



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103261479 B

(45) 授权公告日 2015. 12. 02

(21) 申请号 201180043760. 5

(22) 申请日 2011. 07. 22

(30) 优先权数据

61/366, 924 2010. 07. 22 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 03. 12

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/045128 2011. 07. 22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/012789 EN 2012. 01. 26

(73) 专利权人 莫杜美拓有限公司

地址 美国华盛顿州

(72) 发明人 理查德·考德威尔 杰西·安格

(74) 专利代理机构 北京商专永信知识产权代理

事务所(普通合伙) 11400

代理人 郭玥 葛强

(51) Int. Cl.

C23C 18/48(2006. 01)

(56) 对比文件

US 2009/0130479 A1, 2009. 05. 21, 说明书第30-99、120段.

US 2004/0067314 A1, 2004. 04. 08, 说明书第7-15段.

审查员 张占江

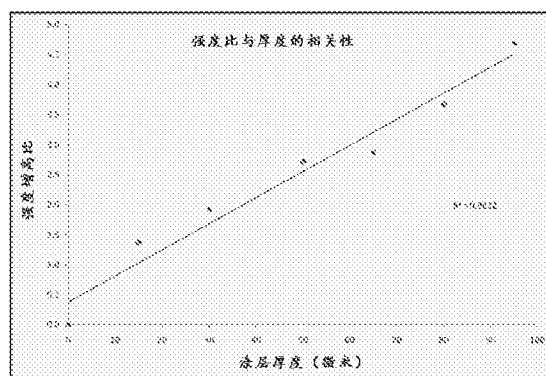
权利要求书2页 说明书9页 附图5页

(54) 发明名称

纳米层压黄铜合金的材料及其电化学沉积方法

(57) 摘要

本文中描述了制备具有可取并且有用的性质的纳米层压黄铜涂层和组件的方法。本文还描述了纳米层压黄铜组件以及涂覆有具有可取且有用性质的纳米层压黄铜涂层的塑料和聚合物基材。



1. 制备纳米层压的黄铜制品或包含纳米层压黄铜涂层的制品的方法,所述方法包括:

(a) 提供芯棒或塑料或聚合物基材;

(b) 使所述芯棒的至少一部分或所述塑料或聚合物基材的至少一部分与电解质接触,所述电解质包含锌和铜的金属离子,任选地还包含其他金属离子,其中所述电解质与阳极接触;以及

(c) 施加电流通过所述芯棒或所述塑料或聚合物基材和所述阳极,并且随着时间改变电流振幅、电流频率、平均电流、交流电的补偿(offset)、正电流与负电流之比、以及以上的组合、电解质温度、电解质添加剂浓度或电解质搅动中的一项或多项,从而产生具有期望厚度和电沉积物种的周期性层和/或电沉积物种微观结构的周期性层的纳米层压黄铜涂层;

其中所述周期性层各具有从 2nm 至 2,000nm 的厚度;和

其中,当所述制品包含有在所述塑料或聚合物基材上的纳米层压黄铜涂层时,所述包含纳米层压黄铜涂层的制品具有的最大拉伸强度、挠曲模量、弹性模量和/或刚度比与其上已电沉积厚度等于期望厚度的成分均匀的黄铜涂层的所述塑料或聚合物基材的最大拉伸强度、挠曲模量、弹性模量和/或刚度比相比更大,且其中所述成分均匀的黄铜涂层具有与所述纳米层压黄铜涂层相同的组成;或

其中,当提供所述芯棒时,所述方法进一步包括从所述芯棒分离所述纳米层压的黄铜制品或纳米层压的黄铜组件以释放所述纳米层压的黄铜制品或纳米层压的黄铜组件,并且其中所述纳米层压的黄铜制品或制品的所述纳米层压的黄铜组件,与用具有与所述纳米层压黄铜涂层相同组成的成分均匀的黄铜合金制得的相同制品或组件相比,具有增高的最大拉伸强度、弹性模量和/或挠曲模量。

2. 权利要求 1 所述的方法,所述方法在步骤(c)后还包括:

(d) 任选地选择性地蚀刻所述纳米层压黄铜涂层直至达到所述纳米层压黄铜涂层的第二期望厚度和光洁度。

3. 权利要求 1 或 2 所述的方法,其中所述塑料或聚合物基材包含 ABS、ABS/聚酰胺混合物、ABS/聚碳酸酯混合物、聚酰胺、聚乙烯亚胺、聚醚酮、聚醚醚酮、聚芳基醚酮、环氧树脂、环氧树脂混合物、聚乙烯或聚碳酸酯中的一种或多种。

4. 权利要求 1 或 2 所述的方法,其中所述塑料或聚合物基材包含玻璃或矿物质填料,或者其中所述塑料或聚合物基材被碳纤维和/或玻璃纤维增强。

5. 权利要求 1 或 2 所述的方法,其中所述涂层包含大于 50 层周期性层。

6. 权利要求 1 所述的方法,其中所述周期性层各具有从 5nm 至 200nm 的厚度。

7. 权利要求 1 或 2 所述的方法,其中所述塑料为传导性塑料。

8. 通过权利要求 1-7 中的任一项所述的方法制备的制品。

9. 一种制品,其包含具有期望厚度的纳米层压黄铜组件或纳米层压黄铜涂层,以及:

(a) 电沉积物种的周期性层,其中每层具有 2nm 至 2000nm 的厚度;和/或

(b) 电沉积物种微观结构的周期性层;

其中所述周期性层任选地包含其他金属或准金属;和

其中所述纳米层压黄铜组件或所述纳米层压黄铜涂层包含大于 50 层周期性层。

10. 权利要求 9 的制品,其中当所述制品是纳米层压黄铜组件时,所述制品还包含可与所述组件分离的芯棒;或者其中当所述制品是纳米层压黄铜涂层时,所述涂层存在于塑料

或聚合物基材的至少一部分表面上。

11. 权利要求 10 的制品,其中在塑料或聚合物基材上的所述纳米层压黄铜涂层具有的最大拉伸强度、挠曲模量、弹性模量和 / 或刚度比与其上已电沉积均匀黄铜涂层的所述塑料或聚合物基材的最大拉伸强度、挠曲模量、弹性模量和 / 或刚度比相比更大,所述均匀黄铜涂层的厚度等于期望厚度,并且具有与所述纳米层压黄铜涂层相同的组成。

12. 权利要求 10 或 11 所述的制品,其中所述塑料或聚合物基材包含 ABS、ABS/ 聚酰胺混合物、ABS/ 聚碳酸酯混合物、聚酰胺、聚乙烯亚胺、聚醚酮、聚醚醚酮、聚芳基醚酮、环氧树脂、环氧树脂混合物、聚乙烯或聚碳酸酯中的一种或多种 ;和

其中所述塑料或聚合物基材任选地包含玻璃或矿物质填料,或者任选地被碳纤维和 / 或玻璃纤维增强。

13. 权利要求 9-11 中的任一项的制品,其包含最外层,所述最外层包含与所述周期性层中的任一种相比更贵重的金属或合金。

14. 权利要求 9 的制品,其中所述纳米层压黄铜组件呈现出的最大拉伸强度与由均匀黄铜合金形成的黄铜组件相比超出至少 10%、20% 或 30%,所述均匀黄铜合金的组成与所述纳米层压黄铜涂层相同。

15. 权利要求 10 或 11 所述的制品,其中当所述纳米层压黄铜涂层具有 5% 的横截面积时,存在于所述塑料或聚合物基材上的所述纳米层压黄铜涂层,相对于没有所述涂层的所述塑料或聚合物基材,挠曲模量增高约 3 倍。

16. 权利要求 9-11 中的任一项所述的制品,其中所述纳米层压黄铜组件或所述纳米层压黄铜涂层的弹性模量为 60 至 100、或 100 至 140、或 140 至 200、或 200 至 300GPa。

17. 权利要求 10 或 11 所述的制品,其中相对于没有所述涂层的所述塑料或聚合物基材,在所述塑料或聚合物基材上的所述纳米层压黄铜涂层,当所述纳米层压黄铜涂层具有约 10% 的横截面积时,呈现的刚度增高大于约 2.8 倍,或者当所述涂层具有约 15% 的横截面积时,呈现的刚度增高大于 4 倍,或者当所述涂层具有约 20% 的横截面积时,呈现的刚度增高大于 7 倍。

18. 权利要求 10 所述的制品,其中所述塑料为传导性塑料。

19. 权利要求 9-11 中任一项所述的制品,其中所述纳米层压黄铜组件或所述纳米层压黄铜涂层的弹性模量大于 60GPa。

纳米层压黄铜合金的材料及其电化学沉积方法

技术领域

[0001] 本公开概括地涉及电沉积方法,包括适用于制造由黄铜合金制得的呈现出高刚度和拉伸强度的涂层和包层的电沉积方法。

发明内容

[0002] 本公开的实施方式提供一种用于形成制品或涂层或包层的电沉积方法,所述制品或涂层或包层无毒性,或者与用诸如镍、铬及其合金之类的毒性材料形成的涂层或包层相比毒性较小。

[0003] 本公开的其他实施方式提供一种形成高刚度及高弹性模量的沉积成层的黄铜合金的电沉积方法。

[0004] 本公开的其他实施方式提供在塑料或聚合物基材上的纳米层压黄铜涂层,该涂层所具有的最大拉伸强度、挠曲模量、弹性模量和 / 或刚度比大于其上已电沉积与所述纳米层压黄铜涂层的厚度和组成基本上相同的均匀黄铜涂层的所述传导性塑料或聚合物基材的最大拉伸强度、挠曲模量、弹性模量和 / 或刚度比。其他实施方式描述用于制备那些涂层的方法。

[0005] 其他实施方式提供一种可用于在塑料或聚合物基材上以约 100 微米厚度沉积纳米层压的黄铜合金涂层的电沉积方法。所述涂层可用于增强塑料或聚合物基材。

[0006] 其他实施方式提供利用电沉积成层方法形成的黄铜合金层(涂层)。当该成层的黄铜合金在芯棒上形成并可从该芯棒分离时,该成层的黄铜合金或涂层可以是独立于该芯棒的制品或制品的组件。

[0007] 其他实施方式提供制品(例如部件),其具有由电沉积成层的黄铜合金制得的涂层或包层,包括沉积在塑料或聚合物基材上的涂层或包层。

[0008] 其他实施方式提供涂层或包层,其提供在下层基材或物体与外部环境或人员之间的保护屏障,用来保护该人员或环境免受由该基材或物体造成的潜在损害或其毒性。

[0009] 其他实施方式提供涂层或包层,其提供在下层基材或物体与外部环境或人员之间的保护屏障,用来保护该基材或物体免受该外部环境的损害、毒性,免于耗损和破裂或滥用。

[0010] 本公开的又一实施方式提供可在或接近环境温度下实施的电沉积方法。所述电沉积方法制备制品,该制品包括纳米层压的黄铜组件和 / 或具有纳米层压黄铜涂层的基材,并且与用与所述纳米层压黄铜组件或涂层具有相同组成的均匀黄铜合金制得的相同组件或有涂层的基材相比,具有增高的最大拉伸强度、弹性模量和 / 或挠曲模量。

附图说明

[0011] 图 1 显示与无涂层的塑料基材相比,对于在塑料基材上的纳米层压黄铜涂层,强度比相对于其厚度的相关性。

[0012] 图 2, 图片 A, 显示相对于无涂层的 ABS 样品对具有纳米层压黄铜涂层的 1/8 英寸

和 1/16 英寸厚度的 ABS (丙烯腈丁二烯苯乙烯) 样品观察到的挠曲模量增高的柱状图。图片 B 显示挠曲模量相对于金属占被纳米层压黄铜涂层所占样品横截面积部分的百分比的散点图。

[0013] 图 3, 图片 A, 显示对涂有 100 微米厚度的纳米层压黄铜涂层的厚 1/8、1/16 和 1/20 英寸的 ABS 样品观察到的弹性模量增长的柱状图。所显示的增长是相对于无涂层的 ABS 样品。图 3 的图片 B 显示有涂层的 ABS 样品 (相对于无涂层的 ABS 样品) 的弹性模量增长作为涂布于该 ABS 样品的纳米层压黄铜涂层占该有涂层的 ABS 样品的横截面积的分数的函数。图 3, 图片 C, 显示指明了聚合物基材和纳米层压涂层的位置的横截面 (在此情况中所显示的是长方形基材), 由此可计算涂层占总横截面积的分数的 (不按实际比例)。

[0014] 图 4 显示相对于无涂层的 ABS 样品, 具有纳米层压黄铜涂层的 ABS 样品的刚度比增长的柱状图。显示了纳米层压黄铜涂层占样品横截面积的 10%、15% 或 20% 的样品的刚度比增长。

具体实施方式

[0015] 电沉积提供一种方法, 用于形成可增强或保护在其之下的基材或基础组件的薄涂层或包层, 并用于形成具有涂层或包层的部件或组件。已发现电沉积的黄铜涂层或包层提供了令人满意的增强和保护性质, 而且那些性质在电沉积形成具有电沉积的物种或电沉积物种微观结构呈周期性变化的纳米级多层的分层结构时进一步提高。电沉积还提供了用于形成 (例如电成型) 一种制品的方法, 该制品包括在例如芯棒上形成并可从该芯棒拆除的组件或电成型组件。

[0016] 作为一种方法, 用电沉积来形成具有多层层压或多层层压的“纳米层” (即纳米层压) 的制品 / 组件和 / 或涂层提供了多种优点。纳米层压方法通过提供组成不同的纳米级交替层来提高该基础材料 (bulk material) 的总体材料性质, 从而显著提高该材料的性质。可通过控制在各分层内的晶粒尺寸以及通过在组成不相似的界面之间加入 (pinning) 纳米层来加强该材料。所产生的裂纹或缺陷被迫穿过数百或数千界面传送, 由此通过阻碍位错运动使该材料变硬和变强韧。

[0017] 在电沉积方法的一个实施方式中, 电沉积方法包括 (a) 将待涂布的芯棒或基材的至少一部分置于包含锌和铜及所期望的其他金属的金属离子的第一电解质中, (b) 施加电流, 并且随着时间改变电流的振幅、电解质温度、电解质添加剂浓度或者电解质的搅拌中的一项或多项以产生电沉积物种的周期性层或者电沉积物种微观结构的周期性层, (c) 在这样的条件下扩展纳米层压 (多层) 涂层, 和 (d) 任选地选择性地蚀刻该纳米层压涂层直至达到纳米层压涂层的期望厚度和饰面。所述方法还可进一步包括 (e) 从浴中取出芯棒或基材并且清洗。

[0018] 电沉积可在已有传导性的塑料或聚合物基材上进行。在一个实施方式中, 通过无电金属沉积赋予塑料或聚合物基材传导性。因此, 例如, 无电镀铜可被施用于塑料 (例如聚酰胺塑料基材) 以赋予该聚酰胺基材传导性来用于后续电沉积方法。在一个实施方式中, 无电镀铜可以以 2-3 微米的层施用于聚合物框架上。在其他实施方式中, 可通过无电镀方法施用任何适合的金属, 包括但不限于无电敷镀镍 (参见例如美国专利 6, 800, 121)、铂、银、锌或锡以赋予非传导性基材 (例如塑料或聚合物基材) 传导性。

[0019] 在其他实施方式中,可通过将传导性材料(例如石墨)掺入塑料或聚合物组合物(参见例如US4,592,808,关于石墨增强的环氧树脂复合材料)来使由非传导性塑料或聚合物形成的基材具有传导性。

[0020] 在必要或期望时,基材特别是塑料基材可被粗糙化以增大粘附性和/或抗剥离性。可通过任何相关的方法,包括通过砂磨或喷砂磨擦表面来实现粗糙化。或者,可用多种酸或碱蚀刻表面,特别是塑料表面。此外,可采用臭氧蚀刻法(参见例如US4,422,907)或者气相磺化法。

[0021] 在一个实施方式中,电沉积在塑料或聚合物基材上实施,所述塑料或聚合物基材可包含以下材料中的一种或多种:ABS、ABS/聚酰胺混合物、ABS/聚碳酸酯混合物、聚酰胺、聚乙烯亚胺(polyethyleneimine)、聚醚酮、聚醚醚酮、聚芳基醚酮、环氧树脂、环氧树脂混合物、聚乙烯、聚碳酸酯或以上的混合物。在一个实施方式中,所述方法包括将锌铜合金(黄铜合金)层电沉积在塑料基材上。该方法包括首先提供包含铜盐和锌盐的基本电解质。该电解质可以是含有氰化物的电化学沉积浴。接着,提供在其上可电沉积锌、铜及其合金的传导性聚合物基材,并且将该基材的至少一部分浸入该电解质中。然后使变化的电流通过该基材的被浸入部分。将电流控制在有效电沉积具有特定浓度的锌和铜的一种合金的第一电流与有效电沉积锌和铜的另一种合金的另一电流之间。可重复此变化的电流,或者可施加有效电沉积锌和铜的其他合金的另外的电流。变化的电流由此在基材或芯棒的浸渍表面上产生具有不同相邻层黄铜合金的多层合金。为了改进表面光洁度以及改变在表面的相对合金组成,可施加可包括反向脉冲的最后加工波形(finishing waveform)。

[0022] 在另一个实施方式中,可将电流控制在有效电沉积具有特定浓度的锌和铜和特定粗糙度的合金的第一序列电脉冲与有效电沉积具有特定粗糙度的另一锌铜合金的另一系列电脉冲之间。可重复这些不同的脉冲序列以产生总厚度大于5微米的电沉积物。任一不同序列电脉冲可包括反向脉冲用以降低表面粗糙度,再活化电沉积物的表面,或者允许沉积厚度大于5微米的黄铜层并且具有基本光滑的表面。

[0023] 在另一个实施方式中,电沉积多层黄铜作为制品或制品的组件(例如形成在芯棒上)或者涂层的方法包括:(a)提供经处理的具有传导性的芯棒或塑料或聚合物基材;(b)使所述芯棒或所述传导性塑料或聚合物基材的至少一部分与包含锌和铜的金属离子及任选的其他金属离子的电解质接触,其中所述传导性介质与阳极接触;和(c)施加电流通过芯棒或塑料或聚合物基材和阳极,并且随着时间改变:电流振幅、电解质温度、电解质添加剂浓度或电解质搅拌中的一项或多项以在芯棒上或作为涂层在塑料或聚合物基材上产生具有期望厚度和电沉积物种的周期性层和/或电沉积物种微观结构的周期性层的纳米层压黄铜涂层。

[0024] 可通过在电沉积过程中施加电流等来控制电沉积。可连续地或者按照预定的模式例如波形施加电流。具体地,可间歇性地施加波形(例如正弦波、方波、锯齿波或三角波)以促进电沉积过程、间歇性地逆转电沉积过程、增大或减小沉积的速度、改变正被沉积的材料的组成,和/或提供这样的技术的组合以达到特定的层厚度或者特定方式的不同层。在不同层的电镀过程中,电流密度(或用于电镀的电压)和波形的周期可独立地变化,而不需要保持恒定,但是,对于不同层的沉积可增大或减小。例如,电流密度可连续或离散地在0.5与2000mA/cm²之间的范围内变化。根据待涂层的基材或芯棒的表面积,电流密度还可以在

其他范围内变化,例如:约 1 至 20mA/cm²、约 5 至 50mA/cm²、约 30 至 70mA/cm²、1 至 25mA/cm²、25 至 50mA/cm²、50 至 75mA/cm²、75 至 100mA/cm²、100 至 150mA/cm²、150 至 200mA/cm²、200 至 300mA/cm²、300 至 400mA/cm²、400 至 500mA/cm²、500 至 750mA/cm²、750 至 1000mA/cm²、1000 至 1250mA/cm²、1250 至 1500mA/cm²、1500 至 1750mA/cm²、1750 至 2000mA/cm²、0.5 至 500mA/cm²、100 至 2000mA/cm²、大于约 500mA/cm²,和约 15 至 40mA/cm²。在另一个实施例中,波形的频率可以是约 0.01Hz 至约 50Hz。在其他实施例中,频率可以是:约 0.5 至约 10Hz、0.5 至 10Hz、10 至 20Hz、20 至 30Hz、30 至 40Hz、40 至 50Hz、0.02 至约 1Hz、约 2 至 20Hz,或者约 1 至约 5Hz。在一个实施方式中,用来在芯棒或塑料或聚合物基材上制备纳米层压黄铜涂层的方法包括:(i) 施加约 35 至约 47mA/cm²的第一阴极电流密度持续时间约 1 至 3sec,而后(ii) 休止期约 0.1 至约 5 秒;以及在约 2 分钟至 20 分钟的总时间内重复(i)和(ii)。在施加第一阴极电流后,该方法继续步骤(iii) 施加约 5 至 40mA/cm²的第二阴极电流持续约 3 至约 18 秒,而后(iv) 施加约 75 至约 300mA/cm²的第三阴极电流持续约 0.2 至约 2 秒,其后(v) 施加约 -75 至约 -300mA/cm²的阳极电流持续约 0.1 至约 1 秒;以及在约 3 至约 9 小时中重复(iii)至(v)。可重复该方法以获得多层纳米层压的黄铜涂层。例如,通过重复上述步骤(i)-(v)进行。

[0025] 还可改变电势以控制成层以及各层的组成。例如,用来制备涂层的电势可以在 0.5V 至 20V 的范围内。在另一个实施例中,所述电势可以在选自 1V 至 20V、0.50 至 5V、5 至 10V、10 至 15V、15 至 20V、2 至 3V、3 至 5V、4V 至 6V、2.5V 至 7.5V、0.75 至 5V、1V 至 4V 以及 2 至 5V 的范围内。

[0026] 在一个涂层或包层的实施方式中,电沉积成层的黄铜合金具有多层纳米量级层,其中电沉积的物种或电沉积的微观结构呈周期性变化,而这些层中电沉积物种或电沉积物种微观结构的变化提供了一种高弹性模量材料。另一个实施方式提供一种电沉积方法,该方法形成了层压的黄铜合金,其中层与层间合金化元素的浓度有所不同。另一个实施方式是电沉积的纳米层压的黄铜合金涂层或基础材料,其具有电沉积物种微观结构不同的纳米级多层,并且层差异提供了一种高弹性模量材料。

[0027] 在另一个实施方式中,提供了具有多层黄铜合金的纳米层压的组件或涂层。所述层具有相同或不同的厚度。每层,本文称为纳米层和/或周期性层,具有约 2nm 至约 2,000nm 的厚度。

[0028] 在一个实施方式中,包含纳米层压黄铜的黄铜组件,与由具有与所述纳米层压黄铜涂层的组成基本上相同的均匀黄铜合金形成的黄铜组件相比,呈现出至少高出 10%、20%或 30%的最大拉伸强度。

[0029] 在另一个实施方式中,塑料或聚合物基材或其一部分可被包覆纳米层压黄铜涂层。有涂层的基材,与无涂层的基材或者具有与所述纳米层压黄铜涂层的厚度和组成基本上相同(或相同)的均匀黄铜合金涂层的基材相比更强。在一些实施方式中,有涂层的塑料或聚合物基材的最大拉伸强度相对于均匀涂布的塑料或聚合物基材的增高大于 10%、20%或 30%。在其他实施方式中,有涂层的塑料或聚合物基材的最大拉伸强度相对于无涂层的塑料或聚合物基材的增高大于 100%、200%、300%、400%或 500%。

[0030] 在一个实施方式中,当纳米层压黄铜涂层的横截面积占有涂层的基材的总横截面积的 5%时,存在于塑料或聚合物基材上的纳米层压的黄铜涂层,相对于没有所述涂层的所

述塑料或聚合物基材,其挠曲模量增高大于 3 倍。在另一个实施方式中,当纳米层压黄铜涂层具有 10% 的横截面积时,存在于塑料或聚合物基材上的纳米层压的黄铜涂层,相对于没有涂层的塑料或聚合物基材,使挠曲模量的增加大于 4 倍。

[0031] 在其他实施方式中,包含纳米层压黄铜的组件的弹性模量大于约 60、65、70、75、80、90、100、110、120、130、140、150、160、180、200、220、240、250 或 300GPa。在另一个实施方式中,纳米层压黄铜涂层的弹性模量大于 60、65、70、75、80、90、100、110、120、130、140、150、160、180、200、220、240、250 或 300GPa。在另一个实施方式中,纳米层压黄铜组件或纳米层压黄铜涂层的弹性模量以千兆帕 (GPa) 表述为约 60 至约 100、或者约 80 至约 120、或者约 100 至约 140、或者约 120 至约 140、或者约 130 至约 170、或者约 140 至约 200、或者约 150 至约 225、或者约 175 至约 250、或者约 200 至约 300GPa。

[0032] 在一个实施方式中,涂层使塑料或聚合物基材的刚度增大。在这样的一个实施方式中,相对于无涂层的基材,当纳米层压黄铜涂层的横截面积占有涂层的基材的总横截面积的约 10% 时,有纳米层压黄铜涂层的塑料或聚合物基材的刚度呈现出超出约 2.8 倍的增加。在另一个实施方式中,当所述涂层的横截面积占有涂层的基材的总横截面积的约 15% 时,观察到的刚度增大超过 4 倍。在另一个实施方式中,当所述涂层的横截面积占有涂层的基材的总横截面积的约 20% 时,观察到的刚度增大超出 7 倍。

[0033] 在一个实施方式中,其中纳米层压黄铜涂层存在于塑料或聚合物基材的至少一部分的表面上,覆有该涂层的制品或一部分制品呈现出的最大拉伸强度大于无涂层的基材至少 267%。在另一个实施方式中,所述制品是有纳米层压黄铜涂层的塑料或聚合物基材至少 267%,其呈现出的最大拉伸强度与具有与所述纳米层压黄铜涂层的厚度和组成基本上相同的均匀黄铜合金涂层的塑料或聚合物基材的最大拉伸强度相比,超过至少 30%。

[0034] 在用于本文中时,厚度与一种或多种其他厚度基本相同是指该厚度为该一种或多种其他厚度的 95% 至 105%。

[0035] 在本文中使用时,当 (i) 组合物包含在一纳米层压黄铜涂层组合物中大于 0.05 重量% (即占纳米层压涂层的重量的 0.5%) 存在的所有组分,和 (ii) 每种所述组分在该组合物中的含量占其在纳米层压黄铜涂层内的重量百分比的 95% 至 105% 时,该组合物与该纳米层压黄铜涂层组合物基本上相同。例如,若纳米层压涂层的一个组分的含量按重量计为约 2% (相对于纳米层压涂层的所有层的重量和组成),则在相同组合物中 (例如一个均匀涂层),该组分所需的含量按重量计为 1.9% 至 2.1%。

[0036] 可控制电沉积方法以选择性地仅对基材的一些部分施用涂层。例如,可利用刷涂或涂敷技术施用掩蔽产品以覆盖部分的基材,从而防止其在后续电沉积过程中被涂布。

[0037] 可在或接近环境温度 (即约 20℃) 至约 155℃ 的温度下实施所述方法的实施方式。在或接近环境温度下进行电纳米层压涂层的沉积使因合金沉积于其上的聚合物基材或芯棒与温度相关的变形而产生缺陷的可能性降低。

[0038] 用于本文中时,“金属”是指任何金属、金属合金或包含金属的其他复合材料。在一个实施例中,这些金属可包含 Ni、Zn、Fe、Cu、Au、Ag、Pt、Pd、Sn、Mn、Co、Pb、Al、Ti、Mg 和 Cr 中的一种或多种。在沉积金属时,可独立地选择每种金属的百分比。各金属可占电沉积物种 / 组合物的约 0.001%、0.005%、0.01%、0.05%、0.1%、0.5%、1%、5%、10%、15%、20%、25%、30%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、

90%、95%、98%、99%、99.9%、99.99%、99.999%或100%。

[0039] 本文所述的纳米层压黄铜包含其中按重量计锌含量在1%和90%之间变化并且铜含量在10%和90%之间变化的层（周期性层）。在一个实施方式中，所述周期性层中至少其一包含锌浓度在1%和90%之间变化的黄铜合金。在另一个实施方式中，所述周期性层中的至少一半包含锌浓度在1%和90%之间变化的黄铜合金。在另一个实施方式中，所有的周期性层包含锌浓度在1%和90%之间变化的黄铜合金。在一个实施方式中，锌含量按重量计为约50%至约68%、约72%至约80%、约60%至约80%、约65%至约75%、约66%至约74%、约68%至约72%、约60%、约65%、约70%、约75%或约80%。在其他金属或准金属（例如硅）存在于所述纳米层压黄铜制品/组件或涂层的一层或多层（周期性层）中时，其他金属通常按重量计可占该层组成的0.01%至15%。在一个实施方式中，其他金属和/或准金属的总量按重量计小于15%、12%、10%、8%、6%、5%、4%、3%、2%、1%、0.5%、0.2%、0.1%、0.05%或0.02%，但是在每种情况中大于约0.01%。

[0040] 在一个实施方式中，涂层可具有根据要受该涂层保护的材料的性质或者该涂层所处的环境而改变的涂层厚度。在一个实施方式中，纳米层压黄铜涂层的总厚度（例如期望厚度）在10纳米与100,000纳米（100微米）之间、10纳米与400纳米之间、50纳米与500纳米之间、100纳米与1,000纳米之间、1微米至10微米、5微米至50微米、20微米至200微米、40微米至100微米、50微米至100微米、50微米至150微米、60微米至160微米、70微米至170微米、80微米至180微米、200微米至2毫米（mm）、400微米至4mm、200微米至5mm、1mm至6.5mm、5mm至12.5mm、10mm至20mm，以及15mm至30mm。

[0041] 在一个实施方式中，涂层的厚度足以提供表面修饰。在一个实施方式中，在塑料基材上的纳米层压黄铜涂层的总厚度在50和90微米之间。在另一个实施方式中，在塑料基材上的纳米层压黄铜涂层的总厚度在40和100微米之间，或者40和200微米之间。可通过诸如机械抛光、电抛光和酸暴露之类的抛光方法调整表面修饰。抛光可以是机械的并且从涂层厚度去除小于约20微米。在一个实施方式中，在塑料或聚合物基材上的黄铜涂层的厚度小于100微米，例如，整个涂层在45与80微米之间变动，例如，得出70-80微米的平均厚度。在一个实施方式中，将纳米层压黄铜涂层抛光或电抛光成算术平均粗糙度（Ra）小于约25、12、10、8、6、4、2、1、0.5、0.2、0.1、0.05、0.025或0.01微米的表面。在另一个实施方式中，平均表面粗糙度小于约4、2、1、0.5、0.2、0.1、0.05、0.025或0.01微米。在另一个实施方式中，平均表面粗糙度小于约2、1、0.5、0.2、0.1或0.05微米。

[0042] 纳米层压黄铜涂层、制品或制品的组件可包括任何数量的具有适合厚度的期望层（例如2至100,000层）。在一些实施方式中，涂层可包含2、3、4、5、6、7、8、9、10、12、14、16、18、20、22、24、26、28、30、35、40、45、50、60、70、80、90、100、150、200、250、300、350、400、450、500、600、700、800、900、1,000、1,500、2,000、2,500、3,000、4,000、5,000、7,500、1,000、2,000、4,000、6,000、8,000、10,000、20,000、40,000、60,000、80,000或100,000层，或者更多层的电沉积材料，其中每层可以是约2nm-2,000nm（2微米）。在一些实施方式中，各层的厚度是约2nm-10nm、5nm-15nm、10nm-20nm、15nm-30nm、20nm-40nm、30nm-50nm、40nm-60nm、50nm-70nm、50nm-75nm、75nm-100nm、5nm-30nm、15nm-50nm、25nm-75nm，或者5nm-100nm。在其他实施方式中，各层的厚度是约2nm至1,000nm，或者5nm至200nm，或者10nm至200nm，或者20nm至200nm、30nm至200nm，或者40nm至200nm，或者50nm至200nm。

[0043] 纳米层压黄铜涂层、制品或制品的组件可包含以多种方式组织的层系列。在一些实施方式中,在电沉积的物种(金属和/或准金属组合物)和/或电沉积物种的微观结构方面彼此不同的层以重复的模式被沉积。虽然在涂层或制品中一类层可反复出现多于一次,但是在该类层出现的每种情况中它的厚度可以相同或不同。纳米层压黄铜涂层、制品或者制品的组件可包含两种、三种、四种、五种或更多种层,其可以,或可以不以特定的模式重复。

[0044] 作为非限制性实例,可以将电沉积物种(金属和/或准金属组合物)和/或电沉积物种的微观结构方面不同的层以 a, b, c, d 和 e 标示并以例如二元(a, b, a, b, a, b, a, b, ...)、三元(a, b, c, a, b, c, a, b, c, a, b, c, ...)、四元(a, b, c, d, a, b, c, d, a, b, c, d, a, b, c, d, ...)、五元(a, b, c, d, e, a, b, c, d, e, a, b, c, d, e, a, b, c, d, e, ...)等交替的模式组织。还可以是其他的排列例如(c, a, b, a, b, c, a, b, a, b, c, ...)、(c, a, b, a, b, e, c, a, b, a, b, e, ...)等。

[0045] 在一些实施方式中,通过本文所述的电沉积方法制得的纳米层压黄铜包含具有不同电沉积物种和/或不同量的电沉积物种的不同组成的2、3、4、5或6或者更多层。在一些实施方式中,通过本文所述的电沉积方法制得的纳米层压黄铜包含具有不同微观结构的2、3、4、5、6或者更多层。

[0046] 在其他实施方式中,纳米层压黄铜包含具有不同组成和不同微观结构的不同层的组合。因此,例如,在一些实施方式中,如本文所述制得的纳米层压黄铜涂层和组件具有第一层,并且包含(i)在电沉积物种的量/种类方面不同于该第一层的至少一层,和(ii)在微观结构方面不同于该第一层的至少一层,其中在电沉积物种和微观结构方面不同的层可以是相同或不同的层。

[0047] 在一些实施方式中,纳米层压黄铜具有第一层,并且包含(i)在电沉积物种的量和/或种类方面不同于该第一层并且彼此不同的至少两层,和(ii)在微观结构方面不同于该第一层的至少一层。在一些实施方式中,纳米层压黄铜具有第一层,并且包含(i)在电沉积物种的量和/或种类方面不同于该第一层的至少一层,和(ii)在微观结构方面不同于该第一层并且彼此不同的至少两层。在其他实施方式中,纳米层压黄铜具有第一层,并且包含(i)在电沉积物种的量和/或种类方面不同于该第一层并且彼此不同的至少两层,和(ii)在微观结构方面不同于该第一层并且彼此不同的至少两层。在每种情况中,在电沉积物种和/或微观结构方面不同的层可以是相同或不同的层。

[0048] 在其他实施方式中,纳米层压黄铜具有第一层,并且包含(i)在电沉积物种的量和/或种类方面不同于该第一层并且彼此不同的至少三层,和(ii)在微观结构方面不同于该第一层并且彼此不同的至少两层。在其他实施方式中,纳米层压黄铜具有第一层,并且包含(i)在电沉积物种的量和/或种类方面不同于该第一层并且彼此不同的至少两层,和(ii)在微观结构方面不同于该第一层并且彼此不同的至少三层。在其他实施方式中,纳米层压黄铜具有第一层,并且包含(i)在电沉积物种的量和/或种类方面不同于该第一层并且彼此不同的至少三层,和(ii)在微观结构方面不同于该第一层并且彼此不同的至少三层。在每种情况中,在电沉积物种和/或微观结构方面不同的层可以是相同或不同的层。

[0049] 在其他实施方式中,纳米层压黄铜具有第一层,并且包含(i)在电沉积物种的量和/或种类方面不同于该第一层并且彼此不同的至少四层,和(ii)在微观结构方面不同于

该第一层并且彼此不同的至少四层。在其他实施方式中,纳米层压黄铜具有第一层,并且包含 (i) 在电沉积物种的量和 / 或种类方面不同于该第一层并且彼此不同的至少五层,和 (ii) 在微观结构方面不同于该第一层并且彼此不同的至少五层。在每种情况中,在电沉积物种和 / 或微观结构方面不同的层可以是相同或不同的层。

[0050] 实施例

[0051] 实施例 1. 纳米层压黄铜沉积

[0052] 以下实施例描述用于制备可沉积于塑料或聚合物基材上的电沉积的纳米层压黄铜涂层或包层的方法。

[0053] 在将任何金属电解沉积于塑料或聚合物基材的表面上之前,用商业无电镀镍 (或无电镀铜) 溶液对基材进行无电镀以形成厚度通常为 2-3 微米的传导性涂层。然后将有 e- 镍涂层的基材浸入 50% 饱和 HCl 水溶液 (约 10.1% HCl) 中持续 2 分钟或者直至观察到气泡形成。而后用水清洗基材。

[0054] 将基材浸入商业氰化物铜-锌电镀浴 (来自 Electrochemical Products Inc. (EPI) 的 E-Brite B-150Bath), 其中包含 CuCN(29.95g/l)、ZnCN(12.733g/l)、游离氰化物 (14.98g/l)、NaOH(1.498g/l)、Na₂CO₃(59.92g/l) E-Brite™ B-150 按体积计 1%、Electrosolv™ 按体积计 5%、E-Wet™ 按体积计 0.1%。该浴的 pH 从 10.2 至 10.4 变化,电镀的温度是 90-120 °C。阳极比阴极之比为 2 : 1 至 2.6 比 1,其中阳极具有合金 260 或者轧制或压延的 70/30 (铜 / 锌) 黄铜。通过以 15ft/ 分钟移动阴极,或者以每英尺喷射管 2 立方英尺空气 / 分钟的流速喷射空气来提供搅动。

[0055] 通过施加持续 1.9 秒的 42.2mA/cm² 脉冲而后 0.25 秒的 0mA/cm² 脉冲 (休止期) 组成的波形开始电沉积持续总计 10 分钟。紧随施加之前的波形的该 10 分钟之后,施加第二波形 6 小时 40 分钟,该第二波形由 9 秒的 20mA/cm² 脉冲、而后 1 秒的 155mA/cm² 脉冲、及而后 0.4 秒的 -155mA/cm² 剥离 (stripping) (反向) 脉冲组成。在电沉积过程中,出于防止阳极钝化的需要,对阳极进行清洁。若需要,以 2 小时为间隔对阳极进行清洁,这时需要停止电沉积过程。

[0056] 该方法将纳米层压黄铜涂层施用于基材,该涂层具有厚度为 40 至 50nm (约 44nm) 的周期性层。涂层的总厚度为约 100 微米。

[0057] 实施例 2 有和无纳米层压黄铜强化的 ABS 样品的拉伸性质

[0058] 利用 ASTM D638 测试有纳米层压黄铜涂层的聚合物狗骨形样品。通过从丙烯腈丁二烯苯乙烯 (ABS) 片激光切割狗骨形至 ASTM 标准中指明的几何形状来制备拉伸样品。然后利用实施例 1 中所述的方法涂布这些基材。利用 Instron Model 14202 测试架进行拉伸测试。

[0059] 所得的最大拉伸强度结果绘制于图 1 中,该图提供了最大拉伸强度增高比与涂层厚度的对比,表明最大拉伸强度直接与涂层厚度成正比。具体地,有纳米层压黄铜涂层的部分的最大拉伸强度以 $R^2 = 0.9632$ 的强相关性表现出与厚度的线性增长。测试表明,与无涂层的基材相比,纳米层压涂层在 95 微米厚度下最大拉伸强度增高达 500%。

[0060] 拉伸测试还给出了弹性模量 (刚度) 数据。图 4 显示作为涂层厚度 (以横截面中金属 % 表述) 的函数的刚度改进。正如所示,当纳米层压黄铜 (分别) 占测试样品横截面面积的 ~ 10% 至 20% 时,纳米层压涂层使弹性模量增高约 3 至 7 倍。

[0061] 图 3B 显示以“刚度比”表述的弹性模量改进,即,有纳米层压涂层的样品的刚度对无涂层样品的刚度之比,也表明随着纳米层压层横截比例从 10%增至 20%,刚度的 3 至 7 倍的增加。

[0062] 图 3, 图片 A, 说明, 相对于无涂层的 ABS 样品, 厚度不同的 ABS 样品上的纳米层压黄铜的效果。已有 100 微米纳米层压黄铜涂层的 ABS 样品, 对于被纳米层压黄铜涂层所占的每 1%横截面积, 显示出至少 10%的挠曲模量增长。对于被纳米层压黄铜涂层所占的每 1%横截面积, 弹性模量的平均增长大于约 20%。

[0063] 实施例 3 有和无纳米层压黄铜强化的 ABS 样品的挠曲性质

[0064] 从厚度不同 (1/8 和 1/16 英寸) 的 ABS 片切割样品基材, 并按照实施例 1 中所述涂布 100 微米厚度的纳米层压黄铜涂层。按照 ASTM D5023 测定挠曲模量。结果示于图 2 中, 图片 A, 以下提供相对于对照 ABS 片的数据。1/8 英寸 ABS 的弹性模量改进 300%, 同时挠曲模量增高 400%。相似地, 对于 1/16 英寸 ABS, 挠曲模量不是改进 400%, 而是增高超出 600%。

[0065] 实施例 4 均匀的纳米层压的, 以及无涂层的结构框架的制备和弯曲试验

[0066] 为了量化纳米层压黄铜涂层与均匀黄铜合金涂层之间的差异, 利用直流电 (DC) 以指定的平均电流密度对对照样品 (在此情况中一个塑料框架部件) 进行电镀。在足以在按照实施方式制得的部件上产生 80 微米厚的纳米层压黄铜涂层的电镀期结束后, DC 对照塑料框架仅被电镀 30 微米非层压的黄铜。对照的厚度较小是因为黄铜的 DC 电镀以显著更慢的电镀速度进行, 该电镀速度缓慢, 并且随着进行电镀的时间变得受限于厚度。因此, 相比之下, DC 电镀的均匀黄铜部件不能达到期望的厚度。因此, 利用脉冲电镀技术制造有均匀 (非层压的) 黄铜涂层的部件以达到期望的厚度 80 微米, 并且为了与具有 80 微米纳米层压黄铜涂层的部件对比提供均匀涂布的部件。

[0067] 利用经调整以适应特定部件几何形状的 ASTM D5023, 对涂层厚度 80 微米的均匀涂布的部件、具有厚度为 80 微米的纳米层压黄铜涂层的部件以及无涂层的塑料部件进行评价和对比。负荷结果表明, 对于恒定的 0.10 英寸挠度, 有纳米层压黄铜涂层的部件, 相对于无涂层的部件, 最大拉伸强度具有约 270%的增长, 相对于具有均匀黄铜涂层的部件, 最大拉伸强度增长 20%。试验结果示于下表中:

[0068]

样品	负荷 (lbs)	相对于无涂层部分的 改进%	相对于均匀涂布的部 分的改进%
无涂层的部件	2.0	--	--
有均匀黄铜涂层的部 件	6.1	206%	--
有纳米层压黄铜涂层 的部件	7.3	267%	20%

[0069] 负荷结果表明, 与均匀涂层相比, 纳米层压涂层的层变化使其强度显著增大。

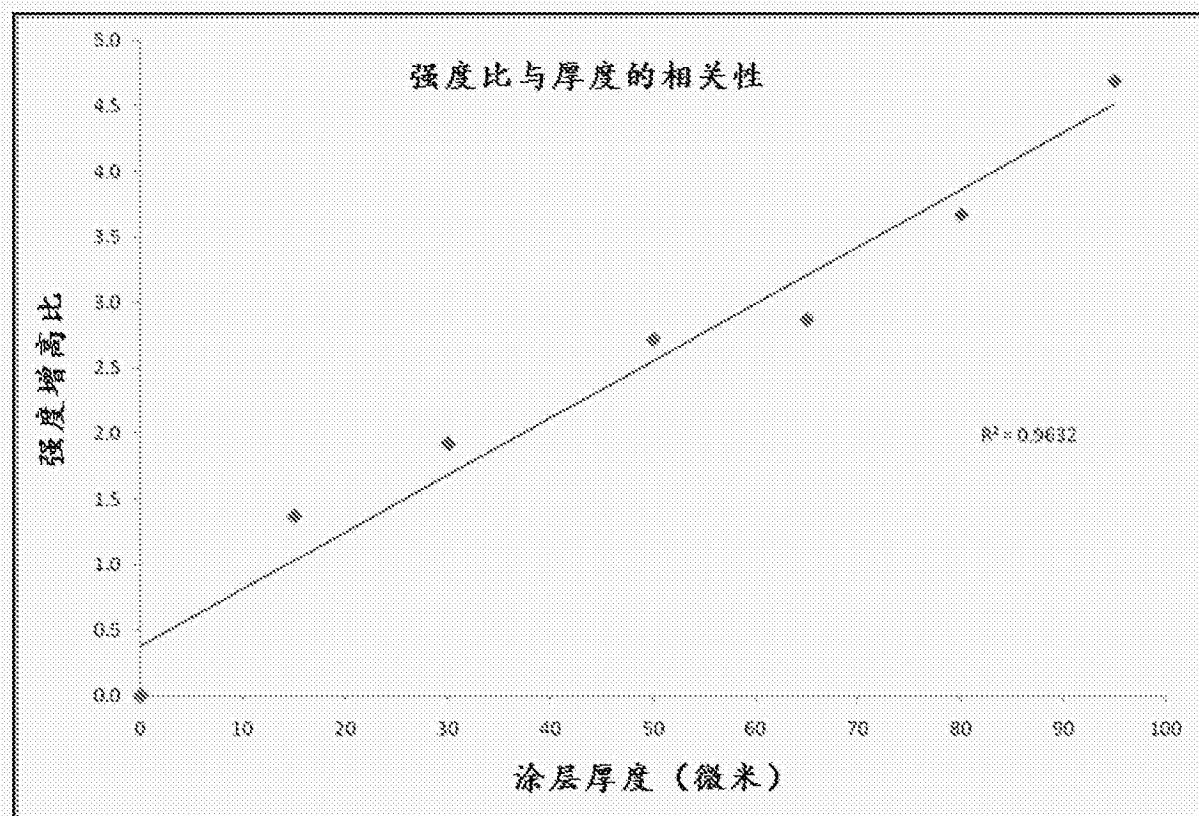
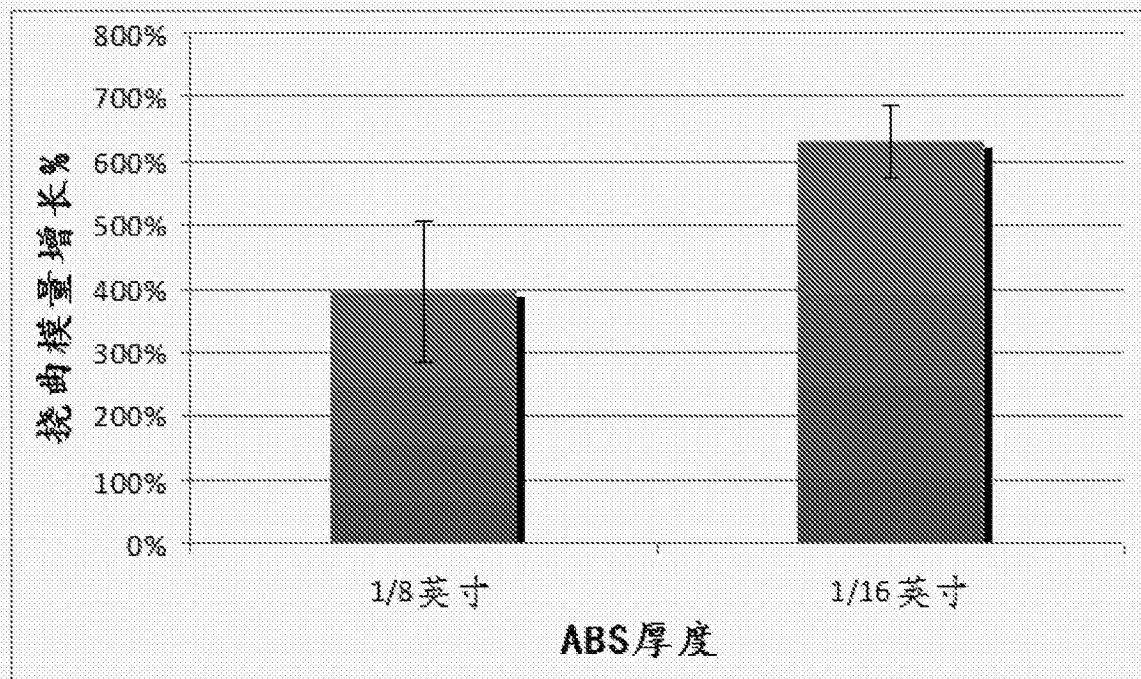


图 1

图片 A



图片 B

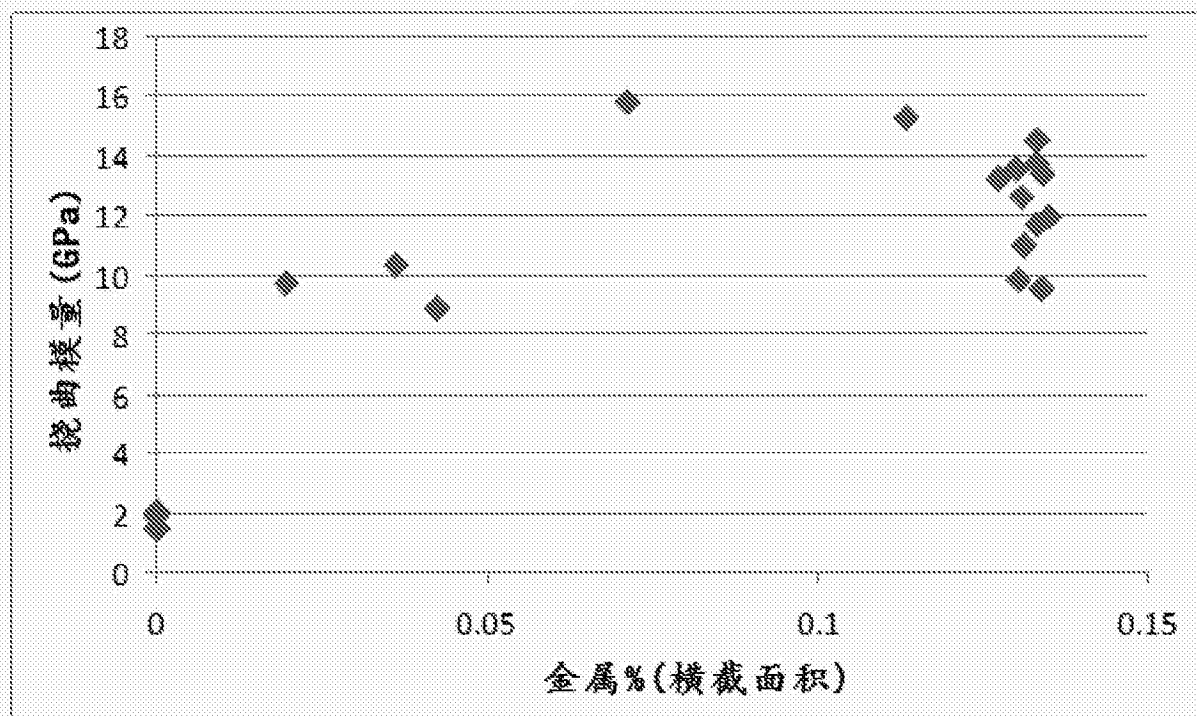


图 2

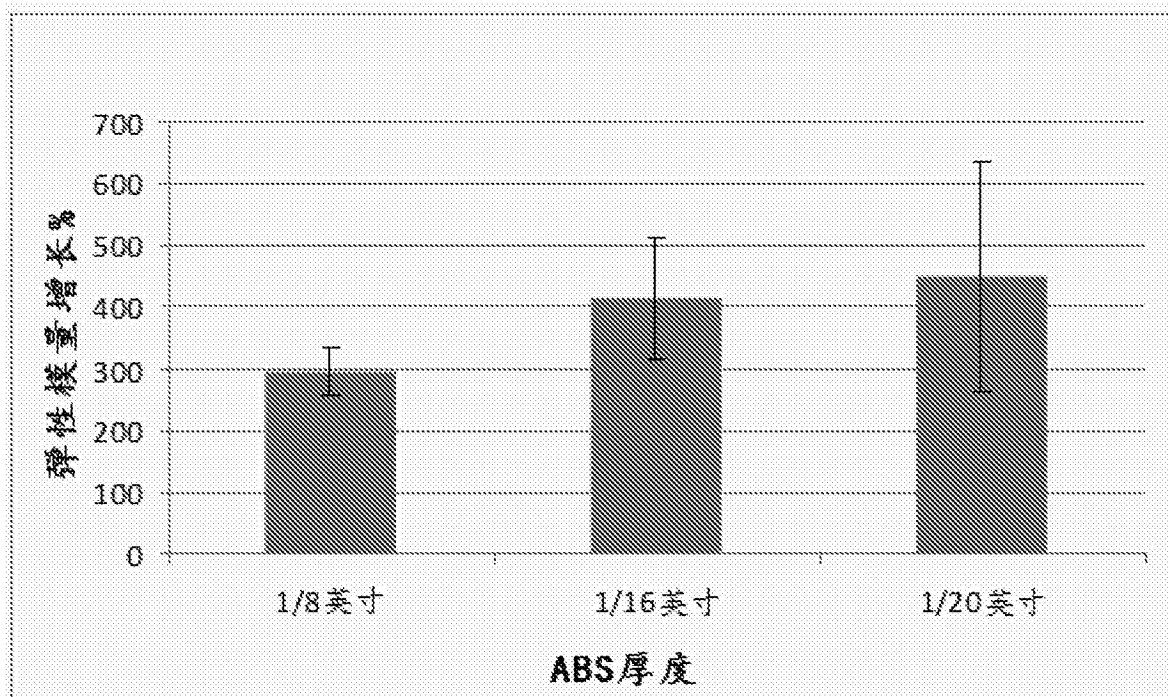


图 3 图片 A

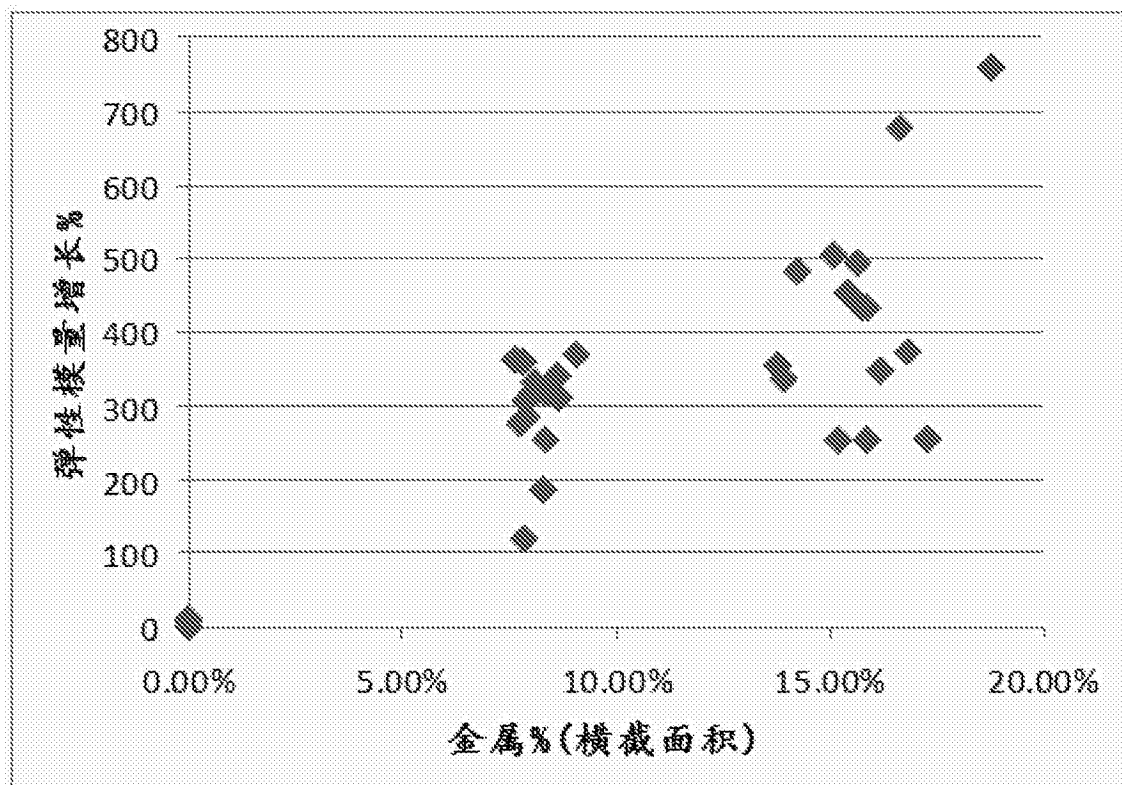


图 3 图片 B

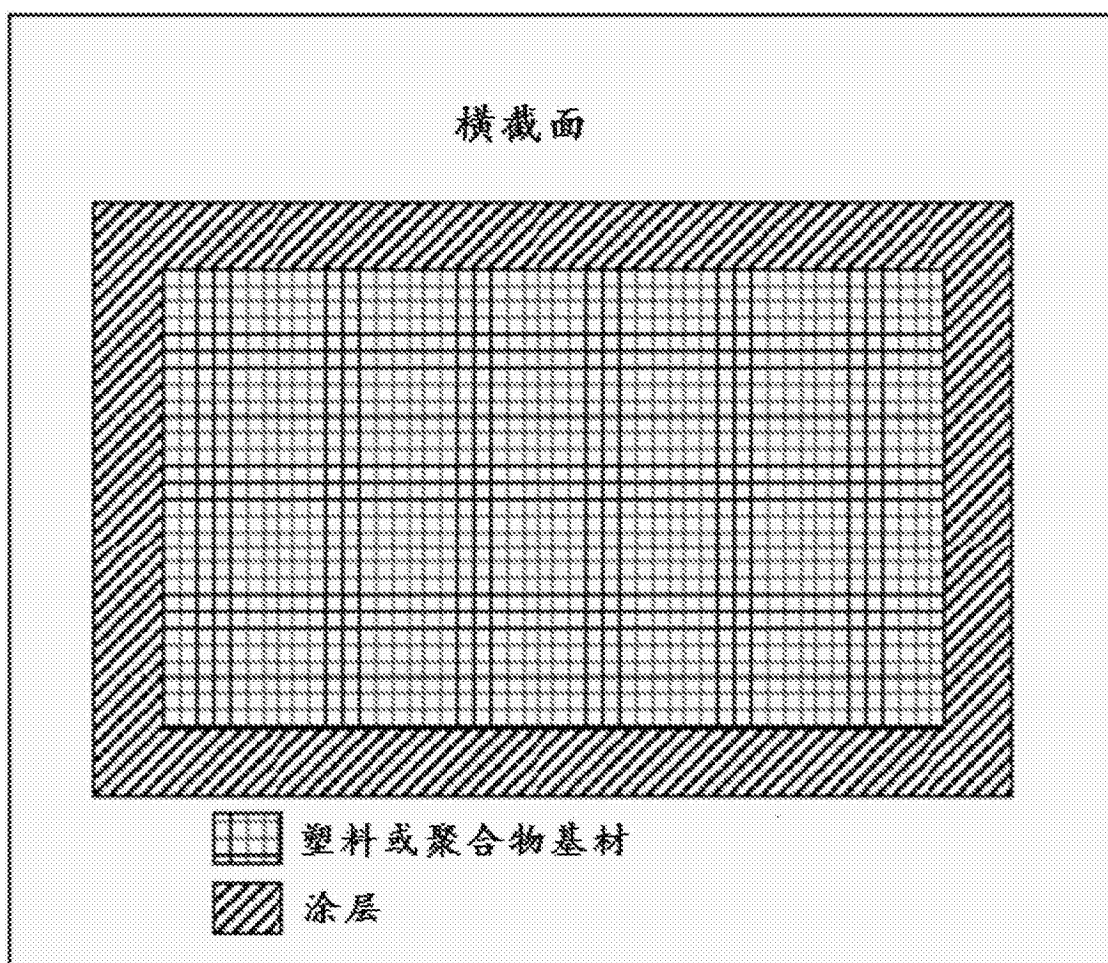


图 3 图片 C

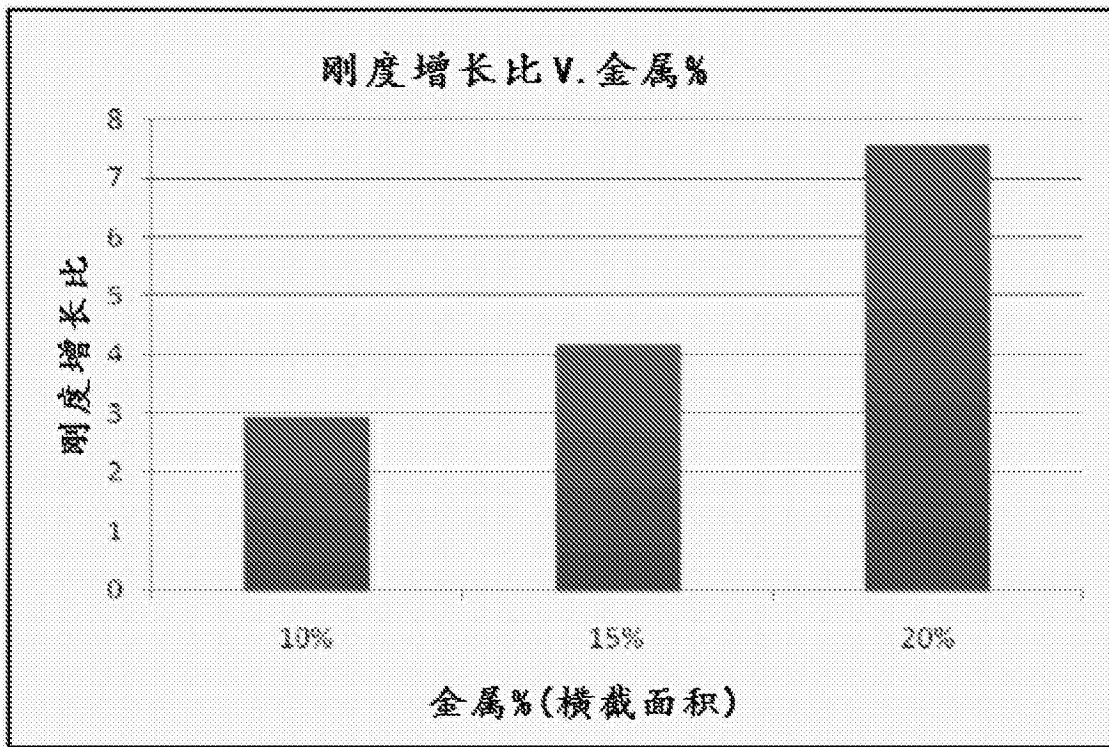


图 4