍、钨和氧），第二部分中钨的重量百分比为 1 ~ 20%；一些情况下，重量百分比为 5 ~ 15%（例如，约 10%）。第二部分可包括大量的镍。例如，当第二部分包括镍、钨和氧时，第二部分包括至少 50 重量百分比的镍；以及在一些情况下，包括至少约 70 重量百分比的镍；或者，在一些情况下，至少 80 重量百分比的镍。一些实施例中，镍的重量百分比与钨的重量百分比之比大于 15 : 1，或者大于 20 : 1。如下文将描述地，第二部分的成分可增强耐蚀性。

[0030] 第二部分可包括一或多个金属氧化物物种。所述金属氧化物物种可包括，例如，镍氧化物、钨氧化物、镍-钨氧化物等。可使用业界公知的合适技术来表征所述涂层或者其部分的成分，诸如，俄歇电子能谱 (AES)。例如，AES 可用于表征所述涂覆表面的化学成分。

[0031] 可在具体应用中使用合适的形态来设置所述涂层的多个部分。一些情况下，第二部分可设为所述涂层的顶部。即，第二部分的表面可界定出物品的表面，并且第二部分上不存在所述涂层的其他部分。例如，第二部分可作为涂层的顶部，以提供耐蚀特性。一些实施例中，第二部分可位于所述涂层的内部或层中。一些情况下，所述涂层可包括多个包括镍、钨和氧的部分，其中所述部分可作为所述涂层的顶部及 / 或位于所述涂层的内部。一实施例中，所述涂层具有多层结构，其包括交替的第一部分层和第二部分层。

[0032] 如前所述，本文所述的涂层可包括一或多种金属。本领域的普通技术人员应能够选择会使物品具有所需属性或特性（包括耐蚀性）的适当金属或金属组合。

[0033] 所述涂层或其部分可具有适于具体应用的厚度。例如，总的涂层厚度可为 10nm ~ 1mm；一些情况下，为 100nm ~ 200 微米；以及在一些情况下，为 100nm ~ 100 微米。一些实施例中，当所述涂层包括第一部分以及形成在第一部分上的第二部分时，第一部分的厚度可大于第二部分的厚度。例如，第一部分的厚度可以是第二部分厚度的 2 倍以上、5 倍以上、或 10 倍以上。例如，第二部分的厚度可为 1nm ~ 500nm，或 10nm ~ 500nm，或 50nm ~ 250nm。

[0034] 然而，应理解，所述涂层及其部分亦可具有上述范围之外的其他厚度。

[0035] 一些情况下，所述涂层可具有具体的微结构。例如，所述涂层的至少一部分可具有纳米晶态 (nanocrystalline) 微结构。如本文所使用的“纳米晶态”微结构系指这样的结构，即其中晶粒的数量平均 (number-average) 尺寸小于一微米。晶粒的数量平均尺寸使得各晶粒具有相等的统计权重，并且由所有球形等效粒径之和除以晶体的代表性体积中晶粒的总数而计算得到。一些实施例中，所述涂层的至少一部分可具有非结晶 (amorphous) 结构。如本领域所公知的，非结晶结构系指原子位置中没有长范围对称的非结晶结构。非结晶结构的例子包括玻璃，或者玻璃类的结构。一些实施例可提供基本上全部都是纳米晶态结构的涂层。一些实施例可提供基本上全部都是非结晶结构的涂层。

[0036] 一些实施例中，所述涂层可包括多种具有不同微结构的部分。所述涂层例如可包括具有一或多个纳米晶态结构的部分和一或多个具有非结晶结构的部分。一组实施例中，所述涂层包括纳米晶态颗粒和具有非结晶结构的其他部分。一些情况下，所述涂层或其部分可包括有晶粒的部分，即其大多数晶粒的粒径大于一微米直径。一些实施例中，所述涂层可单独包括其他结构或相，或者包括其他结构或相与纳米晶态部分或者非结晶部分组合。例如，金属、陶瓷、金属间化合物的颗粒，石墨或 MoS₂ 的固体润滑剂颗粒，或者可结合入具有纳米晶态部分或非结晶部分之涂层的其他材料。本领域的普通技术人员应能够选择其他适用于本发明背景的结构或者相。

[0037] 如本文所描述地,可对多种基底进行涂覆以形成经涂覆的物品。一些情况下,基底可包括导电材料,诸如金属、金属合金、金属间材料等。合适的基底包括钢、铜、铝、黄铜、青铜、镍、具有导电表面及 / 或表面处理的聚合物、透明导电氧化物等。

[0038] 一些实施例中,本发明提供这样的经涂覆物品,其在一或多种可能的腐蚀环境中能够耐腐蚀、及 / 或保护下层基底材料不受腐蚀。此类腐蚀环境的例子包括但不限于水溶液、酸溶液、碱溶液、或他们的组合。例如,本文所述的经涂覆物品在暴露至(例如,接触、浸入等)腐蚀液体、蒸汽或潮湿环境之类的腐蚀环境时能够耐腐蚀。一些情况下,本文所述的金属涂层(例如, Ni-W 合金涂层)例如在暴露至中性盐溶液(NSS)喷雾、其他盐喷雾或盐雾、包括醋酸的溶液、包括硫酸铜或其他盐类的溶液、含有柠檬酸或其他酸类的溶液、含有碱或其他碱性成分的溶液等时可耐腐蚀。

[0039] 本文所述的经涂覆物品可具有比其他现有经涂覆物品高得多的优良耐蚀性。例如,可使用铜盐加速醋酸盐喷雾(CASS)试验、提供可导致涂层腐蚀、褪色、失泽及降解的普通腐蚀试验来评估耐蚀性。根据 ASTM 标准 B368 规定的名称为“用于铜盐加速醋酸盐喷雾(雾)试验(CASS Test)的标准试验方法(Standard Test Method for Copper-Accelerated Acetic Acid-Salt Spray(Fog)Testing(CASS Test))”的规范来进行 CASS 腐蚀试验。这一试验概述了在具体的标准条件下将经涂覆基底样本被放入腐蚀箱,然后暴露至腐蚀大气的步骤。暴露时间是可变的,并且一般由产品或被试验涂层的终端用户指定。在预定量的暴露时间之后,通过肉眼观察面板上的是否有失泽及 / 或褪色及 / 或腐蚀造成的表面外观改变的迹象。取决于测试所使用的涂层及基底,可能会发生这些效果中的任何情况或全部情况。例如,钢表面在暴露至腐蚀大气后可示出红锈。对许多有光泽的涂层进行测试以评估他们的失泽或褪色趋向。通常,由涂层的失泽及 / 或褪色及 / 或腐蚀造成的表面外观改变是不均匀的,有些部分变化而其他部分未变化。由此,暴露表面区域中仅有一小部分被认为是腐蚀的及 / 或失泽的及 / 或褪色的,并且这一区域上的小部分可以作为腐蚀的可量化测量。所述区域上的小部分越少,可以认为所述涂层或产品的耐蚀性及 / 或耐失泽性越强。

[0040] 可通过简单的通过 / 失败方法报告 CASS 腐蚀试验结果。这一方法中,确定了临界表面区域小部分以及规定的时间。若,在进行 CASS 试验经过规定时间之后,由失泽及 / 或褪色及 / 或腐蚀所造成的涂层的外观发生变化的表面区域小部分小于规定的临界值,则认为结果是通过的。若大于由失泽及 / 或褪色及 / 或腐蚀所造成的外观已经变化的表面区域的临界小部分,则认为结果是失败。

[0041] 如本文所使用的,“CASS 腐蚀寿命”系指直至有 1% 的暴露涂层表面区域发生由失泽及 / 或褪色及 / 或腐蚀所造成的本领域的普通技术人员可识别的外观可见变化的时间。一些情况下,本发明的经涂覆物品所具有的 CASS 腐蚀寿命超过 2 小时耐受、超过 5 小时耐受、或者超过 10 小时耐受。一些情况下,经涂覆的物品具有更长的 CASS 腐蚀寿命。例如,一些经涂覆物品所具有的 CASS 腐蚀寿命超过 50 小时、超过 75 小时、或者超过 96 小时。所示的实施例中,包括含 Ni、W 及氧之部分的 Ni-W-合金涂层的 CASS 腐蚀寿命超过 2 小时,并且通常比上述寿命长得多。不限于理论,将上述顶部(例如,金属氧化物)结合入所述涂层之中可加强经涂覆物品的耐腐蚀特性。

[0042] 本发明的一些实施例涉及对涂层进行电沉积的方法(例如电镀)。电沉积一般包括通过使得基底与电沉积浴接触并且使得电流经由电沉积浴而流经两个电极(即因两个

电极之间的电位差), 而将材料沉积(例如电镀)在基底上。例如, 本文所述的方法可包括提供阳极、阴极、与所述阳极和阴极相关(例如接触)的电沉积浴(亦称为电沉积流体)、连接至所述阳极和阴极的电源。一些情况下, 可驱动电源生成用于制造涂层的波形, 下文将详述。一些实施例中, 至少一个电极用作待涂覆的基底。

[0043] 可通过改变施加在电极之间的电压(例如, 电位控制或电压控制), 或者通过改变允许流动的电流或电流密度(例如, 电流或电流密度控制), 来调整电沉积。一些实施例中, 可使用直流(DC)电镀、脉冲电流电路、反向脉冲电流电镀、或它们的组合来形成(例如, 电沉积)涂层。也可在电沉积期间加入脉冲、振荡、及/或电压、电位、电流及/或电流密度的其他变化, 下文将详述。例如, 受控电压的脉冲可与受控电流或电流密度的脉冲交替。一般地, 在电沉积处理期间, 待涂覆的基底上存在电位, 并且所施加电压、电流或电流密度的变化会导致基底上该电位的变化。一些情况下, 电沉积处理包括使用含有一或多个段的波形, 其中各段包括一组具体的电沉积条件(例如, 电流密度、电流持续时间、电沉积浴温度等), 下文将详述。

[0044] 本发明的一些实施例涉及可对电沉积材料(例如, 金属、合金等)的颗粒尺寸进行控制的电沉积方法。一些实施例中, 选择具体的涂层(例如, 电镀)成分, 诸如合金沉积的成分, 可使得涂覆具有所需的颗粒尺寸。例如, 在Ni-W、Ni-P等电镀合金中, 结合入较大的W或P可制造相对较细小的纳米晶态颗粒尺寸, 或者, 在一些情况下, 制造非结晶结构。一些实施例中, 本文所述的电沉积方法(例如, 电沉积条件)可选择为制造具体的成分, 籍此控制沉积材料的颗粒尺寸。本发明的方法可采用名称为“使用负电流脉冲电沉积制造合金沉积物及控制其纳米结构的方法, 及具有所述沉积物的物品(Method for Producing Alloy Deposits and Controlling the Nanostructure Thereof using Negative Current Pulsing Electro-deposition, and Articles Incorporating Such Deposits)”的第2006/02722949号美国专利公开所描述之方法的某些方面, 通过全文引用的方式将此文献合并在此。电沉积方法的其他方面亦可包括第2006/0154084号美国专利公开以及名称为“定制纳米晶态或非结晶金属或合金的表面形貌的方法, 及由所述方法形成的物品(Methods for Tailoring the Surface Topography of a Nanocrystalline or Amorphous Metal or Alloy and Articles Formed by Such Methods)、申请于11/15/07的第11/985,569号美国专利申请, 通过全文引用的方式将所述文献合并在此。

[0045] 一些实施例中, 可使用直流(DC)电镀来电沉积涂层或其一部分。例如, 基底(例如, 电极)可定位为与电沉积浴接触(例如, 浸入), 所述电沉积浴含有一或多个要被沉积到所述基底上的物种(species)。连续、稳定的电流经过电沉积浴以在基底上制造涂层或其一部分。

[0046] 一些情况下, 电沉积方法包括驱动电源生成波形以电沉积涂层。所述波形可为任何形状, 包括方波、任意形状的非方波等。如下文所述, 在一些形成具有不同部分的涂层的方法中, 波形可具有用于形成不同部分的不同的段。然而, 应理解, 并非所有方法都使用具有不同段的波形。

[0047] 一些情况下, 可使用双极波形, 包括至少一个正向脉冲和至少一个反向脉冲, 即, “反向脉冲序列”。一些实施例中, 所述至少一个反向脉冲紧随所述至少一个正向脉冲。一些实施例中, 所述至少一个正向脉冲紧随所述至少一个反向脉冲。一些情况下, 双极波形包括

多个正向脉冲和反向脉冲。一些实施例可包括具有多个正向脉冲和反向脉冲的双极波形，各脉冲具有具体的电流密度和持续时间。一些情况下，使用反向脉冲序列可允许对所制造之涂层的成分及 / 或颗粒尺寸进行调整。

[0048] 一些实施例中，可这样施加反向脉冲序列，即，在正向电流脉冲的持续时间上积分 (integrated) 的正向 (例如，正) 电流密度与在反向电流段的持续时间上积分的反向 (例如，负) 电流密度的数量级类似。图 6 示出了反向脉冲序列的例子，其中部分 A 代表在反向电流脉冲持续时间上积分的反向电流密度，并且部分 B 代表在正向电流脉冲持续时间积分的正向电流密度。一些情况下，在正向脉冲持续时间上积分的平均正向电流密度 (例如，部分 B) 之和与在反向脉冲持续时间上积分的平均反向电流密度 (部分 A) 之和的比为 0.5 ~ 5、1 ~ 5，并且一些情况下，为 1 ~ 2。

[0049] 一组实施例中，至少一个正向脉冲的持续时间为约 1 ~ 约 100ms，平均正向电流密度为约 0.01 ~ 1A/cm²，并且至少一个反向脉冲的持续时间为约 1 ~ 约 100ms，平均反向电流密度为约 0.01 ~ 1A/cm²。

[0050] 一些实施例涉及使用反向脉冲序列以生成具有某些特性 (诸如耐蚀性) 的涂层成分。一组实施例中涉及使用 0.09A/cm² 正向电流密度的 12ms 第一脉冲，随后是 0.075A/cm² 反向电流密度的 8ms 第二脉冲，以制造本文所述的涂层。

[0051] 一些情况下，正向电流密度与正向电流持续时间的积为约 1.08Ams/cm²，而反向电流密度与反向电流持续时间的积为约 0.6A.ms/cm²。这两个数值为类似的数量级，并且正向值与反向值之比为 1.8。也可使用其他比率，包括约 0.5 ~ 5 范围内的比率。

[0052] 如前所述，一些实施例可包括具有一个以上段的波形，各段包括一组具体的电沉积条件。即，所述波形在不同的段有所不同。例如，波形可包括含有至少一个正向脉冲和至少一个反向脉冲 (例如，双极波形或反向脉冲序列) 的一个段，以及包括单个正向或反向脉冲的其他段。一些情况下，具有单个脉冲的段可设在具有反向脉冲序列的段之前。例如，图 7 示出了根据本发明的一个实施例的波形的例子，其包括 (i) 含有单个正向脉冲的第一段，及 (ii) 含有反向脉冲序列的第二段。一些情况下，第二段类似于图 6 所示的波形。应理解，所述波形还可具有第一和第二段之外的其他段。

[0053] 一些方法中，参考图 1，可使用所述波形的第一段形成涂层的第一部分 40，并且使用第二部分波形形成所述涂层的第二部分 50。第一及第二段的参数 (例如，脉冲类型，持续时间等) 可选择为使得在这些段期间形成的相应涂层部分具有所需的属性 (例如，成分，颗粒尺寸)。一些情况下，第二 (例如，上) 部分可包括镍、钨及氧，其中所述上部中镍的重量百分比为 1 ~ 20% 之间。使用本文所述波形的方法可使得能够在较快的时间量之内制造大范围的涂层，而无需改变电沉积浴的成分或温度。

[0054] 一些情况下，用以形成第二 (例如，顶层) 部分的第二段可为持续时间为几秒钟到几分钟的反向脉冲序列。一些情况下，第二段 (例如，反向脉冲序列) 施加至少 1 秒钟、至少 5 秒钟、至少 10 秒钟，或者，一些情况下，至少 20 秒钟，以制造具有所需表面和耐蚀特性的顶部。一些情况下，第二段 (例如，反向脉冲段) 施加的持续时间为至少一分钟，或以上。一些情况下，第二段 (例如，反向脉冲序列) 施加的时间小于 5 分钟、或小于 3 分钟，或小于 2 分钟，或小于 1 分钟。第二段的持续时间可短于第一段的持续时间。应理解，可改变第二段 (例如，反向脉冲段) 的持续时间以制造所需的涂层。

[0055] 一般地,第一段的持续时间不受限制。例如,第一段的持续时间为 1 分钟~ 10 小时,但应理解,也可使用其他的持续时间。

[0056] 一些情况下,本发明提供了制造具有特定微结构的涂层的方法。例如,通过多种电沉积技术,包括加入颗粒细化添加剂、沉积至少是纳米晶态形式的合金、使用脉冲电流、或使用反向脉冲电流,来制造含有纳米晶态部分的涂层。第 2006/02722949 号美国专利公开描述了调整涂层微结构的其他方法。

[0057] 如本文所述,本发明的一些实施例涉及使用电沉积浴。电沉积浴一般包括在施加电流时沉积到基底(例如,电极)的物种。例如,可在含有金属(例如,合金)之涂层的电沉积中,使用含有一或多种金属物种(例如,金属类、盐类、其他金属源)的电沉积浴。一些情况下,电化学浴包括镍类(例如,硫酸镍)和钨类(例如,钨酸钠),并且可用于形成例如镍-钨合金涂层中。

[0058] 一般地,电沉积浴包括水性流体载体(例如,水)。然而,应理解在本发明的背景下可使用其他的流体载体,包括但不限于熔盐、低温溶剂、乙醇浴等。本领域的普通技术人员应能够选择适用于电沉积浴的流体载体。一些情况下,电沉积浴可选择为具有约 7.0 ~ 9.0 的 pH。一些情况下,电沉积浴可选择为具有约 7.6 ~ 8.4 的 pH,或者,一些情况下为约 7.9 ~ 8.1。

[0059] 电沉积浴可包括其他添加剂,诸如润湿剂、增亮剂或匀涂剂等。本领域的普通技术人员应能够选择适用于具体应用的适当添加剂。一些情况下,电沉积浴包括柠檬酸盐离子作为添加剂。一些情况下,柠檬酸盐离子含量为约 35 ~ 150g/L、40 ~ 80g/L,或一些情况下为 60 ~ 66g/L。

[0060] 本发明的方法的优点在于可通过单独的电沉积步骤容易地制造具有多种成分的涂层(例如, Ni-W 合金涂层)。例如,可在单独的电沉积浴和单独的沉积步骤中,通过选择具有适当段的波形,制造含有分层成分、分级成分等的涂层。经涂层物品产物可具有增强的耐蚀性和表面特性。

[0061] 应理解,可使用其他技术来制造本文所述的涂层,包括气相处理、溅镀、物理气相沉积、化学气相沉积、热氧化、离子植入等。

[0062] 下列示例不应认为是限制,而应是本发明某些特征的阐述。

[0063] 示例

[0064] 示例 1

[0065] 下列示例中,通过水溶液中的电沉积制造涂覆有 Ni-W 合金的物品。待涂覆的物品浸入溶液中,并且施加电流以进行电沉积。表 1 示出了沉积所用溶液的组分,以及电沉积处理所使用的一些条件。使用氢氧化铵将溶液的 pH 值平衡为 8.0。以表 1 所示的特征施加反向脉冲电流。在此使用的反向脉冲方案类似于第 2006/02722949 号美国专利公开教导的方案。使用不锈钢的反电极,在黄铜基底的顶上制备若干涂层。

[0066] 表 1 试验一和二的沉积条件

[0067]

柠檬酸盐离子	63g/L
镍(来自硫酸镍)	6.5g/L

[0068]

钨 (来自钨酸钠)	32.5g/L
正向电流脉冲时间 (ms)	16
反向电流脉冲时间 (ms)	4
正电流密度 (A/cm^2)	0.1
负电流密度 (A/cm^2)	0.02
浴温度 ($^{\circ}C$)	60

[0069] 包括W-Ni合金涂层的第一经涂覆的物品,样本A,使用表1详细说明了反向脉冲方案制备。所述涂层沉积20分钟,并且所获得的厚度为约10~12微米,由x射线荧光(XRF)测量。XRF测量亦提供了这一涂层的成分,其为~40wt%的W,其余为Ni。在按照沉积条件下的涂覆是光亮且有光泽的。根据使用X射线衍射测量的线宽化测量,这一样本的颗粒尺寸为约 $10 \pm 5nm$;这一样本为纳米晶态。由此,使用第2006/02722949号美国专利公开中描述的现有方法制造本试验中在样本A上制备的涂层。

[0070] 在铜盐加速醋酸盐喷雾(CASS)室(见ASTM标准B368)中对样本A进行腐蚀试验。在CASS试验中不到2小时之后,这一涂层示出由腐蚀侵蚀造成的褪色。CASS腐蚀寿命远远不到1小时。4小时之后,腐蚀严重并且所述涂层不再光亮或有光泽。

[0071] 使用上述方法制备第二经涂覆样品,样本B,且厚度与上述样本A的厚度大致相等。这一示例中,使用与样本A相同的条件进行W-Ni合金沉积的第一阶段。在这一第一电镀阶段结束时,导入电流波形包括12ms正向电流以及之后的8ms反向电流的附加沉积阶段。在这一阶段中施加的电流密度为正向 $0.09A/cm^2$ 及反向 $0.075A/cm^2$ 。这一波形施加1分钟,并且产生电沉积涂层的第二部分(即,顶部)。在单独的处理步骤中(即,物种浸入两个连续进行的电沉积阶段所公用的相同电沉积浴中)进行这一两阶段处理。在两个阶段之间所施加的电流波形有变化,但此处仅执行单个电沉积处理步骤。

[0072] 根据XRF测量,样本B所制造涂层的厚度与成分(~40wt%的W,其余为Ni)与样本A的相当。按照沉积条件下的样本B的涂层是光亮且有光泽的,并且根据使用X射线衍射测量的线宽化测量,这一样本的颗粒尺寸为约 $10 \pm 5nm$;这一样本为纳米晶态。

[0073] 对样本B进行与样本A基本相同标准的铜盐加速醋酸盐喷雾试验。4小时之后,在涂层表面未观察到看得见的腐蚀。达成了多达96小时的改进腐蚀性能。CASS腐蚀寿命至少为4小时,并且可能长得多。有趣地是,当使用XRF或X射线衍射这类批量测量(bulk measurement)进行观察时,样本A和样本B的涂层的外观类似。即,样本A和样本B的涂层具有大约相同的厚度、成分、及颗粒尺寸。然而,样本A和样本B的腐蚀及表面特性有明显的不同。样本A的结果为使用前述的DC、脉冲电镀、甚至反向脉冲电路测量之类现有方法制造的Ni-W电沉积的典型。此类涂层在仅短的暴露时间之后易受CASS腐蚀的影响。与此相反,样本B示出较高的耐CASS腐蚀性,表示出含有顶部的涂层可为物品提供改进的耐腐蚀性。

[0074] 此外,样本 B 的制造无需钝化步骤之类的次要步骤,并且不需要含有 CrO_3 的溶液,其会使得 W-合金涂层残留微量的 Cr,或者在涂层中或涂层表面上残留铬氧化物。

[0075] 示例 2

[0076] 对示例 1 所制造样本的多种特性进行研究,以根据样本的腐蚀特性判断对涂层最外表面的属性和成分的影响。在暴露值腐蚀环境之前,使用俄歇电子能谱测量样本 A 和样本 B 这两种样本的成分。俄歇电子能谱的结果示出这两种涂覆的表面区域附近是不同的。

[0077] 样本 A 的表面成分包括 Ni (~ 62at%)、W (~ 22at%) 和 O (~ 16at%)。当分析中排除氧时,金属的比率为约 75at% 的 Ni :25at% 的 W,或者以重量百分比表示为 49wt% 的 Ni :51wt% 的 W。这一成分合理地接近由 XRF 结果提供的批量测量,只有因表面存在氧而可能导致的稍许差别。样本 B 具有极其不同的表面成分,包括 Ni (~ 86at%)、W (~ 4at%) 和 O (~ 10at%)。当分析中排除氧时,金属的比率为约 96 : 4(Ni : W) 的原子比,或者约 88 : 12(Ni : W) 的重量比。通过任何这些俄歇测量,样本 B 的涂层的顶部不同于样本 A 的涂层的顶部。

[0078] 由此,用于获得样本 B 的具体过程产出了不同于样本 A 表面化学性的经涂覆物品。明显地,样本 B 所产生之涂层的顶部(例如,氧化物层、多种氧化物的组合、或含氧相)与样本 A 产生的顶部的成分不同。样本 A 的氧化物层整体上大致为原子成分 $\text{Ni}_{62}\text{W}_{22}\text{O}_{16}$,样本 B 的氧化物层为 $\text{Ni}_{86}\text{W}_4\text{O}_{10}$ 。测量无法明确氧化物层是否包括单个的复合氧化物相、或者多个不同金属氧化物及 / 或相的组合物或组合、或者带有溶解氧的合金相。

[0079] 在样本 B 中获得的不同表面化学性是造成测量得到的改进表面特性的原因,包括改进的腐蚀和失泽保护。由此,一些情况下,包括 W 含量少于约 20at%、镍及氧之氧化物层的涂层相对于由现有方法制作的高 W 含量氧化物,可提供改进的耐蚀性以及其它理想的表面特性。

[0080] 根据标准 CIE Lab 色尺 (standard CIE Lab Color Scale),样本 A 的颜色测量表示为 :L = 82.5 ;a = 0.28 ;b = 3.16,而样本 B 的颜色测量表示为 :L = 83.4 ;a = 0.41 ;且 b = 5.26。这进一步显现了两个样本之间的不同表面相及 / 或特性。

[0081] 作为对照试验,样本 A 和样本 B 制造的涂层亦与不含有 W 的涂层进行比较,其由其他业界公知的其它 Ni-电镀方法制造。将 Ni 涂层(例如,不含 W 的涂层)涂在与样本 A 和 B 相同的基底上,并且所述 Ni 涂层的厚度 (~ 10-12 微米)与样本 A 和 B 相当,但是具有例如通过一般的光亮镍电镀溶液或者氨基磺酸镍浴制造的名义上的纯 Ni 涂层。在所述 Ni 涂层上进行 CASS 腐蚀试验,并且在所有情况下,Ni 涂层的表面特性及腐蚀特性都没有样本 A 和 B 中的 Ni-W 涂层的表面特性和腐蚀特性理想。由此,在涂层中至少存在一些 W 对于增强的特性和改进的腐蚀保护是有利的。

[0082] 不限于理论,存在 W 可能形成理想的包含镍和钨的复合氧化物或者含氧相,或者包括一种或者这两种金属种类的几个不同氧化物相的组合物。例如,样本 B 包括氧化物中约 4at% 的 W。一些情况下,将至少 1at% W 加入涂层可达成所需的效果。此外,在一些情况下,产生包括含氧化物部分的涂层是理想的,其中所述氧化物包括约 1 ~ 20at% W,以及镍和氧。此类涂层示出了改进的表面特性、耐腐蚀性、及阻碍失泽或褪色的特性。所述涂层还可包括 W-合金的区域,其中所述区域可至少为或不为纳米晶态。一些情况下,这些涂层可基本不含铬或者铬氧化物,并且可在电镀之后不需要其他的处理步骤来制造。

[0083] 示例 3

[0084] 制造了多种附加的涂层样本,并且研究它们的特性。例如,分别使用示例 1 用以制造样本 A 和 B 所述的方法制造样本 C 和样本 D,不同之处在于,还在电镀浴以小于 1g/L 的量加入有机添加剂(例如,匀涂剂、润湿剂、增亮剂)。本领域的普通技术人员应认识到,匀涂剂、增亮剂、柔软剂、润湿剂等可以以这么小的量在电沉积浴中常用,并且在不同的浴中可存在这些添加剂的许多组合。这一示例中,存在小浓度的有机添加剂不会改变上述样本 A 和样本 B 的主要结果。样本 C 在仅在几个小时之后就示出了 CASS 腐蚀,并且在 4 小时之后就有非常大量的腐蚀。然而,样本 D 具有耐腐蚀顶部,并且具有至少 4 小时的 CASS 腐蚀寿命。

[0085] 示例 4

[0086] 在下列示例中,使用现有的 DC 电镀方法来制造 Ni-W 涂层。分别使用示例 1 用以制造样本 A 和 B 所述的方法制造样本 E 和样本 F,不同之处在于,包括首先以 $0.09\text{A}/\text{cm}^2$ 恒定施加的电流密度的直流 (DC) 条件沉积的层。样本 E 和样本 F 都包括厚度约为 20 微米的 Ni-W 涂层。在使用 DC 电镀形成 Ni-W 涂层 0 之后,从浴中取出样本 E。与此相反,在使用 DC 电镀形成 Ni-W 涂层之后,使用相同的 DC 电流以及样本 B 中使用的过程(例如,以 $0.09\text{A}/\text{cm}^2$ 正向电流密度进行 12ms 的电镀,随后以 $0.075\text{A}/\text{cm}^2$ 反向电流密度进行 8ms 的电镀,进行一分钟的正向 / 反向序列)来形成附加的顶部。

[0087] 样本 E 和样本 F 各自示出了与样本 A 和 B 相同的特征。图 2 示出了经过 14 小时标准 CASS 腐蚀测试之后,使用 (a) 标准 DC 电镀处理(例如,样本 E);及 (b) 双步骤反向脉冲电沉积处理(例如,样本 F) 涂覆 Ni-W 合金的面板样本的照片副本。其中,使用现有 DC 电镀的样本 E 仅在 14 小时之内就腐蚀为基本完全褪色(图 2A),处于 CASS 环境的样本 F 基本没有褪色且在相同的暴露下没有明显的腐蚀和失泽。其他的试验表明使用与样本 F 相同的条件制造的样本能够经受 CASS 腐蚀条件 88 小时而基本未腐蚀。由此,这一样本的 CASS 腐蚀寿命至少为 88 小时。

[0088] 在进行腐蚀试验之前,还使用 X 射线光电子能谱 (XPS) 对样本 E 和 F 进行分析以评价其表面化学性和表面上的氧化物。样本 E 的 XPS 分析表明该表面包括镍、钨和氧,即,含有镍和钨的氧化物层(或含氧相)。此外,也可以进行金属含量的定量测量,其表明样本 E 的表面的 Ni : W 重量比为约 49wt% : 51wt%,其与由俄歇能谱测量的样本 A 的该比率 (49 : 51) 相当。样本 A 和样本 E 都使用现有的方法制备。样本 F 的 XPS 分析亦揭示了含有 Ni 和 W 的含氧表面层,但该表面的金属比率不同,即 Ni : W 的比率为 81wt% : 19wt%。这一比率与由俄歇能谱测量的样本 B 的比率 (88 : 12) 相当。样本 B 和样本 F 最后都采用使用反向脉冲方案的电镀阶段以设置顶部。

[0089] 由此,样本 E 和 F 的 XPS 测量证实了使用俄歇能谱对样本 A 和 B 的发现,确认了样本 B 和 F 中制造的顶部具有含钨量小于样本 A 和 E 的不同表面成分。与样本 A 和 E 相比,样本 B 和 F 所具有的实质性 CASS 腐蚀特性改进表明一或多个表面相的属性可影响腐蚀表现和其他表面特性。

[0090] 样本 E 和 F 的 XPS 分析亦明确表明涂层中存在氧以及存在金属 - 氧键。图 3 示出了 (a) 样本 E 和 (b) 样本 F 的镍 XPS 谱。如图 3 所示,样本 E (图 3A) 和样本 F (图 3B) 中标本的镍 XPS 谱类似,有两个主要的峰值从金属态镍的键合升起。还具有次要的、较小的峰

值,有两个是与金属镍相关的。位于约 856eV 结合能处的第三峰值与含有镍的金属氧化物相关。图 4 示出了 (a) 样本 E 和 (b) 样本 F 的钨 XPS 谱。这两个能谱中,两个较大的峰值与金属钨键合相关,并且较小的峰值与含钨氧化物相关。相对于样本 F,样本 E 示出了更明显的氧化物峰值。这些图表中左侧的峰值代表更大的结合能,即,更紧密结合的原子形态。图 4 的数据暗示了,平均来说,样本 F 中的原子比样本 E 中更紧密地结合。图 5 示出了 (a) 样本 E 和 (b) 样本 F 的氧 XPS 谱。这两个能谱之间有非常明显的区别,图 5A 示出了主要峰值的右侧具有肩状部,而图 5B 未示出这一肩状部。这些图表中左侧的峰值代表更大的结合能,即,更紧密结合的原子形态。图 5 的数据暗示了,平均来说,样本 F 中的原子比样本 E 中更紧密地结合。

[0091] 由此,XPS 研究表明样本 E 和 F 的表面层有差别,并且这两个样本顶部的氧化物或含氧相确实不同。这与由 XPS 和俄歇能谱测量的成分测量相关,并且与腐蚀观察相关。附加的试验已针对多种基底以及条件的其他变化验证了这些结果。业已对其他腐蚀媒介进行研究,包括不含铜的醋酸盐喷雾(根据 ASTM G-85)、及中性盐喷雾(NSS,根据 ASTM B-117)。业已对黄铜和钢,多种不同几何形状的基底作试验。业已在多种腐蚀介质中做了浸入腐蚀试验。各个情况下,具有特征顶部的标本,或者使用公知可产出特征顶部所制造的样本,示出了比使用现有技术制造的涂层具有改进的耐腐蚀性。

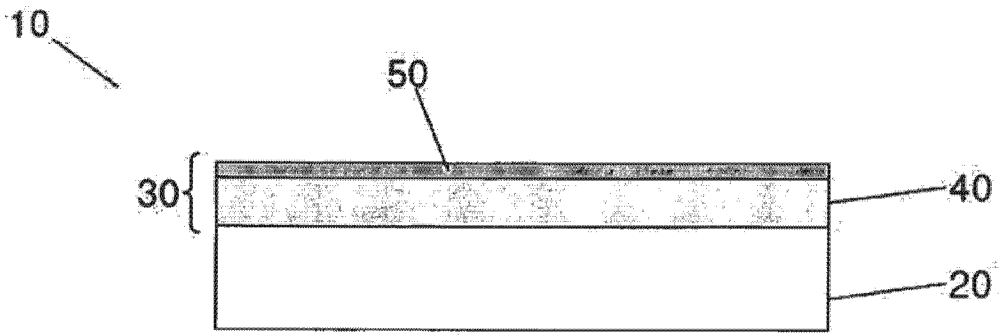


图 1

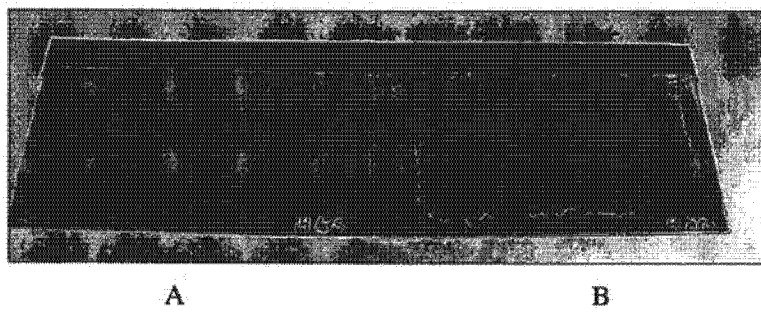


图 2

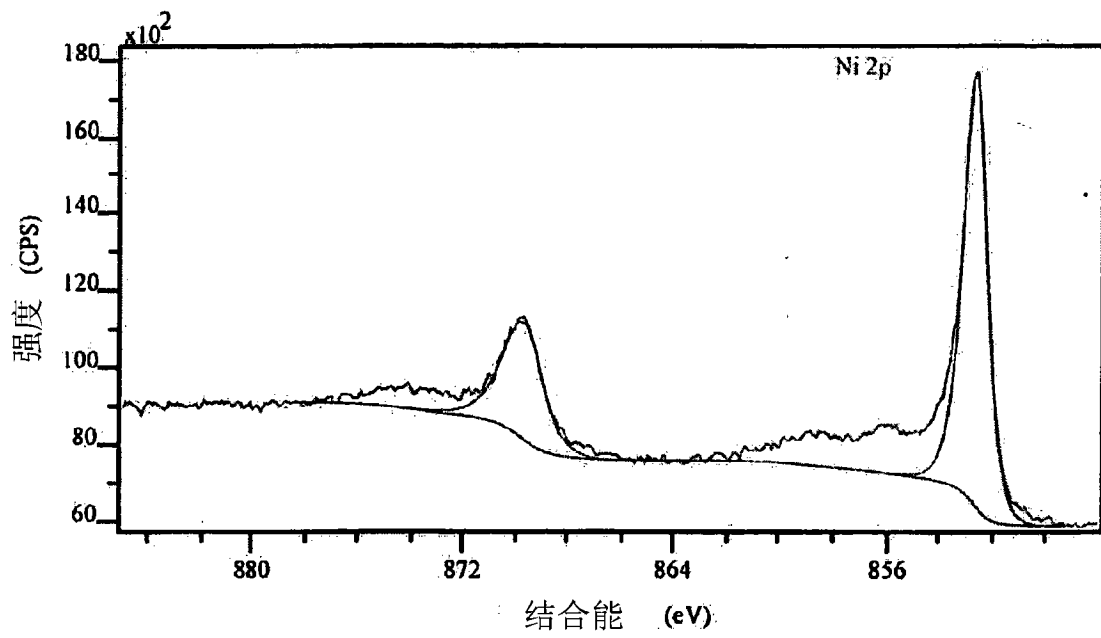


图 3A

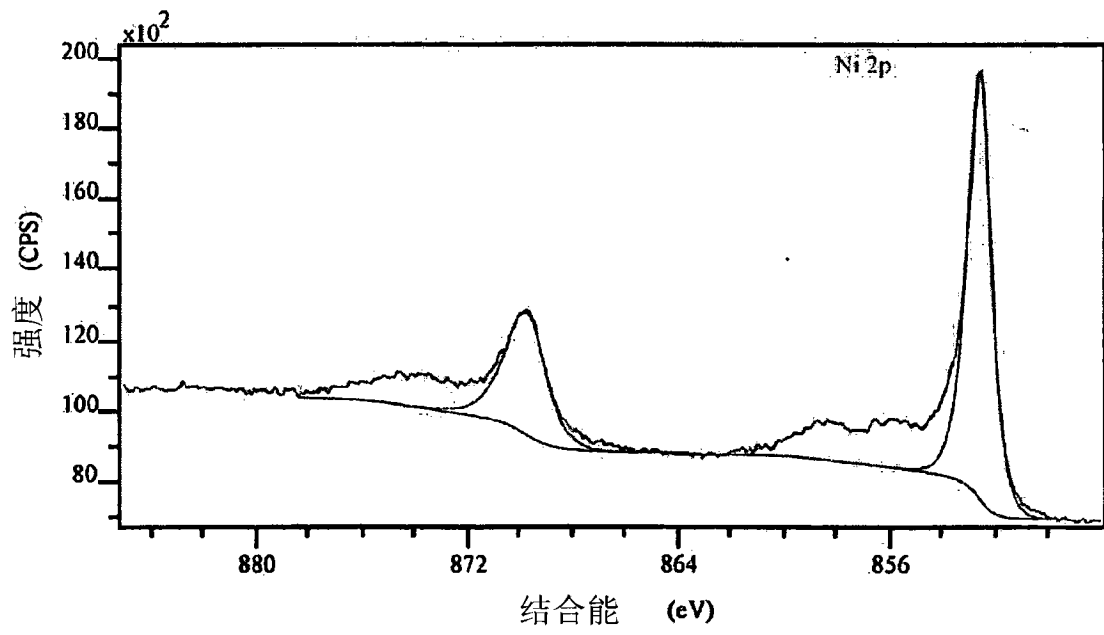


图 3B

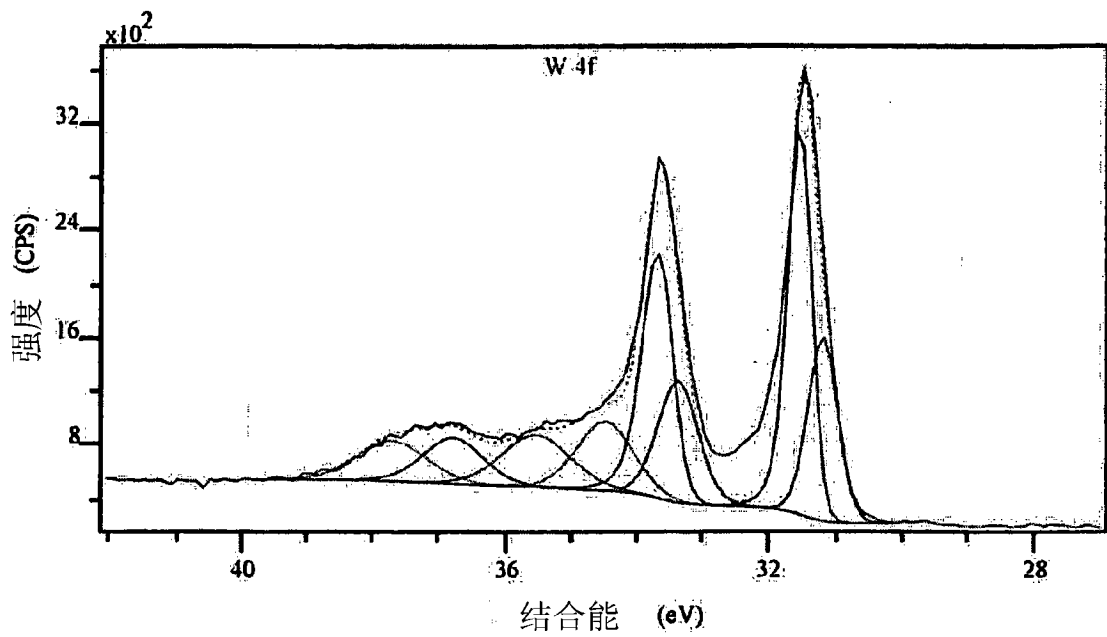


图 4A

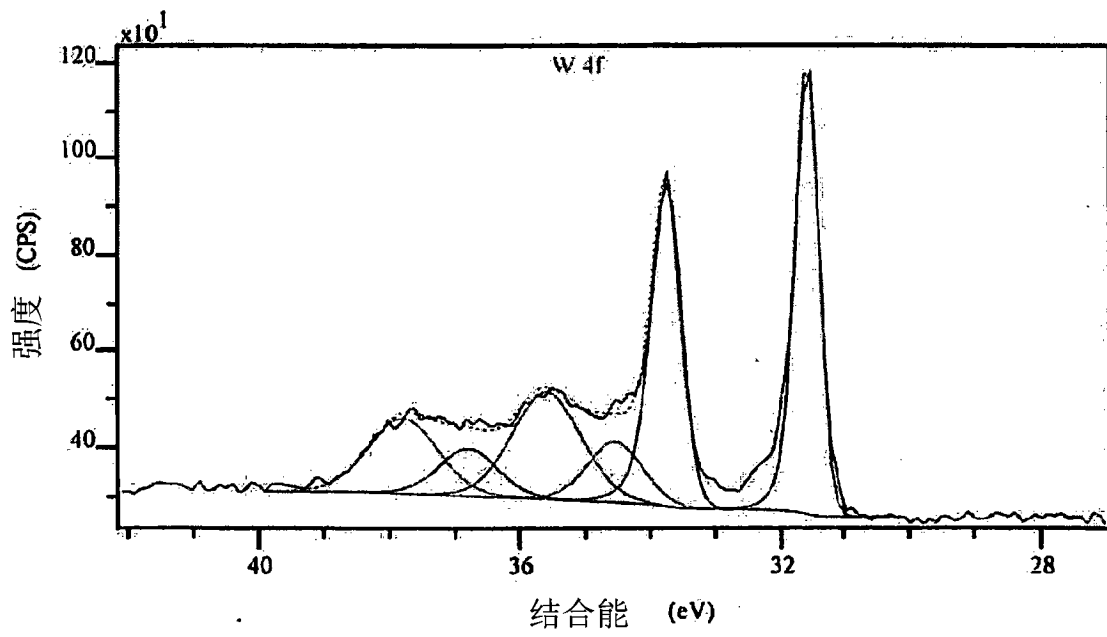


图 4B

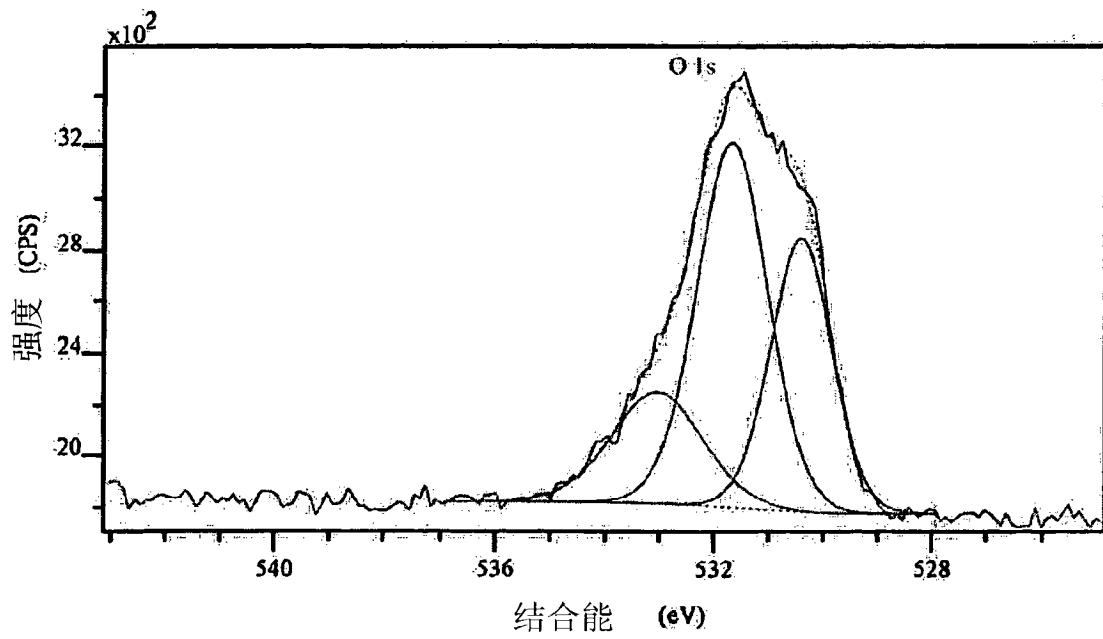


图 5A

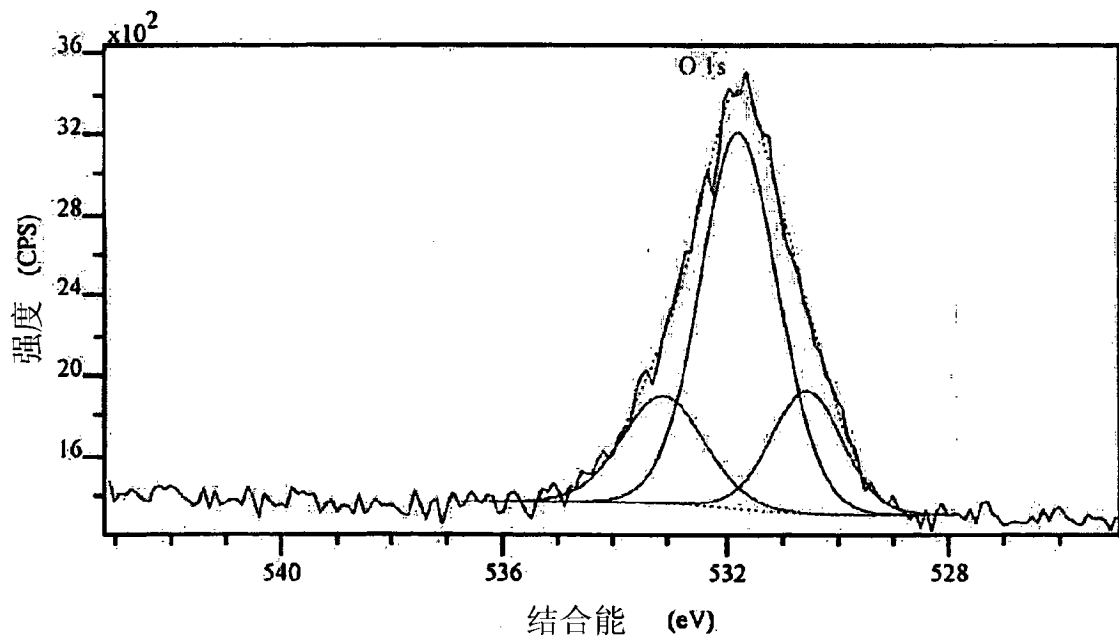


图 5B

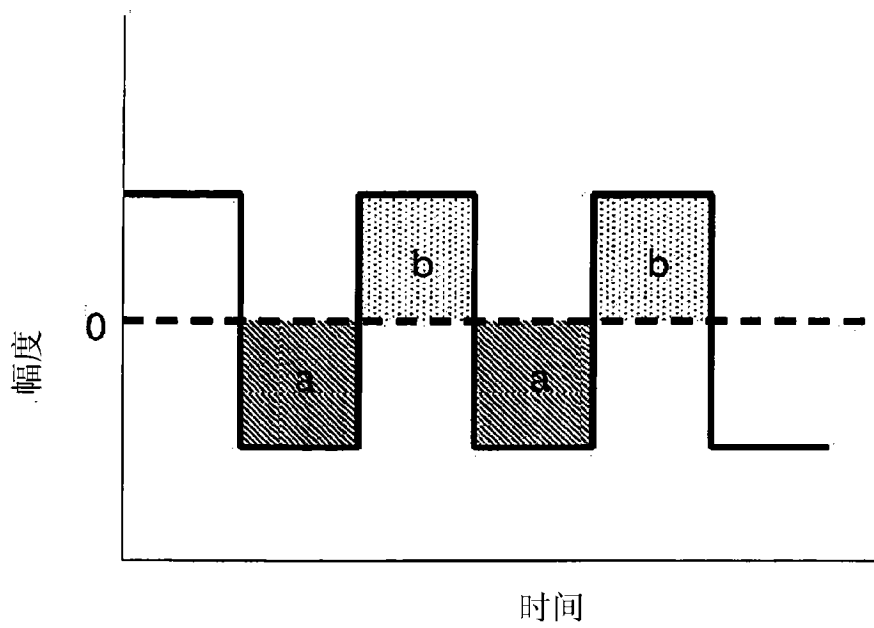


图 6

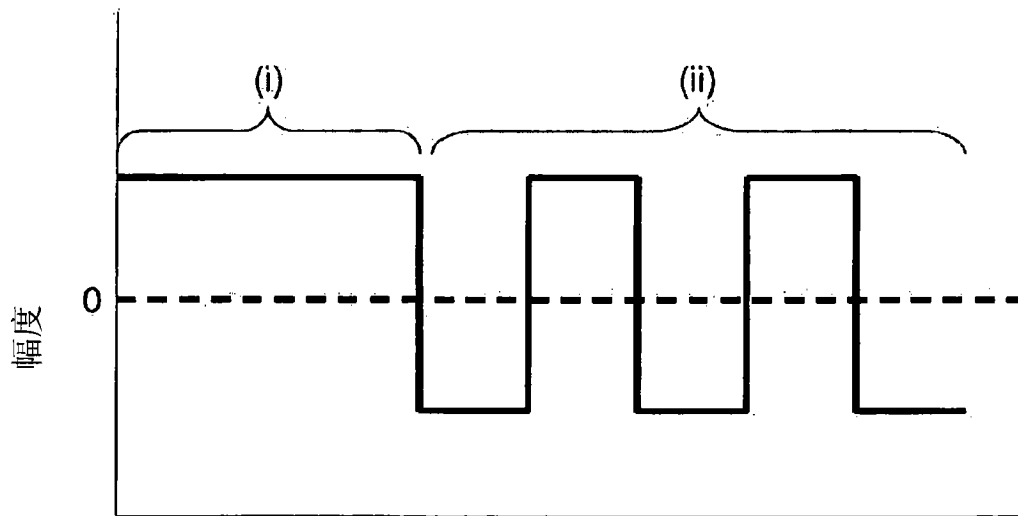


图 7