

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 369 370**

51 Int. Cl.:
B32B 15/08 (2006.01)
F42B 12/72 (2006.01)
B32B 33/00 (2006.01)
B22F 7/02 (2006.01)
B22F 5/00 (2006.01)
A63B 53/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05821047 .7**
 96 Fecha de presentación: **16.12.2005**
 97 Número de publicación de la solicitud: **1737652**
 97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.01.2007**

54 Título: **ARTÍCULO QUE COMPRENDE UN MATERIAL METÁLICO DE GRANO FINO Y UN MATERIAL POLIMÉRICO.**

30 Prioridad:
17.12.2004 US 13456
15.12.2005 US 300579

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
29.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
29.11.2011

73 Titular/es:
INTEGRAN TECHNOLOGIES INC.
1 MERIDIAN ROAD
TORONTO, ONTARIO M6W 4Z6, CA

72 Inventor/es:
PALUMBO, Gino;
MCCREA, Jonathan;
TOMANTSCHGER, Klaus;
BROOKS, Iain;
JEONG, Daehyun;
LIMOGES, Dave;
PANAGIOTOPOULOS, Konstantinos;
ERB, Uwe y
WANG, Andrew

74 Agente: **Fabrega Sabate, 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).

ES 2 369 370 T3

DESCRIPCIÓN

Artículo que comprende un material metálico de grano fino y un material polimérico.

5 Referencia cruzada a la solicitud relacionada

Ésta es una continuación en parte de la solicitud U.S. nº 11/013.456, depositada el 17 de diciembre de 2004.

10 Campo de la invención

Esta invención se refiere a la aplicación de composites de matriz de metal, aleaciones de metales o metales de grano fino (promedio de tamaño de grano 2 nm a 750 nm) gruesos (>25 µm), con gran resistencia específica, dureza y resiliencia (>0,25 MPa) a sustratos poliméricos para lograr una carcasa estructural. Artículos hechos según la invención encuentran uso en una variedad de aplicaciones donde el uso de la carcasa estructural de alta resistencia en un polímero o sustrato composite permite un ahorro de peso considerable. Las aplicaciones incluyen componentes de automóvil, piezas aeroespaciales, piezas de defensa, productos de consumo, componentes médicos y artículos deportivos. Piezas industriales adecuadas incluyen, entre otros, tubos o ejes utilizados, p. ej., en artículos deportivos como bastones de esquí y senderismo, cañas de pescar, ejes de palos de golf, palos de hockey, palos de lacrosse, bates de softbol/béisbol, cuadros de bicicleta, cuchillas de patines, snowboards; placas como placas frontales de la cabeza del palo de golf; así como formas complejas como raquetas de deporte (tenis, racquetball, squash y similares), cabezas de palos de golf, los parachoques del automóvil; pedales de freno, acelerador o embrague; distribuidores de combustible; estribos; spoilers; puntas de silenciador, ruedas, chasis de vehículo, soportes estructurales y similares. Las piezas están por lo menos parcialmente recubiertas con dichos materiales metálicos de grano fino.

25 La invención también se refiere a la deposición de materiales metálicos de grano fino directamente sobre sustratos adecuados como ejes cilíndricos, cónicos o ahusados. De manera alternativa, las láminas o placas metálicas de grano fino y similares pueden conformarse y posteriormente aplicarse utilizando adhesivos a sustratos adecuados para producir componentes fuertes, dúctiles y ligeros que requieren un alto módulo de resiliencia, un alto coeficiente de restitución y una gran rigidez a la torsión.

30 Antecedentes de la Invención

Una variedad de aplicaciones requieren que los artículos sean fuertes, resistentes al desgaste, ligeros y que muestren alta resistencia específica, alta resistencia al impacto y gran rigidez a la flexión mientras siguen fabricándose mediante un procedimiento conveniente y rentable.

(2: PROCESOS DE RECUBRIMIENTO METÁLICO)

40 Se conocen una serie de técnicas de deposición metálica que incluyen procesos electrolíticos, de deposición no electrolítica y de pintura en polvo para aplicar recubrimientos metálicos a superficies de diversos artículos como artículos deportivos, artículos para automóviles y similares.

45 (2.1. RECUBRIMIENTO NO ELECTROLÍTICO)

Los procesos de recubrimiento no electrolítico se utilizan comercialmente en especial para el Ni, Cu y Ag. Las velocidades de deposición por recubrimiento no electrolítico son bajas, por lo general 0,25 mil/h (6,35 µm/h) a 0,5 mil/h (12,7 µm/h) y producen una microestructura amorfa. Los valores de espesor del recubrimiento típicos para los procesos de deposición no electrolítica son mucho menores que 1 mil (25 µm) y se aplican principalmente para mejorar la apariencia, o mejorar la resistencia a la corrosión y al rayado. Leibowitz en US 3.597.266 (1971) describe un proceso de niquelado químico popular.

(2.2. ELECTRODEPOSICIÓN CONVENCIONAL)

55 Se conocen una variedad de procesos de electrodeposición para depositar recubrimientos metálicos de grano grueso convencionales sobre sustratos a velocidades de deposición que por lo general superan 1 mil/h (25 µm/h) y están comercialmente disponibles para una serie de elementos químicos que incluyen Cu, Co, Ni, Cr, Sn, Zn. En el caso de recubrimientos galvánicos es bien conocido que después de haber hecho crecer la capa hasta un espesor de aproximadamente 5-10 µm, ésta tiende a volverse altamente granulosa y crece de manera que los granos columnares alargados y anisótropos predominan con anchos de grano típicos de unos pocos micrones y unas longitudes de grano de decenas de micrones. Recubrimientos finos de la técnica anterior aplicados por procesos de electrodeposición convencionales presentan tamaños de grano medio convencionales (≥ 10 µm) y no mejoran significativamente las propiedades mecánicas globales del artículo recubierto, por lo que no proporcionan una carcasa estructural.

65

Donovan en US 6.468.672 (2002) divulga un proceso para formar un cromado decorativo con buenas características de ciclado térmico y de resistencia a la corrosión en un sustrato de plástico depositando en primer lugar un recubrimiento eléctricamente conductor en el sustrato de plástico seguido de electrodeposición de una capa de níquelado semibrillante de alta nivelación, seguido de electrodeposición de una capa de níquelado brillante, y finalmente seguido de electrodeposición de una capa de cromo.

(2.3: ELECTRODEPOSICIÓN DE GRANO FINO)

Recientemente se ha reconocido que una reducción sustantiva del tamaño medio de grano mejora mucho las propiedades físicas, químicas y mecánicas seleccionadas de los materiales metálicos. Por ejemplo, en el caso del níquel, la resistencia máxima a la tracción aumenta de 400 MPa (para tamaños de grano convencionales superiores a 5 μm) a 1.000 MPa (tamaño de grano de 100 nm) y finalmente a más de 2.000 MPa (tamaño de grano de 10 nm). De manera similar, la dureza del níquel aumenta de 140 VHN (para tamaños de grano convencionales superiores a 5 μm) a 300 VHN (tamaño de grano de 100 nm) y finalmente a 650 VHN (tamaño de grano de 10 nm). En la técnica anterior se conocen materiales metálicos de grano fino depositados electrolíticamente con características mejoradas de durabilidad y rendimiento que incluyen:

Erb en US 5.352.266 (1994), y US 5.433.797 (1995), cedidas al solicitante de esta solicitud, describe un proceso para producir materiales metálicos nanocristalinos, concretamente níquel nanocristalino con un tamaño medio de grano inferior a 100 nm utilizando electrodeposición por impulsos y una célula electrolítica acuosa. Productos de la invención incluyen materiales magnéticos y recubrimientos resistentes al desgaste.

Palumbo DE 10.288.323 (2005) (= WO2004/00110 A1 2002) también cedida al solicitante de esta solicitud, describe un proceso para la formación de recubrimientos o depósitos independientes de composites de matriz de metal, aleaciones de metales o metales nanocristalinos. El proceso emplea procesos en tanque, tambor o de electrodeposición selectiva. También se describen microcomponentes y composites de matriz de metal nanocristalinos novedosos.

J.L. McCrea et al. en Rev. Adv. Mater. Sci. 5 (2003) 252-258 describe las propiedades y aplicaciones de aleaciones de Fe-Ni nanocristalinas electrodepositadas. El documento trata del uso de aleaciones de Fe-Ni nanoestructuradas como materiales de recubrimiento para proporcionar mayor solidez y resistencia al desgaste así como buenas propiedades magnéticas suaves de la aleación sin detrimento del coeficiente de dilatación térmica. Este compromiso es especialmente importante en electrónica y en aplicaciones en las que las propiedades magnéticas de los materiales son esenciales en combinación con la durabilidad y la resistencia superficial.

(2.4: PROCESOS ALTERNATIVOS DE RECUBRIMIENTO DE GRANO FINO)

Diversas patentes describen procesos de pulverización en polvo a baja temperatura para la preparación de recubrimientos metálicos.

Alkhimov en US 5.302.414 (1991) describe un procedimiento de pulverización dinámica de gas frío para aplicar un recubrimiento a un artículo introduciendo polvos de metal o de una aleación de metales, polvos de polímero o mezclas mecánicas de los mismos en un flujo de gas. El gas y las partículas (intervalo de tamaño medio de partícula: 1 a 50 micrones) forma un chorro supersónico (velocidad: 300 a 1.200 m/seg) a una temperatura considerablemente inferior a la temperatura de fusión del material en polvo. El chorro se dirige contra un artículo de un metal, una aleación o dieléctrico, recubriendo así el artículo con las partículas.

Tapphorn en US 6.915.964 (2005) describe un proceso de pulverización para formar recubrimientos por deposición en estado sólido y consolidación de partículas de polvo. El chorro de gas sónico o subsónico que contiene las partículas se dirige sobre la superficie de un objeto. Debido al impacto a alta velocidad y a la deformación plástica por calor, las partículas de polvo se unen de manera adhesiva al sustrato y se unen de manera cohesiva para formar materiales consolidados con uniones metalúrgicas. Las partículas de polvo y opcionalmente la superficie del objeto se calientan hasta una temperatura que reduce el límite de elasticidad y permite la deformación plástica a unos niveles de tensión de flujo bajas durante el impacto a alta velocidad. No tiene lugar fusión de las partículas de polvo.

(3: SUSTRATOS POLIMÉRICOS)

Sustratos permanentes adecuados incluyen materiales polímero, que opcionalmente pueden ser rellenados o reforzados con, p.ej., metales y aleaciones de metales, vidrio, cerámica, y materiales basados en carbono seleccionados del grupo de grafito, fibras de grafito y nanotubos de carbono. Por razones de resistencia y costo, los polímeros rellenos son materiales de sustrato de plástico muy deseables. El término "relleno" tal como se utiliza en este documento se refiere a resinas poliméricas que contienen rellenos minerales en polvo (es decir, 0,2-20 micrones) como talco, silicato de calcio, sílice, carbonato de calcio, alúmina, óxido de titanio, ferrita, y silicatos mixtos que están comercialmente disponibles de una variedad de fuentes con un contenido de relleno de hasta aproximadamente el cuarenta por ciento en peso. Si es necesario, p. ej., en el caso de sustratos no conductores o poco conductores y el uso de electrodeposición para la deposición del recubrimiento, la superficie de los sustratos

poliméricos puede metalizarse para hacerla suficientemente conductora para la electrodeposición. En este caso, la capa de recubrimiento de grano fino siempre es considerablemente más gruesa que la capa metalizada.

5 Poppe en US 3.655.433 (1972) describe sustratos de plástico no conductores especialmente adecuados para la electrodeposición, de manera que se mejora la adhesión del metal al material plástico incorporando entre un 1 y un 25 por ciento en peso de un resinato metálico en el polímero. Poliolefinas cristalinas, como polietileno, polipropileno y copolímero de propileno-etileno, se modifican con resinato de calcio, resinato de zinc, resinato de aluminio, resinato de sodio, resinato de potasio o resinato de amonio para mejorar la adherencia del metal a las mismas.

10 Ding en US 6.509.107 (2003) describe composiciones de poliolefina que son adecuadas para la galvanoplastia metálica y que se procesan fácilmente en artículos mediante diversos procedimientos de moldeo. Las mezclas de la invención incluyen preferentemente homopolímeros o copolímeros de poliolefinas, polímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno, y una mezcla de por lo menos un copolímero de monoolefina de estireno y por lo menos un copolímero de diolefina de estireno. Estas mezclas tienen una excelente capacidad de electrodeposición y propiedades físicas superiores que incluyen mayor rigidez, dureza, y estabilidad dimensional.

(4: METALIZAR SUSTRATOS POLIMÉRICOS)

20 Hoy en día se utilizan frecuentemente materiales de plástico para las piezas decorativas de los automóviles y otras aplicaciones debido a su bajo costo y facilidad de conformación/procesamiento por diversos medios. Es bien conocido en la técnica que los materiales de plástico pueden depositarse electrolíticamente para lograr un acabado estético concreto. El cromado decorativo que comprende sucesivas capas de cobre, níquel y cromo electrodepositadas es el proceso de elección. El electrodepósito debe adherirse bien al sustrato de plástico subyacente incluso en ambientes corrosivos y cuando se somete a ciclado térmico, como se encuentran en el trabajo al aire libre. La técnica anterior describe numerosos procesos para metalizar plásticos para hacerlos adecuados para la galvanoplastia tratando la superficie del sustrato para asegurar que los electrodepósitos se unen adecuadamente a la misma resultando en unos depósitos de metal duraderos y adherentes.

30 Liu en US 4.604.168 (1986) describe un procedimiento para preparar la superficie de un Nylon® relleno de mineral moldeado para recibir un recubrimiento metálico electrodepositado adherente que comprende las etapas de: exponer la superficie a una descarga luminiscente de plasma; depositar al vacío una película de cromo o titanio sobre la superficie tratada con plasma; depositar al vacío una película de níquel sobre la película de cromo o titanio para evitar la oxidación de la misma; y a continuación depositar al vacío una película de cobre sobre la película de níquel.

35 Stevenson en US 4.552.626 (1985) describe un proceso para el acabado metálico de resinas termoplásticas rellenas como el Nylon-6®. La superficie de la resina rellena a depositar electrolíticamente se limpia y se hace hidrófila y preferentemente se desvitrifica mediante un ácido o disolvente adecuado. Al menos una parte del relleno de la superficie se elimina, preferentemente mediante un ácido adecuado. Posteriormente se aplica una deposición no electrolítica para proporcionar un depósito de metal conductor seguido por la aplicación de al menos una capa metálica mediante electrodeposición para proporcionar una superficie metálica deseada resistente al desgaste y/o decorativa.

45 Conrod en US 5.376.248 (1994) describe un proceso de metalización directa en el que los sustratos de plástico pueden ser depositados electrolíticamente sin necesidad de deposición no electrolítica previa. El proceso utiliza una composición postactivadora especialmente formulada a una temperatura elevada para tratar el sustrato activado con una solución alcalina que contiene una cantidad efectiva de iones metálicos como Cu^{+2} que experimentan una reacción de dismutación.

50 Joshi en US 6.645.557 (2003) describe un procedimiento para formar una capa de metal conductora en una superficie no conductora poniendo en contacto la superficie no conductora con una mezcla o solución acuosa que contiene una sal estañosa para formar una superficie sensibilizada; poniendo en contacto la superficie sensibilizada con una mezcla o solución acuosa que contiene una sal de plata con un pH en el intervalo de aproximadamente 5 y aproximadamente 10 para formar una superficie catalizada; y depositando no electrolíticamente una superficie catalizada aplicando una solución de deposición no electrolítica a la superficie catalizada.

(5: ARTÍCULOS CON REVESTIMIENTO METÁLICO)

[ARTÍCULOS DEPORTIVOS]

60 En la técnica anterior se conocen artículos que comprenden sustratos recubiertos de metal hechos de plásticos y composites. Numerosos artículos, p. ej., artículos deportivos, piezas de automóvil, componentes industriales ligeros son propensos a fallos por rotura. Por ejemplo, el fallo/rotura de las puntas de las cañas de pescar es una importante causa de devolución al fabricante en período de garantía de cañas de pescar. Como los palos de golf se hacen oscilar muy cerca del suelo, no es inusual que la cabeza del palo golpee el suelo con una fuerza considerable, aplicando una gran fuerza o par a la parte más estrecha del eje, es decir, hasta la punta del eje que se une a la

cabeza del palo. Este impacto puede causar el fallo del eje composite en este punto, provocando que la punta del eje se rompa en o muy cerca de la cabeza del palo.

5 Sandman en US 5.538.769 (1969) describe un eje composite de grafito con una punta reforzada, adecuada para su uso en cañas de pescar o palos de golf. El eje incluye una base de eje hecha por lo menos parcialmente de material composite de grafito proporcionado en una o más capas. Estos ejes tienen puntas relativamente delgadas que normalmente son propensas a daños por impacto. La capa de refuerzo se extiende sólo una parte de la distancia de la longitud de la base del eje y pretende hacer el eje más resistente a los impactos que se producen en la punta lo que aumenta la durabilidad del eje sin disminuir el rendimiento de la caña de pescar o del palo de golf que incorpora el eje. La capa de refuerzo se aplica enrollando una cinta de refuerzo adecuada alrededor de la periferia exterior del eje.

10 Galloway en US 6.692.377 (2004) describe un eje de palo de golf mejorado de un material composite, como carbono/epoxi, y una lámina metálica envuelta en un patrón espiral alrededor de por lo menos una parte del cuerpo del eje. La lámina metálica aumenta la rigidez a la torsión del eje y mejora su rigidez a la flexión, lo que permite que la primera y la segunda frecuencias del palo de golf permanezcan en un intervalo deseado.

15 Palumbo en US 11/013.456 (2004), cedida al solicitante de esta solicitud, describe artículos para aplicaciones en automóviles, aeroespaciales y para la industria manufacturera y de defensa que incluyen ejes o tubos utilizados, por ejemplo, como ejes de palos de golf, bastones de esquí y de senderismo, cañas de pescar o cuadros de bicicleta, cuchillas de patines y snowboards que se depositan electrolíticamente por lo menos parcialmente con capas de grano fino de materiales metálicos seleccionados. También se describen piezas recubiertas con geometría compleja. De manera alternativa, artículos como los ejes de palos de golf cónicos o cilíndricos, secciones de cañas de pescar o ejes de bastones de senderismo, placas o láminas y similares también pueden ser materiales metálicos de grano fino formados por electrodeposición en un mandril o sustrato temporal adecuado que proporciona componentes fuertes, dúctiles y ligeros que presentan un alto coeficiente de restitución y una gran rigidez.

20 Yanagioka en US 4.188.032 (1980) describe un eje de palo de golf niquelado hecho con un material reforzado con fibra que tiene sobre prácticamente toda su superficie exterior una galvanoplastia metálica seleccionada del grupo que consiste en níquel y aleaciones basadas en níquel con el fin de proporcionar un recubrimiento resistente al desgaste. El recubrimiento de níquel no electrolítico de elección es de 20 µm de espesor y el tiempo de deposición es de 20 horas, resultando en una velocidad de deposición de 1 µm/h.

25 Chappel en US 6.346.052 (2002) describe hierros de palos golf con una estructura multicapa. La cabeza del palo de golf comprende un núcleo de aleación de níquel suave y un recubrimiento de cromo duro. El proceso utilizado para producir las cabezas de los palos de golf implica un proceso de moldeo por inversión en el que el núcleo de aleación de níquel suave se moldea y el recubrimiento de cromo duro se electrodeposita sobre el núcleo. A diferencia del cromo decorativo utilizado en los palos de golf de la técnica anterior (dureza de aproximadamente 35 a 45 Rockwell C, espesores típicos entre 0,05 y 0,2 mil) la capa exterior de cromo utilizada en la invención es de entre 0,8 mils y aproximadamente 1 mil (20 µm a 25 µm) de espesor, que es por lo menos cuatro veces más gruesa que las aplicaciones convencionales de cromo decorativo en los palos de la técnica anterior. El cromado duro empleado proporciona durabilidad sin comprometer las características de tacto de primera calidad del núcleo de aleación de níquel relativamente suave cuando se golpea una pelota de golf.

30 Heinrich en US 6.679.788 (2004) describe una cabeza de palo de golf en la que al menos parte de la cara de golpeo está recubierta con aleaciones de metaloides y metales de transición con una dureza por encima de los 1.250 VHN mediante un procedimiento de pulverización térmica con velocidades medias de pulverización de partícula superior a 500 m/s.

35 Aunque las placas frontales y las cabezas del palo de golf están hechas principalmente de metal, pueden utilizarse materiales poliméricos. En este contexto se hace referencia a Pond, US 5.524.331 (1996) que describe un procedimiento para moldear un inserto composite de resina de grafito-epoxi dentro de un hueco de una cara de una cabeza palo de golf de metal. El objetivo de este enfoque se dirige a desplazar el peso del centro y aumentar el momento de inercia.

40 Schmidt en US 5.485.997 (1996), describe una cabeza de putter de golf con un inserto en la placa frontal compuesto de un material no metálico como un elastómero para ampliar el punto dulce y mejorar la ponderación periférica.

45 Numerosas publicaciones describen raquetas de deporte reforzadas y endurecidas mediante placas o correas estructurales en las superficies interiores o exteriores, o dentro de la pared del asa y del marco, incluyendo Stauffer (US 3.949.988 (1976), Matsuoka en JP2000061005 (1998) y JP09285569 (1996).

50 Reed en US 5.655.981 (1997) describe un eje para un palo de hockey, que comprende un material no metálico recubierto en primer lugar por una capa de un material polimérico resiliente pero fuerte, una segunda capa compuesta por un metal que incluye aluminio, cobre, oro y plata y una tercera capa compuesta por un material claro, resiliente y fuerte. La capa metálica delgada se aplica al sustrato mediante un proceso de deposición de vapor al

vacío. La capa base, la capa metálica y la capa superior tienen un espesor global inferior a 3 mils. El único propósito de la capa metálica delgada [espesor máximo de 0,01 mils (0,25 µm)], es mejorar la apariencia.

5 [CASQUILLOS DE MUNICIÓN DE POLÍMERO]

Burgess en US 3.749.021 (1973) describe un casquillo de cartucho de munición de plástico con revestimiento metálico. Una película de metal de níquel o cromo, preferentemente entre 0,05 y 0,1 mils de espesor se deposita electrolíticamente sobre un casquillo de cartucho de plástico para aumentar la solidez, la resistencia a quemaduras y la abrasión así como la lubricidad del casquillo del cartucho. El casquillo de plástico puede comprender un plástico reforzado con fibra o relleno. También puede emplearse un revestimiento metálico depositado electrolíticamente preferentemente de 5 a 7 mils de espesor junto con casquillos de plástico no reforzados para aumentar la resistencia del casquillo en zonas seleccionadas.

10 Husseini en US 6.845.716 (2005) describe un casquillo de cartucho de plástico moldeado que se moldea alrededor de por lo menos una parte del proyectil. Resina ZYTEL®, una resina de Nylon® 612 modificada para aumentar la respuesta elástica, disponible en E.I. DuPont De Nemours Co., y es un material especialmente adecuado para el casquillo del cartucho. La base puede ser una base de metal, como una base de latón, una base de material plástico, una base de cerámica, una base composite, o combinaciones de las mismas.

20 [ARTÍCULOS PARA AUTOMÓVILES]

En la técnica anterior se conocen diversos artículos para automóviles hechos de plásticos y composites opcionalmente recubiertos de metal para la apariencia y la protección contra la corrosión. Piezas exteriores de automóvil, como una calandra o un tapacubos, generalmente contienen capas de metal más gruesas y están formuladas para soportar un entorno más agresivo que las piezas interiores del automóvil o las piezas decorativas para electrodomésticos.

30 Wang en US 6.010.196 (2000) describe una rueda de vehículo con un cromado simulado formado colocando un tapacubos cromado delgado hecho preferentemente de un sustrato de plástico sobre una rueda de vehículo convencional no depositada electrolíticamente. El tapacubos tiene un contorno e incluye unos patrones de superficie que son idénticos al contorno y a los patrones de superficie de la rueda del vehículo proporcionando así la apariencia de una rueda de vehículo cromada sólida.

35 Vander Togtin US 4.999.227 (1991) describe un parachoques de automóvil que comprende un carcasa de plástico tipo ABS moldeado por inyección que puede recubrirse electrolíticamente. La carcasa de plástico se deposita electrolíticamente con metal cromo y a continuación se rellena por inyección de ionómeros de etileno. La estructura composite tiene una agradable apariencia metálica, es ligera, fácil de fabricar y sin embargo tiene la integridad estructural necesaria para servir como elemento resistente al impacto en el automóvil.

40 Luch en US 4.429.020 (1984) describe artículo composite de metal-polímero, p. ej., pomos, tuercas, guarnecidos o adornos, componentes de automóvil incluyendo calandras, biseles de faro y lo que los rodea, tapacubos, embellecedores, bujes y piezas similares, que tienen superficies de metal de tono plateado. Materiales poliméricos adecuados que pueden electrodepositarse directamente incluyen polivinilos, poliolefinas, poliestirenos, elastómeros, poliamidas y poliésteres y contienen azufre y negro de carbono. La superficie del polímero se deposita electrolíticamente con una aleación de estaño y metales del Grupo VIII. Se dispone una capa de Ni adherente duradera entre el cuerpo de plástico y la galvanoplastia superficial.

50 Anderson en US 4.671.552 (1987) describe un parachoques mejorado hecho de placas de plástico rígido como ABS y tubos de acero o Al para su uso en vehículos de tipo camión ligero, como camionetas, furgonetas y vehículos de tracción en las cuatro ruedas que es considerablemente más ligero (quizás un tercio del peso) y sustancialmente más barato (quizás un tercio del coste) que una unidad de acero comparable, que sin embargo puede proporcionarse con una apariencia equivalente a un parachoques con revestimiento de acero correspondiente. Los parachoques incluyen placas de extremo que pueden ser reforzadas.

55 Buckley en US 6.802.232 (2004) describe pedales de freno y de acelerador para vehículos utilitarios y de golf hechos de plástico moldeado. El conjunto de brazo de pedal se moldea por inyección de manera que el brazo y el elemento de pedal se moldean de manera integrada. El conjunto de brazo de pedal puede incluir un elemento de refuerzo interno que queda encapsulado dentro del conjunto de brazo de pedal para una mayor rigidez estructural.

60 Smith en US 10/700.887 (2003) describe un estribo para un automóvil o camión ligero que consiste en una sección superior termoplástica moldeada con un acabado de automóvil de clase A y una sección inferior con nervios de refuerzo y soportes de montaje. La sección superior incluye tres capas: una película de pintura con un acabado de automóvil de clase A, una capa delgada de poliolefina termoplástica (TPO) y una capa gruesa de polipropileno. La sección inferior es homogénea y puede ser un plástico como TPO, polipropileno o polietileno de alta densidad (HDPE), que puede contener adicionalmente fibras de refuerzo de vidrio cortadas orientadas aleatoriamente. Las dos secciones se fijan entre sí alrededor de sus periferias mediante unión autógena.

Objetos y Resumen de la Invención

- 5 Es un objetivo de la presente invención proporcionar artículos fuertes y ligeros para su uso en artículos deportivos, componentes de automóvil, aeroespaciales e industriales, que tengan una capa metálica estructural de grano fino sobre un sustrato polimérico. La capa composite de matriz de metal, aleación de metales o metal de grano fino de alta resistencia se aplica al sustrato polímero, p. ej., mediante un proceso de deposición de metal adecuado o medios de unión alternativos que incluyen el encolado, para mejorar la relación global resistencia-peso, mejorar las características de amortiguación y/o proporcionar superficies externas o internas de gran dureza, gran resiliencia, gran límite de elasticidad, gran resistencia al rayado y al desgaste y una apariencia atractiva.
- 10 Es un objetivo de la invención proporcionar materiales metálicos de grano fino para hacer los artículos fuertes, resistentes al desgaste y a la abrasión y ligeros. Es un objetivo sintetizar el material metálico de grano fino mediante un proceso de producción conveniente y rentable que incluya técnicas de electrodeposición, deposición física en fase de vapor (PVD), deposición química en fase de vapor (CVD), condensación de gas y pulverización en frío.
- 15 Es un objetivo de la invención aplicar el recubrimiento metálico de grano fino a por lo menos parte de la superficie de un artículo hecho sustancialmente de un material polímero relleno o no relleno, p. ej., un composite de resina epoxi/fibra de grafito, poliamida, poliamida rellena de vidrio, poliéster, politalamida, polipropileno, policarbonato politetrafluoretileno (PTFE), cloruro de polivinilo (PVC) o acrilonitrilo butadieno estireno (ABS). Si es necesario, la superficie del sustrato polímero puede hacerse conductora, p. ej., recubriendo la superficie con una capa delgada de plata, níquel, cobre o similar o una combinación de dos cualesquiera de estos metales o todos ellos mediante cualquier número de procesos adecuados incluyendo reducción química (deposición no electrolítica o pulverización por reducción química), pulverización térmica, deposición química en fase de vapor, deposición física en fase de vapor o mediante dos cualesquiera o más de ellos. De manera alternativa, la capa conductora intermedia comprende materiales poliméricos con partículas conductoras en los mismos, p. ej., pinturas conductoras, epoxi conductor o materiales poliméricos adhesivos. Las partículas conductoras se componen de o contienen Ag, Ni o Cu o grafito u otro carbono conductor o una combinación de dos o más de los mismos.
- 20 Es un objetivo de la invención tratar previamente la superficie del sustrato polimérico para lograr una rugosidad superficial del ámbito de $R_a=0,25 \mu\text{m}$ a $R_a=25 \mu\text{m}$ antes de aplicar el recubrimiento metálico de grano fino. En el contexto de esta solicitud la Rugosidad Media R_a se define como la media, aritmética de los valores absolutos de las desviaciones del perfil desde la línea media y es con diferencia el parámetro más comúnmente utilizado en la medición del acabado de la superficie.
- 25 Es un objetivo de esta invención proporcionar un proceso capaz de aplicar materiales metálicos de grano fino a tubos, a ejes así como a artículos con formas complejas.
- 30 Es un objetivo de esta invención proporcionar ejes, tubos u otras formas adecuadas para artículos deportivos, componentes de automóvil e industriales y similares que sean ligeros, resistentes a la abrasión, resistentes a la deformación permanente y que no se fragmenten cuando se agrietan o rompen.
- 35 Es un objetivo de esta invención proporcionar artículos, incluyendo cabezas de palos de golf, ejes de palos de golf, palos de hockey, palos de lacrosse, ejes de bastones de esquí o senderismo, cañas de pescar, bates de béisbol/softbol, tubos para uso en cuadros de bicicletas, ejes de flecha y casquillos de cartuchos de polímero que estén al menos parcialmente recubiertos con o encapsulados por una capa metálica de grano fino.
- 40 Es un objetivo de esta invención proporcionar artículos que estén por lo menos parcialmente recubiertos con o encapsulados por una capa metálica de grano fino con un límite de elasticidad de por lo menos 300 MPa, preferentemente por lo menos 500 MPa y más preferentemente por lo menos 750 MPa.
- 45 Es un objetivo de esta invención proporcionar artículos que estén por lo menos parcialmente recubiertos con o encapsulados por un material metálico de grano fino y sean más del 5%, preferentemente más del 10%, más preferentemente más del 20% y aún más preferentemente más del 40% más ligeros que los artículos convencionales.
- 50 Es un objetivo de la invención proporcionar un palo de golf capaz de lograr un mayor rendimiento en la distancia de vuelo, proporcionar un mayor control sobre la cabeza y el eje del palo y/o proporcionar una mayor distancia de vuelo de la pelota de golf y mejores características de precisión, así como mejores características de amortiguación de vibración a un peso global bajo.
- 55 Es un objetivo de esta invención proporcionar, ejes de flechas basados en fibra de grafito/epoxi que estén por lo menos parcialmente recubiertos con o encapsulados por una capa metálica de grano fino y proporcionen una mayor rigidez y no se flexionen al golpear un objeto duro y que proporcionen una alta resistencia específica y sigan siendo sin embargo ligeros permitiendo que las flechas alcancen velocidades mayores y que por lo tanto proporcionen una mayor energía cinética tras el impacto.
- 60
- 65

Es un objetivo de esta invención proporcionar munición ligera con casquillo de polímero a costo reducido en comparación con la munición convencional que es adecuada para utilizar en armas de repetición.

Es un objetivo de esta invención recubrir o cubrir por lo menos parcialmente la superficie interior o exterior de piezas que incluyan formas complejas como raquetas (p. ej., de tenis, squash, bádminton, etc., bates de béisbol, esquís, cabezas y/o placas frontales de palos de golf) u otros equipos deportivos, componentes de automóvil (p. ej., parachoques, soportes, estribos) y componentes industriales con materiales metálicos de grano fino que sean fuertes, ligeros, tengan una gran rigidez, resistan la deformación y tengan altas frecuencias de vibración naturales, así como que muestren una gran resiliencia, al tiempo que se fabriquen mediante un procedimiento conveniente y rentable.

Es un objetivo de la invención proporcionar artículos con materiales metálicos de grano fino fuertes y duros, que puedan reforzarse adicionalmente mediante la aplicación de un tratamiento térmico adecuado después de la electrodeposición/electroformación.

Es un objetivo de la invención aplicar una capa composite de matriz de metal, aleación de metales o metal de grano fino a por lo menos parte de la superficie interior o exterior de un artículo incluyendo una cabeza de palo de golf que comprenda un sustrato de plástico [p. ej., acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), poliamidas incluyendo Nylon®, poliolefinas termoplásticas (TPOs); policarbonato, p. ej., moldeado por soplado o por inyección) con el fin de formar una cabeza de palo de golf con:

- (a) una zona frontal de gran resiliencia, de peso ligero, y que proporcione una mayor distancia de drive a la pelota de golf;
- (b) características de amortiguación que proporcionen un "sonido" y "una sensación" superiores p.ej. al golpear una pelota de golf;
- (c) alta relación resistencia/peso que permita la ponderación estratégica del perímetro de la cabeza del palo; y
- (d) una superficie externa de gran dureza para una mayor resistencia al rayado y al desgaste.

Es un objetivo de la invención aplicar una capa composite de matriz de metal, aleación de metales o metal de grano fino a por lo menos una parte de la superficie interior o exterior de p.ej. componentes estructurales de automóvil para lograr:

- (a) mayor rendimiento resistencia/peso donde un recubrimiento de grano fino fuerte y delgado permite el diseño de piezas donde el espacio es una limitación, sustituyendo grandes piezas voluminosas;
- (b) mayor rigidez donde el recubrimiento de grano fino ligero proporciona una mejora en la rigidez a la flexión y un aumento de la frecuencia natural de vibración, en muchos casos aprovechando factores de forma con la ubicación del recubrimiento y/o la carcasa de metal;
- (c) mayor resistencia al impacto, rendimiento de fatiga y deformación; y
- (d) una superficie externa de gran dureza para mayor resistencia al rayado y al desgaste.

Con el fin de lograr estos objetivos y mejorar las propiedades de artículos comerciales, en concreto equipos deportivos, piezas de automóvil, componentes aeroespaciales e industriales, la invención según una forma de realización proporciona un artículo con un recubrimiento composite de matriz de metal, aleación de metales o metal de grano fino con un tamaño medio de grano entre 2 nm y 750 nm, un espesor de entre 25 μ m y 5 mm y hasta tanto como 5 cm y una dureza de entre 200 VHN y 3.000 VHN. El recubrimiento presenta una resiliencia de por lo menos 0,25 MPa y hasta 25 MPa y un límite de deformación elástica de por lo menos 0,25% y hasta 2,00%.

Descripción de la Invención

Procesos adecuados para producir o recubrir artículos según la invención incluyen técnicas de electrodeposición, deposición física en fase de vapor (PVD), deposición química en fase de vapor (CVD), condensación de gas y pulverización en frío.

En el caso en el que se utilice electrodeposición como el proceso para producir artículos y componentes de equipos deportivos según la invención, comprende las etapas de, colocar las piezas de trabajo metalizadas o metálicas o el mandril reutilizable/sustrato temporal que será depositado electrolíticamente en un tanque de galvanoplastia que contiene un electrolito adecuado, proporcionando conexiones eléctricas al mandril/sustrato temporal que será depositado electrolíticamente y a uno de varios ánodos, formando y electrodepositando un material metálico con un tamaño de grano medio inferior a 1.000 nm en por lo menos una parte de la superficie de la pieza de trabajo utilizando un proceso de electrodeposición por impulsos (5-100% de ciclo de servicio) o de C.C. adecuado descrito en DE 10.288.323 (2005), cedida al solicitante de esta solicitud. DE 10.288.323 se incorpora en este documento por referencia por su descripción de técnicas de electrodeposición que pueden utilizarse en la preparación de artículos según la presente invención.

ES 2 369 370 T3

Las velocidades de deposición requeridas son por lo menos 25 µm/h, preferentemente 50 µm/h y más preferentemente superiores a 75 µm/h.

5 Pueden aplicarse procesos de deposición de metal adecuados para crear recubrimientos de alta resistencia de metales puros o aleaciones de metales seleccionados del grupo de Ag, Al, Au, Cu, Co, Cr, Ni, Sn, Fe, Pt, Ti, W, Zn y Zr y elementos de aleación seleccionados de entre Mo, W, B, C, P, S y Si y composites de matriz de metal de metales puros o aleaciones con aditivos particulados como polvos, fibras, nanotubos, escamas, polvos metálicos, polvos de aleaciones de metales y polvos de óxido metálico de Al, Co, Cu, In, Mg, Ni, Si, Sn, V y Zn; nitruros de Al, B, Si y Ti; C (grafito, diamante, nanotubos, fullerenos Buckminster); carburos de B, Cr, Bi, Si, Ti, W; y materiales autolubricantes como MoS₂ o materiales orgánicos, p. ej., PTFE. Los procesos adecuados pueden emplearse para crear alta resistencia, recubrimientos equiaxiales en componentes metálicos, o componentes no conductores que, opcionalmente han sido metalizados.

10
15 Materiales de sustratos poliméricos permanentes adecuados incluyen composites de resina epoxi rellenos o no rellenos, poliamida, poliéster, politalamida, polipropileno, policarbonato, cloruro de polivinilo (PVC), poliolefinas termoplásticas (typos), policarbonato de politetrafluoretileno (PTFE) y acrilonitrilo butadieno estireno (ABS). Rellenos adecuados incluyen fibras de vidrio, carbono, nanotubos de carbono, grafito, fibras de grafito, metales, aleaciones de metales, cerámica y rellenos minerales como el talco, silicato de calcio, sílice, carbonato de calcio, alúmina, óxido de titanio, ferrita y silicatos mixtos. Resinas de poliamida de calidad para galvanoplastia rellenas de mineral que contienen rellenos minerales en polvo (p. ej. 0,02-20 micrones) como talco, silicato de calcio, sílice, carbonato de calcio, alúmina, óxido de titanio, ferrita, y silicatos mixtos (p. ej., bentonita o piedra pómez) con contenido mineral de hasta aproximadamente el cuarenta por ciento en peso y que proporcionan una gran resistencia a un costo relativamente bajo son sustratos particularmente adecuados. Las poliamidas adecuadas están disponibles en una serie de proveedores que incluyen Allied Chemical, Firestone, DuPont y Monsanto, por nombrar algunos. Otros sustratos adecuados incluyen acrylonitrilo butadieno estireno (ABS) y poliolefinas termoplásticas (TPO), disponibles en "calidad para galvanoplastia" y opcionalmente reforzadas por una variedad de rellenos que incluyen fibra de vidrio.

20
25
30 La superficie de la pieza polimérica tal que preparada mediante cualquier moldeo adecuado u operación de formación es por lo general bastante lisa y la rugosidad superficial Ra<0,1 µm. Para mejorar la adherencia del recubrimiento metálico la superficie que será recubierta se hace rugosa mediante cualquier número de medios adecuados que incluyen, p. ej., la abrasión mecánica, el grabado químico y por plasma para lograr una rugosidad superficial en el intervalo de Ra=0,25 µm a Ra=25 µm.

35 El siguiente listado describe intervalos adecuados de parámetro de operación para poner en práctica la invención:

Espesor Mínimo de Capa Metálica:	25 µm; 30 µm; 50 µm
Espesor Máximo de Capa Metálica:	5 mm,
Intervalo de Tamaño de Grano Medio Mínimo:	2 nm, 5 nm
Intervalo de Tamaño de Grano Medio Máximo:	750 nm
Dureza Mínima (VHN):	200; 300; 400
Dureza Máxima (VHN):	1.000; 2.000; 3.000;
Intervalo de Velocidad de Deposición:	10-500 µm/hr
Intervalo de Límite de Elasticidad:	200 MPa a 2750 MPa
Módulo de Resiliencia Mínimo de la Capa Metálica de Grano Fino:	0,25 MPa, 1 MPa, 2 MPa, 5 MPa, 7 MPa
Módulo de Resiliencia Máximo de la Capa Metálica de Grano Fino:	12 MPa, 25 MPa
Intervalo de Límite Elástico:	0,25 % - 2,00 %
Intervalo de Contenido de Partículas:	2,5 % a 75 % en volumen
Resistencia a la Fatiga:	TBD
Mínima Rugosidad Superficial de Sustrato [Ra (µm)]	0,25, 0,4, 0,5, 1
Máxima Rugosidad Superficial de Sustrato [Ra (µm)]	5, 10, 25

40 Los materiales metálicos de grano fino de la presente invención contienen opcionalmente por lo menos 2,5% en volumen de particulado, preferentemente por lo menos 5% y hasta 75% en volumen de particulado. El particulado puede seleccionarse del grupo de polvos metálicos, polvos de aleaciones de metales y polvos de óxido metálico de Ag, Al, Co, Cu, In, Mg, Ni, Si, Sn, Pt, Ti, V, W y Zn; nitruros de Al, B, Si y Ti; C (grafito, carbono, nanotubos de carbono, o diamante); carburos de B, Cr, Bi, Si, Ti, W; MoS₂; cerámica, vidrio y materiales orgánicos como PTFE y otros materiales poliméricos (PVC, PE, PP, ABS). El tamaño medio de partícula de las partículas es por lo general inferior a 10.000 nm (10 µm), 5.000 nm (5 µm), 1.000 nm (1 µm), y más preferentemente inferior a 500 nm.

45
50 La presente invención proporciona la aplicación de materiales metálicos de grano fino con un espesor de por lo menos 0,025 mm, preferentemente más de 0,030 mm, más preferentemente más de 0,05 mm y aún más preferentemente más 0,1 mm a la superficie de artículos apropiados. Artículos adecuados incluyen artículos deportivos como cabezas de palos de golf, insertos para cabezas de palos de golf, placas frontales para palos de golf, ejes para palos de golf, palos de hockey, bastones de senderismo y esquí, cañas de pescar, flechas etc. y artículos con formas complejas como bates de béisbol, cuchillas de patines, snowboards y raquetas de tenis.

Artículos adecuados para automóvil incluyen parachoques, pedales de freno, acelerador o embrague, distribuidores de combustible, estribos, spoilers, puntas de silenciador, ruedas, chasis de vehículo, soportes estructurales.

5 Los materiales metálicos de grano fino de esta invención tienen un tamaño medio de grano en el intervalo de 2 a 750 nm, más preferentemente entre 10 y 500 nm y aún más preferentemente entre 15 nm y 300 nm.

10 Los materiales metálicos de grano fino de esta invención tienen un módulo de resiliencia de por lo menos 0,25 MPa, preferentemente por lo menos 1 MPa, más preferentemente por lo menos 2 MPa, más preferentemente por lo menos 5 MPa y aún más preferentemente por lo menos 7 MPa y hasta 25 MPa.

15 Los materiales metálicos de grano fino de esta invención tienen un límite elástico de por lo menos aproximadamente 0,75%, y preferentemente superior a aproximadamente 1,0%; y preferentemente superior a aproximadamente 1,5% y hasta 2,0%.

20 Para garantizar la fiabilidad de las piezas, es preferible mantener el espesor medio respecto al intervalo de tamaño de grano medio de la capa de material metálico de grano fino en un valor mínimo de 10, preferentemente superior a 500, y más preferentemente superior a 1.000; y hasta 1.250.000 y tanto como 25.000.000.

25 En una forma de realización preferente del proceso de esta invención, el refuerzo por dispersión de los materiales metálicos de grano fino se lleva a cabo mediante un tratamiento térmico posterior.

Según esta invención, los trozos o secciones pueden formarse en zonas seleccionadas del sustrato polimérico, sin necesidad de recubrir todo el artículo.

30 Según esta invención los trozos o manguitos de los materiales metálicos de grano fino no son necesariamente uniformes en espesor y pueden aplicarse para, p. ej., permitir un depósito más grueso en secciones seleccionadas o en secciones especialmente propensas a un uso intensivo como placas frontales de palos de golf, el extremo final de las cañas de pescar y ejes para palos de golf, bastones de esquí o senderismo etc.

30 Breve Descripción de los Dibujos

Para ilustrar mejor la invención mediante ejemplos, se proporcionan descripciones para formas de realización adecuadas del procedimiento/proceso/aparato según la invención en la que:

35 La Figura 1 es una imagen de una vista en sección transversal de un recubrimiento de n-Ni aplicado a un palo de golf híbrido de grafito/epoxi.

La Figura 2 es una imagen de una casquillo de munición de polímero (calibre 0,233) que ha sido reforzado mediante una capa de Ni-20Fe de grano fino, después de disparar.

40 La Figura 3 es una imagen de un laminado de n-Ni-P/epoxi grueso de 5 mm producido para formar conjuntos laminados gruesos (> 5 mm).

La Figura 4 es una imagen de una cinta adhesiva de n-Ni-10Fe aplicada a una pieza de automóvil tubular.

La Figura 5 muestra un parachoques de plástico para un camión que contiene un recubrimiento metálico de grano fino para añadir rigidez. (plástico de 6 mm con recubrimiento de n-Ni-20Fe de 0,001").

45 La Figura 6 muestra la deflexión del parachoques de plástico que contiene un recubrimiento metálico de grano fino con una carga de 2501b aplicada en la traviesa delantera. (Deflexión ideal: <25 mm; Rendimiento 24,6 mm).

La Figura 7 muestra secciones de piezas de estribo de automóvil de acero inoxidable (derecha) y ABS/PC nanorecubierto (izquierda).

50 La presente invención está destinada a la deposición de materiales metálicos de grano fino sobre artículos en forma de recubrimientos internos o externos o electroformación de materiales metálicos de grano fino que comprenden un metal o aleación seleccionado de entre Cu, Co, Cr, Ni, Fe, Sn, Mo y Zn opcionalmente con particulado disperso en la capa de grano fino y la posterior aplicación de los materiales metálicos de grano fino al sustrato.

55 Descripción Detallada de la Forma de Realización Preferente

Esta invención se basa en la producción de recubrimientos de grano fino mediante procesos adecuados de deposición de metales que incluyen la electrodeposición por impulsos o de CC.

60 La persona experta en la técnica de galvanoplastia, junto con, p. ej., US 5.352.266 (1994), US 5.433.797 (1995) y en DE 10.288.323 (2005) [= US 10/516,300 (2002) y WO2004/001100 A1 2002] ya citadas, sabrá cómo electrodepositar aleaciones o metales de grano fino seleccionados mediante la selección de formulaciones de baño de galvanoplastia y condiciones de galvanoplastia adecuadas. Estas patentes se incorporan en este documento para referencia por su descripción de procedimientos de electrodeposición. Opcionalmente, pueden suspenderse partículas sólidas en el electrolito y se incluyen en el depósito como se describe en DE 10.288.323 (2005).

65

La persona experta en la técnica de PVD, CVD y pulverización en frío también sabrá cómo depositar capas metálicas de grano fino seleccionadas sobre sustratos adecuados.

5 La minimización del peso de los artículos, que es deseable para numerosas aplicaciones, puede lograrse aumentando la resistencia de los materiales metálicos mediante reducción del tamaño de grano. Dependiendo de la ductilidad requerida, el tamaño de grano de, p. ej., recubrimientos basados en Ni en el intervalo de 2 nm a 750 nm, preferentemente 10 nm a 500 nm proporcionan propiedades mecánicas adecuadas.

10 Dependiendo de los requisitos de la aplicación en particular, también pueden modificarse las propiedades del material, p. ej., incorporando lubricantes secos (como MoS₂ y PTFE), abrasión o partículas resistentes al desgaste. Por tanto, puede utilizarse la incorporación de una fracción en volumen suficiente de partículas para mejorar adicionalmente las propiedades del material. En general, las partículas pueden seleccionarse de entre el grupo de polvos metálicos, polvos de aleaciones de metales y polvos de óxidos metálicos de Al, Co, Cu, In, Mg, Ni, Si, Sn y Zn; nitruros de Al, B, Si y Ti; C (grafito, diamante, nanotubos, y/o fullerenos Buckminster); carburos de B, Si, Ti, W; materiales autolubricantes como MoS₂, materiales orgánicos como PTFE y materiales poliméricos.

15 Como se ha señalado más arriba, aplicaciones especialmente adecuadas para los materiales metálicos de grano fino descritos en este documento incluyen palos de golf, bastones de esquí, cañas de pescar, palos de hockey, raquetas de tenis, cuadros de bicicleta y otros artículos y estructuras compuestas por composites de grafito, polímero o metal convencional que están recubiertos sobre por lo menos parte de las superficies interior y/o exterior. Metales convencionales, p. ej., aluminio, cobre, níquel y sus aleaciones son relativamente blandos, se deforman permanentemente y se rompen fácilmente como resultado de las cargas de flexión y torsión a las que se enfrentan durante su uso. Además, estos materiales con tamaños de grano convencionales por encima de los 10 µm, generalmente presentan una baja resistencia a la abrasión y se cortan o rayan fácilmente y pueden beneficiarse de la capa metálica de grano fino descrita en esta invención. Ejes hechos de composites de resinas sintéticas y filamentos son más resilientes a las fuerzas de torsión que el aluminio, pero carecen de resistencia suficiente. Sin embargo, esta deficiencia puede superarse mediante la aplicación de una capa metálica de grano fino según la presente invención.

30 La distancia de rebote de un objeto, p. ej., una pelota de golf, pelota de tenis, béisbol o similares cuando impacta sobre un cierto material es una función del módulo de resiliencia, U_r, del material, que se expresa como:

35
$$U_r = \frac{1}{2} \sigma_y \epsilon_y = \frac{\sigma_y^2}{2E}$$

40 (Metals Handbook, Novena Edición, Volumen 8, Mecánica. Testing, American Society for Metals, Materials Park, Ohio, 44073)

45 Donde ε_y es la máxima tensión natural en el límite de elasticidad, σ_y representa el límite de elasticidad y E el módulo de elasticidad. Como los materiales de grano fino descritos en esta invención poseen valores de límite de elasticidad, σ_y, que son de tres a cinco y hasta diez veces mayores que los de los metales convencionales de grano grueso, la resiliencia (capacidad de distancia de rebote) puede por lo tanto aumentarse de nueve a veinticinco veces y hasta cien veces. Sin embargo, el módulo de elasticidad E no se ve afectado por lo general al reducir el tamaño de grano de un material metálico dado, siempre que el material sea completamente denso. Sin embargo, el módulo de elasticidad puede modificarse p.ej. utilizando composites de matriz de metal.

50 Propiedades de materiales requeridas para una serie de aplicaciones también incluyen un límite alto en la relación tensión elástica/rotura. Bajas características de amortiguación (baja absorción y alta re-liberación de energía) garantizan que incluso después de una alta carga y deformación por tensión el material recupera su forma original como se requiere en las caras de golpeo, p.ej., en aplicaciones para automóviles seleccionadas o artículos deportivos como placas frontales de cabeza de palo de golf y bates de béisbol. Metales convencionales tienen límites de deformación elástica de 0,65% o menos. La actual invención se refiere a materiales metálicos con límites elásticos de por lo menos aproximadamente un 0,75%, preferentemente superior a aproximadamente 1,0%; y preferentemente superior a 1,5% y hasta 2,0%.

60 La Figura 1 es una imagen de una vista en sección transversal de un recubrimiento de n-Ni aplicado a un palo de golf de grafito/epoxi. Los composites de fibra de carbono poseen mucha mayor rigidez específica y menor densidad que el acero; sin embargo, el palo de golf de fibra de carbono ligero presenta torsión indeseable de la cabeza del palo respecto al eje en el “downswing” y especialmente en el contacto con la bola, resultando en una pobre precisión y distancia de vuelo. Esta limitación puede superarse recubriendo por lo menos 10% de la superficie externa y/o interna del eje composite con la capa metálica de grano fino descrita.

65

La Figura 2 es una imagen de un cartucho de munición de polímero con una base que se ha reforzado mediante una capa de Ni-20Fe de grano fino. La capa de material metálico de grano fino proporciona alta resistencia y un bajo coeficiente de fricción.

5 La Figura 3 es una imagen de un laminado de resina de n-Ni-P/epoxi grueso de 5 mm producido para formar conjuntos laminados gruesos (>5 mm) según una forma de realización preferida.

10 La Figura 4 es una imagen de una cinta adhesiva de n-Ni-10Fe aplicada a una pieza de automóvil tubular. Como se describirá con mayor detalle más adelante, esta capa metálica de grano fino puede aplicarse como una cinta adhesiva a por lo menos parte del artículo de polímero.

15 La figura 5 muestra un parachoques de plástico para un camión que contiene un recubrimiento metálico de grano fino (n-Ni-20Fe) para añadir rigidez. Esta pieza está moldeada por soplado en PC/ABS y con plástico sólo, no cumple con los requisitos de deflexión y vibración para la aplicación. Pueden cumplirse los requisitos de rendimiento añadiendo el recubrimiento metálico de grano fino rígido y ligero.

20 La figura 6 muestra la deflexión que sufre el parachoques de plástico que contiene el recubrimiento metálico de grano fino con 250 lbf aplicadas en la traviesa para que sea de 24,6 mm lo que cumple con el requisito de una deflexión máxima de 25 mm.

25 La figura 7 muestra secciones de PC nano-recubierto/ABS y piezas de estribo de automóvil de acero inoxidable.

Actualmente se utilizan comúnmente diversos materiales no metálicos en la fabricación de artículos deportivos, componentes de automóvil, piezas aeroespaciales o artículos industriales e incluyen composites de matriz de resina polimérica que emplean materiales que incluyen fibras de carbono, matriz cerámica, fibras de arámda, fibras de polietileno, boro, fibra de vidrio, y diversos termoplásticos que incluyen, pero no se limitan a, polipropileno, polietileno, poliestireno, vinilos, acrílicos, nailon y policarbonatos, entre otros.

30 Como se ha destacado pueden utilizarse una serie de procesos para aplicar el material metálico de grano fino a los sustratos de polímero. En el caso del PVD, CVD, pulverización en frío o la aplicación de una cinta metálica de grano fino adhesiva, la superficie del sustrato puede no requerir ningún tratamiento previo. Si se utiliza electrodeposición para aplicar el material metálico de grano fino puede lograrse una buena unión cuando la superficie del sustrato se hace convenientemente rugosa. Sustratos de polímero no conductores pueden hacerse adecuados para la electrodeposición aplicando una capa delgada de un material conductor p. ej. por deposición no electrolítica, deposición física o química en estado de vapor, o aplicando pinturas eléctricamente conductoras por diversos medios. Debería quedar claro a los expertos en la materia que la invención abarca el uso de prácticamente cualquier material de sustrato.

40 Según una forma de realización preferida adicional de la presente invención, también es posible producir recubrimientos de grano fino por electrodeposición sin la necesidad de delimitar el área del artículo a ser recubierto y formar un baño de galvanoplastia su alrededor. La galvanoplastia con escobillas o con tampón selectiva es una alternativa adecuada, especialmente cuando sólo se va a depositar electrolíticamente una pequeña parte de la pieza de trabajo. El aparato de galvanoplastia con escobillas emplea típicamente un ánodo soluble o dimensionalmente estable envuelto en un fieltro separador absorbente para formar la escobilla del ánodo. La escobilla se frota contra la superficie que será depositada electrolíticamente de modo manual o mecanizado y la solución de electrolitos que contiene iones del metal o de las aleaciones de metales que serán depositados electrolíticamente se inyecta en el fieltro separador.

50 Formas de realización preferidas

Los siguientes ejemplos describen características específicas de formas de realización seleccionadas de la invención para ilustrar y proporcionar una descripción para los expertos en la materia.

55 **EJEMPLO 1:** (propiedades del material metálico de grano fino)

60 Como se ha destacado, pueden formarse materiales de grano fino utilizando una variedad de técnicas de fabricación, como pulverización iónica, ablación láser, condensación de gas inerte, evaporación en horno, pirolisis de conversión por pulverización, hidrólisis a la llama, molienda de alta energía, deposición de sol-gel, electrodeposición, deposición física en fase de vapor, deposición química en fase de vapor y pulverización en frío. Según formas de realización seleccionadas de la invención, la electrodeposición y la pulverización en frío son especialmente deseables, ya que estas técnicas de recubrimiento pueden utilizarse para formar materiales nanoestructurados de forma económica a velocidades de producción elevadas. La Tabla 1 enumera una serie de materiales de grano fino disponibles en Integran Technologies Inc., de Toronto, Canadá (www.integran.com).

Tabla 1.

Datos de Tracción para Diversas Aleaciones y Metales Nanocristalinos Producidos por Integran Technologies Inc.

MATERIAL	TAMAÑO MEDIO DE GRANO [nm]	TENSIÓN INTERNA	LÍMITE DE ELASTICIDAD (0,2%) [MPa]	RESISTENCIA MÁXIMA A LA TRACCIÓN [MPa]	LÍMITE ELÁSTICO [%]
Nano-Ni	100	(de compresión)	690	1100	0,37
Nano-Ni	15	(de compresión)	>900	>2000	0,49
Nano-Ni 10w%Fe		20 Baja - Media (Tracción)	1100	1600	0,59
Nano -Ni 20wt%Fe	20	Baja - Media (Tracción)	1800	2300	0,97
Nano-Ni 40%Fe	20	Baja - Media (Tracción)	1200	1700	0,65
Nano-Ni 50wt%Fe	20	Baja - Media (Tracción)	1100	1500	0,59
Nano-Ni 60%Fe	20	Media - Alta (Tracción)	800	1400	0,43
Nano- Co2-3%P	15	Media - Alta (Tracción)	1000-1200	1300-1700	0,52

Mediciones de características mecánicas de una serie de materiales que incluyen metales, aleaciones y laminados de recubrimientos de grano fino con materiales poliméricos se realizaron según protocolos estándares. También se enumeran materiales comerciales de referencia incluyendo fibras de carbono, diversos aceros, aluminio y titanio. Los materiales restantes incluyen materiales de grano fino así como materiales híbridos seleccionados que comprenden laminados de materiales de grano fino y materiales poliméricos. Específicamente respecto a materiales de grano fino se enumeran las propiedades para n-Ni y n-Ni-20Fe con un tamaño medio de grano de aproximadamente 20 nm. La Tabla 2 compara las propiedades mecánicas de una serie de metales convencionales, metal de Ni de grano fino, aleación de Ni-Fe de grano fino, junto con laminados compuestos de material de aleación de Ni-Fe de grano fino y materiales poliméricos (grafito-fibra/epoxi, ABS o nailon) tal como son producidos por Integran Technologies Inc. Las características mecánicas de los materiales de grano fino y materiales híbridos de metal/poliméricos de grano fino las hacen especialmente adecuados para numerosas aplicaciones comerciales que incluyen, pero no se limitan a, piezas de automóvil, artículos deportivos, aplicaciones aeroespaciales y de defensa y similares que requieren una resistencia relativamente alta (p. ej., en términos de límite de elasticidad y resistencia máxima a la tracción), una relación resistencia-peso relativamente alta (p. ej., en términos de resistencia específica), una resiliencia relativamente alta (p. ej., en términos de módulo de resiliencia), una elasticidad relativamente alta (p. ej., en términos de límite de elasticidad), una dureza relativamente alta, una ductilidad relativamente alta (p. ej., en términos de deformación elástica-rotura), y una resistencia al desgaste relativamente alta (p. ej., en términos de Índice de Desgaste Taber).

El Ni de grano fino, aleaciones de Ni-Fe de grano fino así como composites de aleaciones de Fe-Ni de grano fino con polímeros adecuados que contienen el metal de grano fino hasta entre un 5-90% del peso total del laminado proporcionan propiedades mecánicas superiores "hechas a medida" haciéndolos sustitutos especialmente adecuados a los componentes metálicos en numerosas aplicaciones comerciales como se ilustra adicionalmente en la Tabla 2.

Tabla 2: Comparación de Propiedades Mecánicas para Diversos Materiales Clasificados Respecto a la Resistencia Especifica.

Material	Límite de Elasticidad, [MPa]	Densidad, [kg/m ³]	Resistencia/Densidad, [MPa*m ³ /kg]
Fibra de carbono	1900	1,5	1267
Acero para herramientas CPM 10V (tamaño de grano >10µm)	1980	7,4	268
80Ni-20Fe de grano fino (tamaño de grano 20nm)	1785	8,6	208
20% de 80Ni-20Fe de grano fino y 80% (55% grafito-fibra/45% epoxi)	577	2,88	200
Acero para herramientas 40CrMoS (tamaño de grano >10µm)	1520	7,7	197
10% de 80Ni-20Fe de grano fino y 90% (55% grafito-fibra/45% epoxi)	426	2,17	197
55% de material de láminas moldeadas de grafito-fibra/45% epoxi	275	1,45	190
50% de 80Ni-20Fe de grano fino y 50% de Composite ABS	904	4,8	188

Aluminio 7065 T6 (tamaño de grano > 10µm)	500	2,7	185
5% de Ni de grano fino y 95% (55% Grafito-fibra/45% epoxi)	306	1,82	168
30% de 80Ni-20Fe de grano fino y 70% de Composite ABS	551	3,3	167
Acero inoxidable AISI 440C (tamaño de grano > 10µm)	1280	7,8	164
20% de 80Ni-20Fe de grano fino y 80% de Nylon 66, Composite reforzado con vidrio	413	2,9	142
Aleación de acero 34CrNiMo4 (tamaño de grano > 10µm)	1103	7,8	141
10% de 80Ni-20Fe de grano fino y 90% de Composite ABS	198	1,8	111
Titanio IMI 834 (tamaño de grano > 10µm)	500	4,6	109
Aluminio 6061 T6 (tamaño de grano > 10µm)	275	2,7	102
Ni de grano fino (tamaño de grano 20nm)	900	8,9	101
5% de 80Ni-20Fe de grano fino y 95% de Nylon 66, Composite reforzado con vidrio	156	1,9	82
5% de 80Ni-20Fe de grano fino y 95% de Composite ABS	110	1,4	78
Aluminio 356.0-T6 (tamaño de grano >10µm)	165	2,7	62
Hierro A-536 (tamaño de grano > 10µm)	310	7,1	44
Acero inoxidable 304 (tamaño de grano > 10µm)	215	7,1	30
Nylon 66, reforzado con vidrio	70	1,5	47
ABS	22	1,0	22
Níquel convencional (tamaño de grano > 10µm)	103	8,6	12

EJEMPLO 2: (eje de golf de grafito epoxi recubierto con n-Ni - 25% Ni)

- 5 Se utilizaron ejes de grafito epoxi Penley™ G2-85 X-Flex y grafito epoxi Penley™ Light LS S-Flex. Los ejes S-Flex se caracterizaron despojados de la pintura. La superficie de los ejes fue desgastada mecánicamente utilizando la técnica de chorro de arena hasta una rugosidad superficial de $Ra=2,1\ \mu\text{m}$ y posteriormente depositada electrofóticamente con recubrimientos de grano fino y grueso. Los ejes S-Flex depositados electrofóticamente y los ejes X-Flex no depositados electrofóticamente con un peso global de 89 g se sometieron a ensayos de rendimiento.
- 10 Se aplicaron los manguitos de Ni al exterior de los ejes de los palos de golf de grafito S-Flex ($OD_1=0,586''$, ahusándose hasta $OD_2=0,368''$ en una longitud de 40,5") por electrodeposición en un baño de níquel Watts modificado y utilizando una fuente de alimentación por impulsos Dynatronix (Dynanet PDPR 20-30-100; www.dynatronix.com). La masa de inicio de cada eje S-Flex era de 71,5 g y antes de la electrodeposición se quitaron aproximadamente 6,0 g de pintura. El procedimiento de recubrimiento comprendió tres etapas, es decir (1) un níquelado no electrofóticamente delgado para mejorar la conductividad eléctrica utilizando un procedimiento y unos productos químicos proporcionados por MacDermid Industrial Products (www.macindustrialproducts.com) para lograr un espesor de película de metal medio de 0,4 micrones a una velocidad de deposición de $1,7\ \mu\text{m/h}$ y (2) electrodepositado para formar el recubrimiento de grano fino o grano grueso variando el ciclo de servicio y la densidad de corriente máxima.
- 15 La composición del electrolitos fue de 300 g/l de sulfato de níquel, 45 g/l de cloruro de níquel, 45 g/l de ácido bórico (H_3BO_3), 2 g/l de sacarina y 3 ml/l de NPA-91. Se emplearon abrillantadores y niveladores estándares y se utilizaron piezas circulares "R" de níquel de Inco como material del ánodo. El peso del recubrimiento de metal fue de aproximadamente 1,20 g. En la Tabla 3 se resumen las condiciones de electrodeposición y las propiedades de la capa metálica utilizadas. La Figura 1 proporciona una imagen de una vista en sección transversal del recubrimiento de n-Ni aplicado a un palo de golf de grafito/epoxi.
- 25

Tabla 3. Condiciones de Electrodeposición

	grano fino	grano grueso
Temperatura de deposición [°C]	60	60
Ciclo de Servicio [%]	25	100
Velocidad de Deposición [$\mu\text{m/h}$]	50	8,6
Espesor Medio del Recubrimiento [μm]	55	58
Tamaño Medio de Grano [μm]	0,025	10
Relación Espesor de Recubrimiento/Tamaño de Grano	2.200	5,8
Límite de Elasticidad [MPa]	900	276
Dureza [VHN]	580	140

La rigidez a la flexión se midió con un Analizador de Frecuencias GolfSmith™ y la frecuencia se convirtió a clasificación de rigidez (S=rígida, X=extra rígida). Los valores de par se determinaron utilizando un Brazo de Par GolfSmith™ con 1 pie-libra de par a 2" del extremo final del eje. Los datos se resumen en la Tabla 4 e indican que puede obtenerse una mejora significativa de los valores de par sustituyendo alguna fracción del peso original de un eje de grafito con un recubrimiento electrodepositado, al tiempo que se mantiene el peso total global.

Golfistas profesionales también probaron estos palos de golf. La respuesta recibida sugirió que los palos hechos según esta invención mostraron una mejor sensación en comparación con palos de acero o grafito convencionales. Además, el palo de grafito recubierto de grano fino se comportó distinto a los palos de acero o grafito convencionales. En comparación con el grafito, se describió la trayectoria de la bola como más coherente, como se esperaba de las medidas de valor de par significativamente mejoradas.

Tabla 4: Comparación de las Propiedades de los Ejes de Golf

ID de Palo	Eje de Grafito Estándar	Grano Fino	Grano Grosso
Peso del Eje de Grafito Antes del Recubrimiento [g]	88,5	71,6	71,8
Deflexión Antes del Recubrimiento	X	S	S
Par Antes del Recubrimiento [°]	4,4	5,4	5,1
Peso de Galvanoplastia [g]	N/A	19,2	20,0
Peso total [g]	88,5	88,8	89,8
Deflexión Después del Recubrimiento	X	X	X
Par Después del Recubrimiento [°]	4,4	3,6	4,0

Se logra beneficios de rendimiento similares cuando los artículos recubiertos eran cañas de pescar, palos de hockey, bates de béisbol, raquetas de tenis, cuadros de bicicleta y similares así como componentes de automóvil, aeroespaciales y otros componentes industriales.

EJEMPLO 3: (eje de golf de grafito-epoxi recubierto con n-Ni – 5-90% Ni)

El ejemplo 2 ilustra el beneficio de recubrimientos metálicos de grano fino relativamente delgados con un espesor de >25 µm y un contenido de metal de grano fino de aproximadamente el 22% del peso total. Para investigar el efecto de aumentar adicionalmente el contenido de metal, se prepararon y caracterizaron ejes de golf de grafito epoxi/metal híbridos. Ejes de drivers de grafito epoxi True Temper Prolaunch™ (A-Flex) fueron desgastados mecánicamente utilizando Scotch-Brite® hasta una rugosidad superficial media de Ra=1,7 µm y posteriormente recubiertos con capas metálicas de níquel de grano fino de distintos pesos. El proceso y las técnicas de caracterización empleadas se describen en el Ejemplo 2. La Tabla 5 muestra la rigidez a la torsión como una función del contenido de metal de los ejes de golf composites de grafito/metal. Los datos revelan que la rigidez a la torsión por unidad de peso del artículo que contiene un recubrimiento metálico que representa el 5% del peso total se mejora por lo menos en un 5% en comparación con la rigidez a la torsión del mismo artículo que no contiene el recubrimiento metálico. Se obtienen mejoras adicionales en la rigidez a la torsión cuando se aumenta adicionalmente el contenido de metal relativo del eje híbrido a una tasa de aproximadamente un uno por ciento de mejora de la rigidez a la torsión por porcentaje relativo de contenido de metal.

Los datos de par y deflexión indican que puede obtenerse una mejora considerable del rendimiento al aumentar el peso relativo de metal de los ejes composite de grafito epoxi/metal. Los ejes de golf composite de grafito/metal que incorporan un recubrimiento metálico que representa por lo menos el 5%, preferentemente más del 10% y aún más preferentemente más del 20% del peso total proporcionan una mejora sustancial sobre el rendimiento de los ejes de grafito no recubiertos.

Se lograron beneficios de rendimiento similares cuando los artículos recubiertos eran cañas de pescar, palos de hockey, bates de béisbol, palos de lacrosse, raquetas de tenis, cuadros de bicicleta y similares así como de piezas de automóvil, aeroespaciales y otras piezas industriales.

Tabla 5: Comparación de la Rigidez a la Torsión de los Palos

Contenido de Metal del Palo Híbrido [% en Peso de n-NiFe]	Cambio Relativo de la Rigidez a la Torsión por Unidad de Peso [% por grado/kg]
0	0
5	6
25	30
43	55
55	70
68	83
75	95

EJEMPLO 4 (Ejes de flecha; NiFe en grafito/epoxi – galvanoplastia con escobilla)

Con el tiempo una serie de artículos que incluyen flechas de tiro con arco, bates de béisbol, palos de hockey y lacrosse, bolos han pasado de estar hechos de madera a ser de aluminio. Específicamente respecto a p. ej., las flechas, las flechas de aluminio son aproximadamente un 25% más ligeras que las flechas de madera de cedro pero con el uso repetido las flechas de aluminio tienden a doblarse creando trayectorias incoherentes y pérdida de precisión. Más recientemente aparecieron flechas composite de grafito hechas de resinas de poliéster o fibras de carbono/polivinilo. Las flechas composite de grafito son más ligeras y más fuertes que el aluminio y no se doblan al golpear un objeto duro. El menor peso también lleva a una mayor velocidad resultando en la liberación de una mayor energía cinética al hacer impacto con la diana. Sin embargo, las flechas composite de grafito del estado de la técnica también tienen una serie de limitaciones. Tienden a oscilar a lo largo del eje, lo que causa imprecisiones en el vuelo y una penetración reducida después de dar en el blanco. Debido al relativamente limitado "peso de la columna vertebral" y a su baja rigidez son difíciles de utilizar con arcos con más de 50 lb de potencia. Además, tras penetrar en la diana la fricción generada calienta la sección de la punta del eje hasta una temperatura por encima de los 150-200°C, que está significativamente por encima de la temperatura máxima que el composite de fibra de grafito/resina epoxi es capaz de soportar, resultando en la degradación del eje composite de fibra de grafito/resina epoxi, el deterioro de su rendimiento y finalmente la rotura del eje.

Para demostrar el rendimiento de los composites hechos de materiales metálicos de grano fino con polímeros se utilizaron flechas seleccionadas de 30" que incluían flechas de grafito-epoxi/fibra de vidrio de 1/8" de diámetro exterior y flechas de grafito-epoxi/fibra de vidrio con núcleo de aluminio de 3/16" de diámetro exterior. Para mejorar el rendimiento del eje y reducir los daños por impacto se reforzaron los ejes de prueba con una capa externa (espesor: 4 mils) de una aleación de Ni-20Fe de grano fino alrededor de la sección de la punta después de desgastar mecánicamente la superficie que será depositada electrolíticamente con Scotch-Brite® hasta una rugosidad superficial media de $R_a=0,6 \mu\text{m}$. Las capas de refuerzo se extendían en parte de la distancia (p. ej., 4") o toda distancia de la longitud del eje de base haciendo el eje más resistente a los impactos y aumentando así su durabilidad.

Se siguió el procedimiento de galvanoplastia con escobillas descrito en US 10/516.300 para el recubrimiento de ejes de flecha con Ni-20Fe de grano fino con un tamaño de grano medio de 20 nm utilizando una unidad de galvanoplastia suministrada por Sifco Selective Plating (www.brushplating.com). Se empleó una fuente de alimentación de CC. Se utilizaron procedimientos estándares de activación y limpieza de sustratos proporcionados por Sifco Selective Plating. Después de desgastar por abrasión y metalizar mediante pulverización de plata la parte del eje a ser depositada electrolíticamente, se depositó electrolíticamente una capa de Ni-20Fe de grano fino sobre la carcasa exterior desde la base hasta aproximadamente la mitad a toda la longitud global montando el eje en un rotor que también proporcionaba el contacto eléctrico a la capa metalizada. Se puso en contacto una escobilla de ánodo de grafito envuelta en un absorbedor adecuado con la flecha giratoria para depositar la capa de Ni-20Fe de grano fino (tamaño medio de grano 20 nm). El electrolito era un baño de Watt modificado para níquel que contenía 300 g/l de sulfato de níquel, 45 g/l de cloruro de níquel, 45 g/l de ácido bórico (H_3BO_3), 2 g/l de sacarina y 3 ml/l de NPA-91. Para formar la aleación de n-Ni-20Fe deseada se añadieron 12 g/l de $\text{FeCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 81 g/l de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y 9 g/l de citrato de Na al baño de Watts modificado. El n-Ni20Fe se depositó utilizando CC (100% del ciclo de servicio) a una densidad de corriente de $100\text{mA}/\text{cm}^2$ y 60°C.

Se prepararon muestras de ensayo con recubrimiento de Ni-20Fe de grano fino que representa entre 5 y el 50% del peso total de la flecha. Los ejes se equiparon con puntas de campo, culatines y plumas adecuadas y fueron sometidos a ensayo utilizando un arco compuesto con una potencia de 60 lb. En términos generales, las flechas que contenían el recubrimiento metálico de grano fino superaron sistemáticamente a las flechas no recubiertas. Muestras con una capa de metal de grano fino de por lo menos el 5% del peso total de la flecha mostraron un rendimiento superior al de los ejes de flecha de aluminio y fibra de grafito/epoxi convencionales. Reforzar el eje de flecha en la sección de la punta (2" a 8") con un recubrimiento de grano fino de un espesor de 0,001"-0,008" resultó especialmente beneficioso.

EJEMPLO 5 (Carcasas de Munición de Polímeros; NiFe en Nailon relleno de vidrio)

Se conocen municiones que contienen componentes de plástico que incluyen casquillos de cartucho de polímeros pero hasta la fecha no se han producido económicamente en cantidades comerciales con una seguridad aceptable y unas características balísticas constantes. Munición ligera con casquillo de polímero que utiliza propulsores, fulminantes y proyectiles estándares tienen el potencial de reducir significativamente el peso de la munición. Deficiencias encontradas hasta la fecha incluyen:

- existe la posibilidad de que el proyectil pueda ser empujado dentro del casquillo del cartucho o caerse;
- puede darse la absorción de humedad y problemas de sellado, no manteniéndose el propulsor seco;
- un mal ajuste en la cámara puede causar problemas con precisión del proyectil irregular debido a la variación en la presión de gas durante el disparo;

- o durante el tiempo de residencia del cartucho en el arma (después de recargar y antes de disparar) los cartuchos pueden exponerse durante algún tiempo a altas temperaturas de hasta 200 o incluso 300°C, p. ej., en las armas automáticas lo que puede degradar los polímeros;
- o cuando se disparan los casquillos de plástico pueden deformarse permanentemente o proporcionar una recuperación elástica insuficiente causando dificultades durante la extracción;
- o partes del casquillo del cartucho de polímero pueden romperse o desintegrarse tras el disparo;
- o pueden surgir problemas con la facilidad y fiabilidad de la extracción del cartucho de polímero gastado que requieren una base de metal o un inserto de metal;
- o puede darse el encasquillamiento en armas automáticas especialmente durante la expulsión del casquillo;
- o lubricidad insuficiente del casquillo no garantiza la extracción y expulsión fiables; y
- o puede incurrirse en costes excesivos debido a procesos de fabricación y diseños complejos requeridos.

Para demostrar el rendimiento de los composites hechos de materiales metálicos de grano fino con casquillos de munición de polímeros de 5,6 mm (calibre 0,223) hechos de Zytel[®], se utilizó poliamida de tipo 66 que contenía relleno de vidrio al 40%, y se reforzó con una capa metálica de grano fino. Antes de la galvanoplastia, se redujo el diámetro exterior del casquillo a ser depositado electrolíticamente para alojar recubrimientos de 0,001" a 0,010" de espesor sin cambiar el diámetro externo. Se determinó que la rugosidad superficial media era Ra=0,5 µm. No se hicieron ajustes al diámetro interior del casquillo en caso de que la superficie interior fuese depositada electrolíticamente. El electrolito descrito en el Ejemplo 4 se utilizó para recubrir todos los casquillos de munición de polímero con Ni-20Fe de grano fino con un tamaño medio de grano de 20 nm. Se utilizaron piezas circulares "R" de níquel de Inco y virutas de hierro electrolítico como material del ánodo en una instalación de galvanoplastia en tanque típica. Se tapó la parte del casquillo que no se iba a depositar electrolíticamente y la zona a ser depositada electrolíticamente se metalizó por pulverización de plata. El casquillo fue montado en un soporte adecuado y sumergido en el tanque de galvanoplastia. Se depositó electrolíticamente la capa de Ni-20Fe de grano fino sobre el casquillo exterior desde la base hasta entre aproximadamente la mitad hasta toda la longitud mientras se hacía girar el casquillo en el tanque utilizando CC (ciclo de servicio del 100%) a una densidad de corriente de 10mA/cm² a 60°C. Se prepararon muestras de ensayo con el recubrimiento de Ni-20Fe de grano fino que representaba entre el 5 y el 50% del peso total del casquillo. Los casquillos se proveyeron con fulminantes, cargas de pólvora adecuadas y proyectiles FMJ de 55 granos y se sometieron a ensayo disparándose de un arma M-16. Se monitorizó el rendimiento de los cartuchos con respecto a la carga en la recámara, la expulsión y la precisión. Los casquillos gastados se examinaron con respecto a su integridad mecánica y signos de desintegración/agrietamiento. Se observaron frecuentemente grietas y signos de desintegración del polímero en los casquillos no recubiertos. Dependiendo del espesor del recubrimiento utilizado, se observaron grietas y desintegración del polímero. También se registraron a veces grietas en el recubrimiento de grano fino, por lo general iniciadas en la ranura de extracción, donde el recubrimiento era más delgado. En términos generales, los casquillos que contienen el recubrimiento metálico de grano fino superaron sistemáticamente a los casquillos no recubiertos. Las muestras con una capa de metal de grano fino de por lo menos un 5% del peso total del casquillo presentaron un rendimiento equivalente al de los casquillos de latón convencionales. El peso global de los casquillos que contenían recubrimientos de grano fino que presentaron un rendimiento global aceptable se redujo entre el 10 y el 75% en comparación con los cartuchos de latón. Se observaron beneficios en la fiabilidad y el rendimiento de los casquillos híbridos de metal-polímero independientemente de si el casquillo se cubría en la superficie exterior, la superficie interior o ambas. Reforzar el casquillo cerca de la base como se ilustra en el ejemplo mostrado en la Figura 2 demostró ser especialmente beneficioso.

45 **EJEMPLO 6:** (ABS recubierto de n-Ni – 5-90% de NiFe)

Materiales adecuados para su uso en cabezas de palos de golf incluyen elastómeros termoplásticos que incluyen copolímeros de estireno, copoliésteres, poliuretanos, poliamidas, olefinas y vulcanatos. Polímeros termoestables adecuados incluyen epóxidos, poliimidas y resinas de poliéster. En este experimento una placa frontal de 1 mm de espesor hecha de un ABS que puede depositarse electrolíticamente fue grabada químicamente utilizando una solución de ácido sulfúrico/ácido crómico. Se determinó que la rugosidad superficial media era Ra=0,45 µm. Después de la metalización utilizando la pulverización química con Ag se depositaron electrolíticamente las cubetas utilizando una instalación de célula de electrodeposición en tanque convencional y empleando el baño Watts como se describe en el Ejemplo 2 para depositar una capa gruesa de 0,4 mm de níquel de grano fino en una superficie. La superficie de la capa de níquel fue pulida hasta un "acabado de espejo" utilizando finalmente 1 µm de pasta de diamante. Se preparó una muestra que contenía una capa de 0,4 mm de espesor de níquel de grano grueso convencional como se describe en el Ejemplo 2. Las dos muestras montadas adecuadamente en una placa horizontal y se dejó caer una bola de acero (3 mm de diámetro) desde una altura de 60 cm sobre las muestras. Se determinó que la altura de rebote era 2,9 mm para la capa de níquel convencional, mientras que se determinó que la altura de rebote de la muestra de níquel de grano fino era 28,8 mm. La altura de rebote de la muestra de Ni de grano fino mejoró por un factor de aproximadamente 10, como se esperaba en base a la mejora 10 veces superior de la resiliencia (Tabla 6).

Tabla 6: Condiciones de Electrodeposición

	Esta Invención (grano fino)	Técnica Anterior (grano grueso)
Espesor Medio del Recubrimiento: [micrones]	400	400
Tamaño Medio de Grano: [μm]	0,025	20
Relación Espesor de Recubrimiento/Tamaño de Grano	16.000	20
Velocidad de deposición [$\mu\text{m}/\text{h}$]	45	18
Ciclo de Servicio [%]	25	100
Temperatura de Deposición [$^{\circ}\text{C}$]	60	60
Límite de Elasticidad [MPa]	900	276
Resiliencia, MPa	1,93	0,18
Altura de rebote [cm]	28,8	2,9
Mejora de la Altura de Rebote [%]	893	0

EJEMPLO 7: (Placas frontales de n-Co-TiO₂ MMC en poliuretano)

5 Se depositó un nanocomposite de Co-TiO₂ nanocrystalino con un espesor medio de recubrimiento de 0,12 mm sobre una serie de placas frontales de cabeza de golf de poliuretano a partir de un baño Watts modificado para cobalto utilizando una ánodo soluble hecho de piezas de cobalto electrolítico y una fuente de alimentación por impulsos Dynatronix (Dyanet PDPR 20-30-100). El electrolito utilizado comprendía 300 g/l de sulfato de cobalto, 45 g/l de cloruro de cobalto, 45 g/l de ácido bórico, 2 g/l de sacarina y 4 ml/l de NPA-91. Suspendidos en el baño había 10 0-500 g/l de partículas de titania (tamaño de partícula <1 μm) con la ayuda de 0-12 g/l de dispersante de partículas Niklad™ (MacDermid Inc.). En la Tabla 7 se resumen las condiciones de electrodeposición y las propiedades de la capa metálica utilizadas. Antes de la electrodeposición se desgastó mecánicamente la superficie del sustrato de poliuretano con Scotch-Brite® hasta una rugosidad superficial media de Ra=1,5 μm seguida de metalización utilizando la pulverización de plata comercial.

15 Se produjo una serie de muestras recubiertas utilizando el baño Watts modificado con la adición de partículas de TiO₂ (tamaño de partícula <1 μm) desde 50 g/l hasta 500 g/l. La Tabla 8 ilustra las propiedades de los depósitos.

Tabla 7. Condiciones de Electrodeposición

Temperatura de Deposición [$^{\circ}\text{C}$]	60
Ciclo de Servicio [%]	25
Velocidad de deposición [$\mu\text{m}/\text{h}$]	40
Espesor Medio de Recubrimiento: [μm]	120
Tamaño Medio de Grano: [μm]	0,015
Relación Espesor de Recubrimiento/Tamaño de Grano	8.000

20

Tabla 8: Propiedades Composite de Matriz de Metal de Co-TiO₂

Muestra	Concentración de TiO ₂ del Baño [g/l]	Concentración de Dispersante [g/l]	Tamaño de Grano del depósito de Co [nm]	Fracción de TiO ₂ en el Depósito [% en Volumen]	Micro-dureza [VHN]
Control	0	0	16	0	490
1	50	0	15	19	507
2	100	1,5	15	23	521
3	200	3	17	32	531
4	300	6	17	38	534
5	500	12	16	37	541

EJEMPLO 8 (placas frontales de n-NiP/depositada electrolíticamente con escobillas, preparar laminado a HT encolando junto con adhesivo)

25

Se depositaron láminas de Ni-0,6P nanocrystalino de 10x10 cm de ancho y 50 μm de espesor (tamaño medio de grano: 13 nm, 780 VHN) sobre un cátodo de Ti pulido sumergido en un baño Watts modificado para níquel como se describe en US 10/516.300 (=WO2004/001100). Se utilizó un ánodo soluble de piezas circulares de Ni contenido en una cesta de alambre de titanio. Se emplearon las siguientes condiciones de galvanoplastia:

30

Densidad media de corriente: 150 mA/cm²

Ciclo de servicio: 100%

Velocidad de deposición: 0,075 mm/h

Temperatura del electrolito: 65 $^{\circ}\text{C}$

35

Velocidad de circulación del electrolito: 0,15 litros por min. y cm² de área del cátodo

El electrolito utilizado comprendía 137 g/l de sulfato de níquel, 3,6 g/l de carbonato de níquel, 4 g/l de ácido fosforoso y 2 g/l de sacarina. En la Tabla 9 se resumen las condiciones de electrodeposición y las propiedades de la capa metálica utilizadas. Las láminas de Ni-0,6P de grano fino fueron posteriormente tratadas térmicamente como se indica para mejorar adicionalmente las propiedades mecánicas mediante endurecimiento por precipitación.

Se preparó una parte de laminado apilando y uniendo 10 muestras de láminas de papel de aluminio de Ni-0,6P tratadas térmicamente a 400°C utilizando un adhesivo de resina epoxi (3M™ Scotch-Weld™ Epoxi Adhesive 1838 B/A; www.3m.com). La Figura 3 muestra una vista en sección transversal del laminado. El laminado fue cortado a la medida para su uso como inserto de placa frontal en una cabeza de palo de golf.

Tabla 9: Condiciones de Electrodeposición

Temperatura de Deposición [°C]	65
Ciclo de Servicio [%]	100
Velocidad de deposición [$\mu\text{m}/\text{h}$]	50
Espesor Medio del Recubrimiento: [μm]	50
Tamaño Medio de Grano: [μm]	0,013
Relación Espesor de Recubrimiento/Tamaño de Grano	3.846
Dureza [VHN]	780
Dureza tras Tratamiento Térmico (400°C/20 min) [VHN]	890
Dureza tras Tratamiento Térmico (400°C/20 min + 200°C/11 h) [VHN]	1010

De manera alternativa, pueden prepararse láminas de aleaciones de metales y metal de grano fino mediante CVD o PVD, p. ej., utilizando un sistema de bobina a bobina. De manera similar, puede utilizarse pulverización en frío tal como se describe en US 5.302.414 para p.ej. preparar capas de aleaciones de metales y de metal de grano fino.

EJEMPLO 9 (cinta de n-NiFe en tubo de marco de bicicleta de montaña de grafito/resina epoxi)

Utilizando un tambor de galvanoplastia, se depositaron láminas de aleación de Ni-25Fe nanocristalino (tamaño medio de grano 15nm, Dureza: 750Vickers) sobre un tambor de Ti giratorio parcialmente sumergido en un baño Watts modificado para níquel como se describe en US 10/516.300 (=WO2004/001100) y en el Ejemplo 8. La lámina nanocristalina de 15 cm de ancho y 100 μm de espesor, fue formada por galvanoplastia sobre el tambor catódicamente, utilizando un ánodo soluble hecho de una cesta de alambre de titanio rellena con piezas circulares de Ni utilizando una densidad de corriente de 150 mA/cm² y ciclo de servicio del 100% a 60°C. La velocidad de circulación del electrolito permaneció en el área de cátodo a 0,15 litros/min/cm². El electrolito contenía 260 g/l de NiSO₄·7H₂O, 45 g/l de NiCl₂·6H₂O, 12 g/l de FeCl₂·4H₂O, 45 g/l de H₃BO₃, 46 g/l de citrato de sodio, 2 g/l de sacarina, 2,2 ml/l de NPA-91 a pH 2,5. La concentración de hierro en el baño se mantuvo por adición continua de una solución de hierro que contenía 81 g/l de FeSO₄·7H₂O, 11 g/l de FeCl₂·4H₂O, 13 g/l de H₃BO₃, 9 g/l de citrato de sodio, 4 g/l de H₂SO₄ y 0,5 g/l de sacarina a pH 2,2 a una velocidad de adición de: 0,3 l/hr.

Se preparó una cinta de metal de grano fino autoadhesiva aplicando un adhesivo comercial sensible a la presión (Dow Corning® PSA-7355; www.dowcorning.com) en un lado, seguido de curación y corte de la cinta adhesiva en tiras anchas de 1". La cinta se enrolló en espiral sobre la periferia exterior de un marco de bicicleta de montaña de grafito/resina epoxi después de ser desgastada mecánicamente con Scotch-Brite® hasta una rugosidad superficial de Ra=0,75 μm para unirla permanentemente al mismo como se ilustra en la Figura 4 para proporcionar una mayor rigidez, dureza superficial y resistencia al impacto.

EJEMPLO 10 (Parachoques o algún elemento automóvil)

Un parachoques de camión de PC/ABS de 6 mm espesor moldeado por soplado como se ilustra en la Figura 5 no satisfacía los requisitos de deflexión y vibración para esta aplicación automotriz es decir una deflexión inferior a 1" con una fuerza aplicada de 250 lb. y una primera frecuencia natural por encima de 30 Hz. Tras el análisis, el refuerzo por aumento del espesor del plástico necesario para reforzar la pieza iba más allá de las limitaciones del proceso de moldeado por soplado utilizado. Para satisfacer los requisitos de refuerzo, podían utilizarse soportes de acero atornillados sobre la placa trasera pero aumenta el costo y el peso del parachoques. Se aplicó un recubrimiento de Ni-20Fe de grano fino, ligero, de 0,001" (0,025 μm) de espesor para reforzar la pieza después de desgastar la superficie a ser recubierta hasta una rugosidad superficial media de Ra=0,6 μm . La adición de la capa de metal de grano fino a la pieza de polímero aumentó considerablemente la rigidez de la pieza y satisfizo la capacidad de deflexión y las características de frecuencia necesarias. El recubrimiento de Ni-20Fe de grano fino sólo añadió 153 gramos de peso a la pieza, manteniéndola por debajo del peso ideal de 50 lbs. La Figura 6 muestra la deflexión del parachoques que contiene un recubrimiento metálico de grano fino con 250 lbf aplicadas en la travesía delantera. La deflexión máxima tolerada es 1" (25 mm) y la deflexión que se encontró con la pieza como se ilustra es de 24,6 mm. De manera similar, con respecto a la frecuencia natural del parachoques que contiene un recubrimiento metálico de grano fino presentó una frecuencia de 30,3 Hz que satisface el requisito de una frecuencia ideal superior a 30 Hz.

5 Como se muestra en la Tabla 10, aunque otros recubrimientos metálicos añadirían la misma rigidez debido al módulo de Young similar, no habrían podido resistir la gran tensión (250 MPa a 10°C resultando en 1.500 MPa por encima del intervalo total de temperaturas) ejercida sobre el recubrimiento. También se enfrentarían a grandes tensiones al aplicar la carga de 250 lbf cuando se ejerciera una tensión de hasta 900 MPa sobre el recubrimiento. La Tabla 11 resume las diversas iteraciones de diseño; sólo el diseño con el recubrimiento de n-Ni-20Fe satisfizo todos los criterios de rendimiento.

Tabla 10: Comparación de Límite de Elasticidad de Materiales Metálicos Seleccionados

Recubrimientos Metálicos	Módulo Elástico [GPa]	Límite de Elasticidad [MPa]
Ni convencional	185	220
Ni Sulfamato	185	<550
Nicoloy	185	<1000
Ni-20Fe de grano fino	185	1785

10 **Tabla 11:** Resumen de Resultados de Rendimiento

Pieza	Espesor del Plástico	Def. Estática (especificación: <25 mm)	1ª Frecuencia Natural (especificación: >30 Hz)	Masa de la Pieza
LPC/ABS	4mm	> 100 mm	16 Hz	5,2 kg
PC/ABS + soportes de acero	6mm	36 mm	30 Hz	9,5 kg
PC/ABS más rígido	6 mm	33 mm	26 Hz	7,8 kg
PC/ABS más rígido con recubrimiento de n-Ni-20Fe de 0,001"	6mm	24,6 mm	30,3 Hz	8,0 kg

EJEMPLO 11: (estribo de ABS recubierto con n-NiFe)

15 Para demostrar los beneficios de las piezas de polímero reforzadas con un material nanoestructurado, se crearon estribos de acero inoxidable de automóvil comerciales. También se obtuvieron tubos OD PC/ABS de 3,5" estándares para la galvanoplastia para lograr una carcasa estructural con una rigidez similar al estribo de acero. Después de la activación adecuada (inicialmente, la superficie del sustrato se hizo rugosa con Scotch-Brite® para mejorar la adherencia del recubrimiento); se metalizó cada tubo utilizando espray de plata, seguido de una galvanoplastia previa de Cu para hacerlo suficientemente conductor para la electrodeposición posterior del material de grano fino.

20 Toda la superficie exterior fue recubierta con una capa de n-Ni-20Fe (tamaño medio de grano de 20 nm) como se describe en el Ejemplo 5 hasta un espesor de 0,23 mm (0,009"). La rugosidad superficial media se varió entre Ra=0,5 µm y Ra=15,0 µm cambiando los medios abrasivos como corresponda. Después de la aplicación del recubrimiento de grano fino, la rugosidad superficial se redujo a entre aproximadamente 1/2 y 2/3 del valor original debido al efecto de nivelación de la capa electrodepositada. Las secciones del estribo de metal original y de los estribos de PC/ABS nano-recubiertos se muestran en la Figura 7.

25 La Tabla 12 indica que un tubo de PC/ABS de 3,5" de diámetro con un recubrimiento de 0,009" de n-Ni-20Fe (tamaño medio de grano de 20 nm) mejora la rigidez de la pieza de polímero para ser equivalente a la pieza de acero y aun así obtener un ahorro de peso del 43%.

Tabla 12: Resultados del Análisis de Rigidez para Estribos Nano-recubiertos

Sustrato	Acero Inoxidable 304	PC/ABS relleno de vidrio al 30%	PC/ABS relleno de vidrio al 30%
Diámetro Exterior [pulg.]	3,0	3,5	3,5
Espesor [pulg.]	0,06	0,71	0,13
Densidad [g/ml]	8	1,31	1,31
E-Modulo de Elasticidad [MPa]	205	8	8
El-Rigidez [N.m ²]	52,0	21,4	6,3
Longitud [cm]	200	200	200
Masa [kg]	5,82	10,49	2,26
Recubrimiento de Grano Fino	N/A	N/A	n-Ni-20Fe
Espesor [pulg.]	-	-	0,009
Densidad [g/ml]	-	-	8,6
E-Modulo de Elasticidad [MPa]	-	-	185
El-Rigidez [N.m ²]	-	-	45,7
Masa [kg]	-	-	1,07
Producto Acabado	Acero Inoxidable 304	PC/ABS relleno de vidrio al 30%	PC/ABS relleno de vidrio al 30% -n-Ni-20Fe
El-Rigidez [N.m ²]	52,0	21,4	52,0
Masa [kg] 5,82		10,49	3,33
Ahorros de Peso frente al 304 A. I. [%]	0	-80	43

Los recubrimientos nanoestructurados pasaron los ensayos de adherencia estándares, aunque se observó que la adherencia del recubrimiento mejoraba significativamente con el aumento de la rugosidad superficial del sustrato antes de la galvanoplastia. Concretamente una rugosidad superficial del sustrato en el intervalo de Ra=0,25 µm y Ra=5,0 µm resultó ser especialmente beneficiosa sin comprometer la apariencia. Las piezas seleccionadas se expusieron a una variedad de ensayos mecánicos. Los resultados indicaron que los estribos híbrido de metal/polímero nanoestructurados proporcionaban un rendimiento y una durabilidad adecuados al tiempo que se reducía el peso en un 40-50% en comparación con, p. ej., los estribos de acero.

5

10

Se lograron beneficios de rendimiento similares cuando los sustratos que incluyen carbono/epoxi, PTOs, poliamida, polipropileno y madera fueron recubiertos utilizando el mismo procedimiento.

REIVINDICACIONES

1. Un artículo que comprende:
- 5 a) un sustrato permanente que comprende un material polimérico; y
b) un recubrimiento de material metálico de grano fino que tiene un tamaño medio de grano entre 2 nm y 750 nm, un espesor entre 25 micrones y 5 mm, una dureza entre 200 VHN y 3.000 VHN, cubriendo dicho material metálico de grano fino por lo menos una parte de dicho sustrato permanente.
- 10 2. Un artículo según la reivindicación 1, en el que dicha superficie de dicho sustrato permanente que será cubierto por dicho material metálico de grano fino tiene una rugosidad superficial media en el intervalo de $R_a=0,25\mu\text{m}$ y $R_a=25\mu\text{m}$.
- 15 3. Un artículo según la reivindicación 1 ó 2, en el que dicho recubrimiento metálico de grano fino se selecciona del grupo de:
- i) un metal puro seleccionado del grupo que consiste en Ag, Al, Au, Cu, Co, Cr, Ni, Sn, Fe, Pt, Ti, W, Zn y Zr,
ii) una aleación que contiene por lo menos dos elementos seleccionados de entre Ag, Al, Au, Cu, Co, Cr, Ni, Sn, Fe, Pt, Ti, W, Zn y Zr;
20 iii) un metal puro seleccionado del grupo de Ag, Al, Au, Cu, Co, Cr, Ni, Sn, Fe, Pt, Ti, W, Zn y Zr y aleaciones que contienen por lo menos dos de ellos, que contiene adicionalmente por lo menos un elemento seleccionado de entre B, C, Mo, Mn, P, S, Si, Pb, Pd, Rh, Ru, Sn y V;
iv) cualquiera de (i), (ii) o (iii) donde dicho recubrimiento metálico también contiene adiciones de partículas en la fracción de volumen entre 0 y 95% en volumen.
- 25 4. Un artículo según la reivindicación 3, en el que dicho recubrimiento metálico también contiene adición de partículas y dicha adición de partículas es uno o más materiales seleccionados del grupo de metales (Ag, Al, Cu, In, Mg, Si, Sn, Pt, Ti, V, W, Zn); óxidos metálicos (Ag_2O , Al_2O_3 , SiO_2 , SnO_2 , TiO_2 , ZnO); nitruros de Al, B, Si y Ti, carburos de B, Cr, Bi, Si, Ti, W; MoS_2 ; carbono (nanotubos de carbono, diamante, grafito, fibras de grafito); cerámica, vidrio; y materiales polímero (PTFE, PVC, PE, PP, ABS, resinas epoxi).
- 30 5. Un artículo según la reivindicación 1, en el que dicho sustrato permanente es un material polimérico seleccionado del grupo de materiales polímero rellenos o no rellenos seleccionados del grupo de composites de resina epoxi, poliamida, poliamida rellena de vidrio, poliéster, politalamida, polipropileno, policarbonato, cloruro de polivinilo (PVC), poliolefinas termoplásticas (TPOs), policarbonato y acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) que contienen opcionalmente rellenos seleccionados del grupo de vidrio, fibras de vidrio, carbono, nanotubos de carbono, grafito, fibras de grafito, metales, aleaciones de metales, cerámica y rellenos minerales como el talco, silicato de calcio, sílice, carbonato de calcio, alúmina, óxido de titanio, ferrita, y silicatos mixtos.
- 35 6. Un artículo según la reivindicación 1, en el que la capa metálica de grano fino se deposita por electrodeposición, deposición física en fase de vapor (PVD), deposición química en fase de vapor (CVD) y técnicas de pulverización en frío que incluyen la metalización cinética.
- 40 7. Un artículo según la reivindicación 1, en el que dicho recubrimiento metálico de grano fino tiene un límite de elasticidad de por lo menos 300 MPa.
- 45 8. Un artículo según la reivindicación 1 que contiene una capa conductora intermedia entre dicho material metálico y dicho sustrato polimérico.
- 50 9. Un artículo según la reivindicación 8, donde la capa conductora intermedia comprende una capa metálica constituida por Ag, Ni o Cu o una combinación de dos o todos ellos, y donde la capa conductora intermedia se deposita por deposición no electrolítica, pulverización iónica, pulverización térmica, deposición química en fase de vapor, pulverización con reducción química, deposición física en fase de vapor o por dos o más de ellas.
- 55 10. Un artículo según la reivindicación 8, donde la capa conductora intermedia comprende un material polimérico con partículas conductores en el mismo.
- 60 11. Un artículo según la reivindicación 10, donde la capa conductora intermedia es una pintura conductora o un epoxi conductor.
12. Un artículo según la reivindicación 10, donde las partículas conductoras contienen o están compuestas por Ag, Ni o Cu o grafito u otro carbono conductor o una combinación de dos o más de ellos.
- 65 13. Un artículo según la reivindicación 8, que comprende un material adhesivo polimérico.

14. Un artículo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que dicho artículo es un componente o una pieza de un automóvil, aeroespacial, equipo deportivo, aplicación de fabricación o industrial.
- 5 15. Un artículo según la reivindicación 14 seleccionado del grupo que consiste en ejes de palo de golf y cabezas de palo de golf, cañas de pescar, flechas, palos de hockey, bates de béisbol, raquetas de tenis, cuchillas de patines, snowboards, cuadros de bicicleta, casquillos de munición, parachoques, pedales de freno y estribos.
- 10 16. Un eje de palo de golf según la reivindicación 15 hecho de un material polimérico que contiene grafito, en el que dicho material metálico de grano fino contiene por lo menos un metal seleccionado del grupo de Ni, Co y Fe.
- 15 17. Un casquillo de munición según la reivindicación 15, en el que dicho material metálico de grano fino contiene por lo menos un metal seleccionado del grupo de Ni, Co y Fe.
- 20 18. Un artículo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que dicho artículo tiene una estructura tubular y dicho material metálico de grano fino se extiende por lo menos sobre parte de la superficie interior o exterior de dicha estructura tubular.
- 25 19. Un artículo según la reivindicación 18 seleccionado del grupo de eje del palo de golf, eje de flecha, casquillo de cartucho, bate de béisbol, caña de pescar, bastones de esquí, bastones de senderismo y piezas de bicicleta.
- 30 20. Un artículo según la reivindicación 18, en el que dicho sustrato comprende un material polimérico que contiene un relleno seleccionado del grupo que consiste en grafito, fibras de grafito, carbono, fibras de carbono y nanotubos de carbono.
- 35 21. Un artículo según la reivindicación 18, que tiene un recubrimiento metálico de grano fino con una dureza superior a 500 VHN y una relación entre el espesor de la pared y el tamaño de grano superior a 10.
22. Un artículo según la reivindicación 1 que tiene un recubrimiento de material metálico de grano fino sobre un sustrato que contiene grafito/fibras de carbono embebidas en epoxi, en el que el peso del material metálico de grano fino está entre el 5 y el 95% del peso total del artículo.
23. Un artículo según la reivindicación 1, en el que dicho material metálico de grano fino es una aleación basada en Ni, Co o Fe y el sustrato comprende grafito/ fibras de carbono embebidas en resina epoxi.
24. Un artículo según la reivindicación 22 ó 23, en el que dicho artículo es un palo de golf, eje de flecha, casquillo de cartucho de munición, bate de béisbol, caña de pescar, un bastón de esquí, un bastón de senderismo; un molde, componente de molde o pieza de mecanizado; o una pieza de automóvil o de bicicleta.

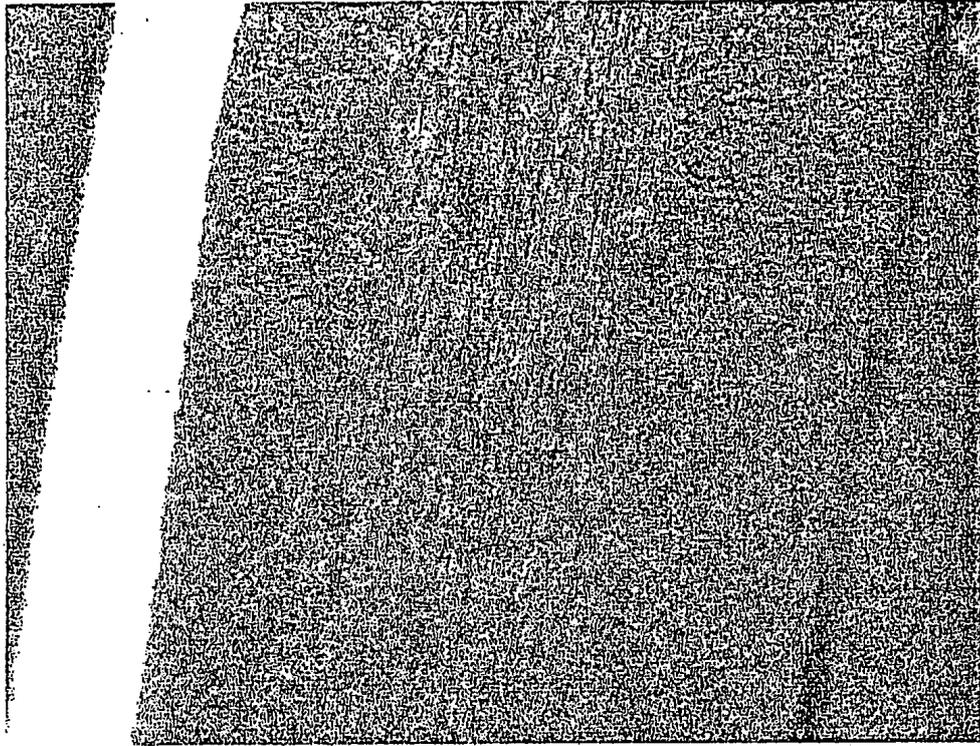


FIG. 1

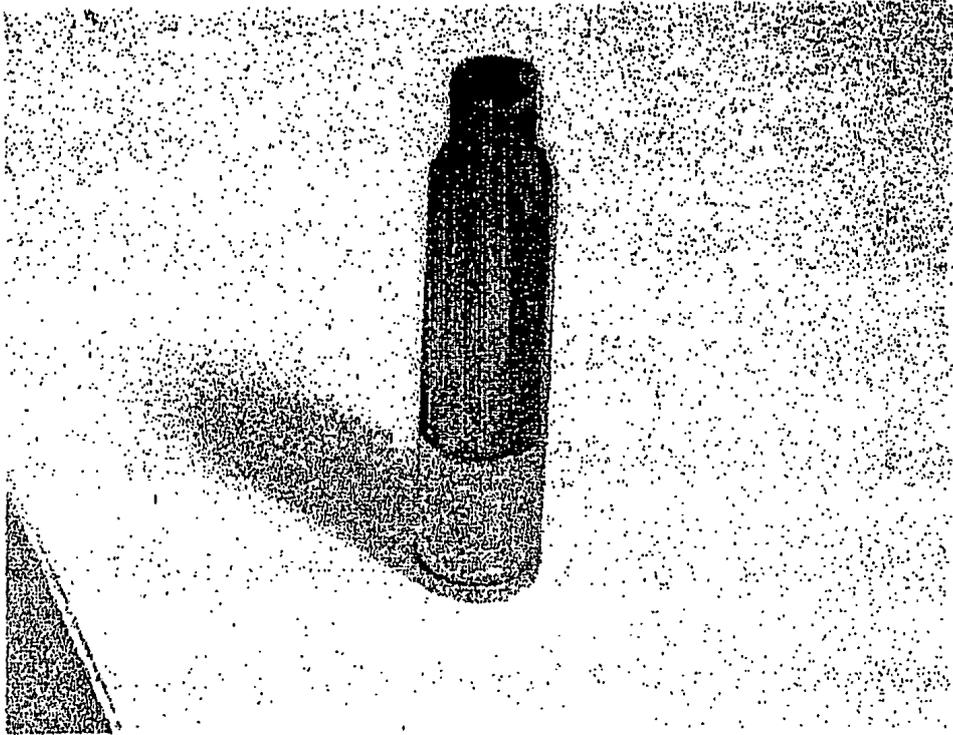


FIG. 2

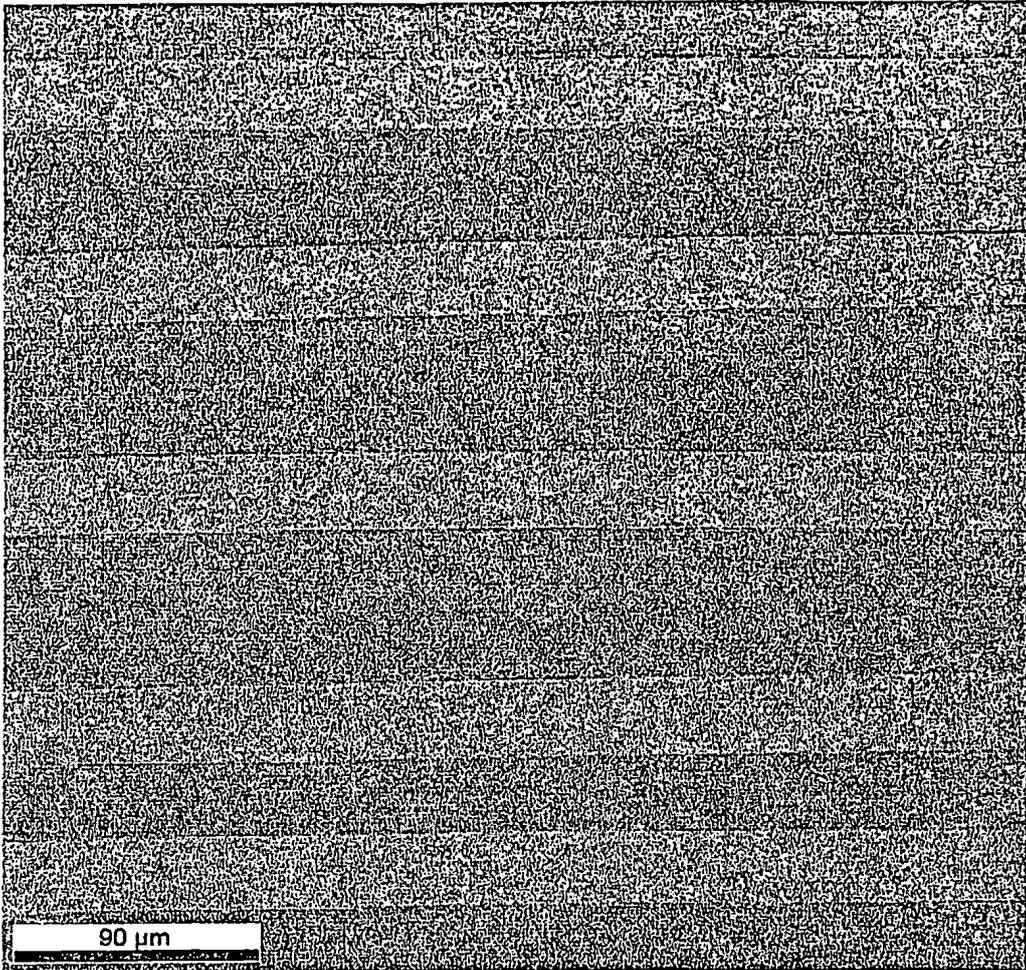


FIG. 3

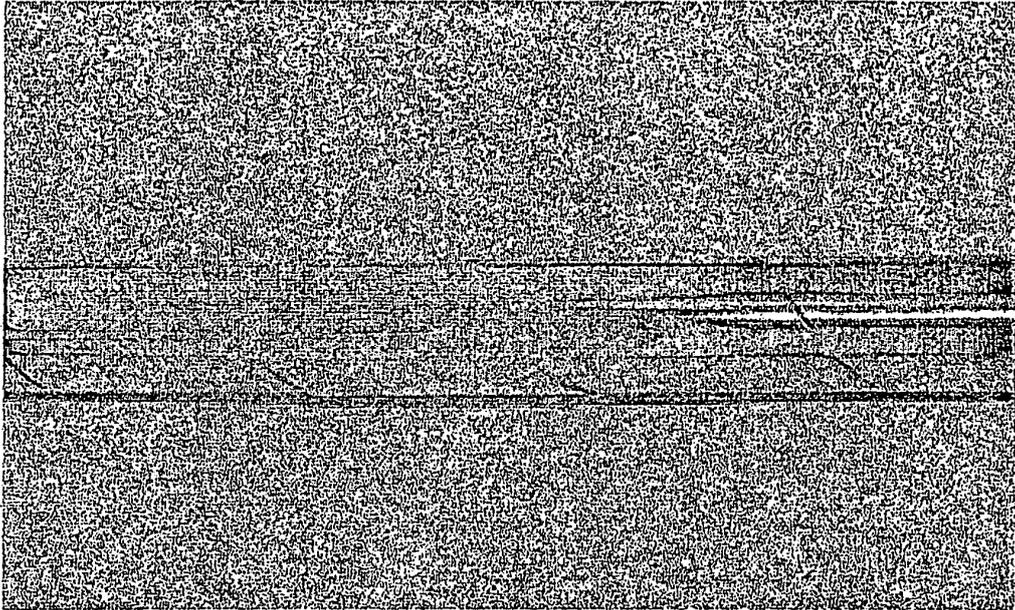


FIG. 4

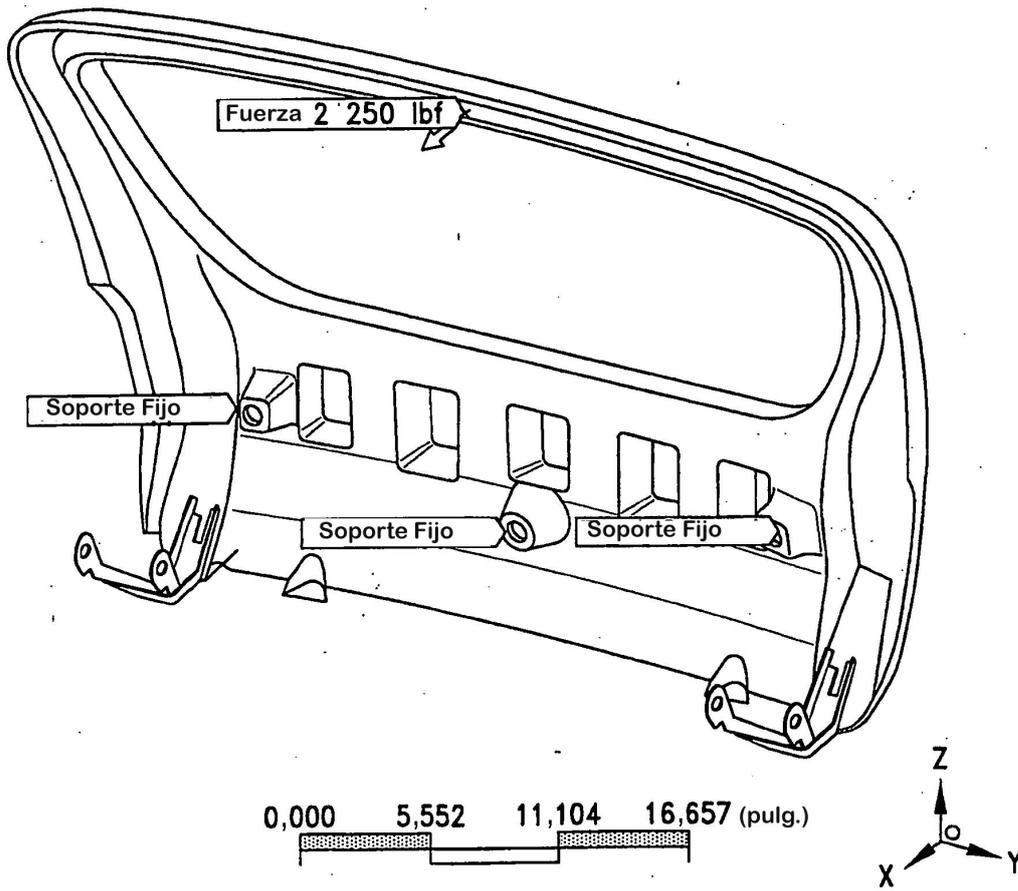


FIG. 5

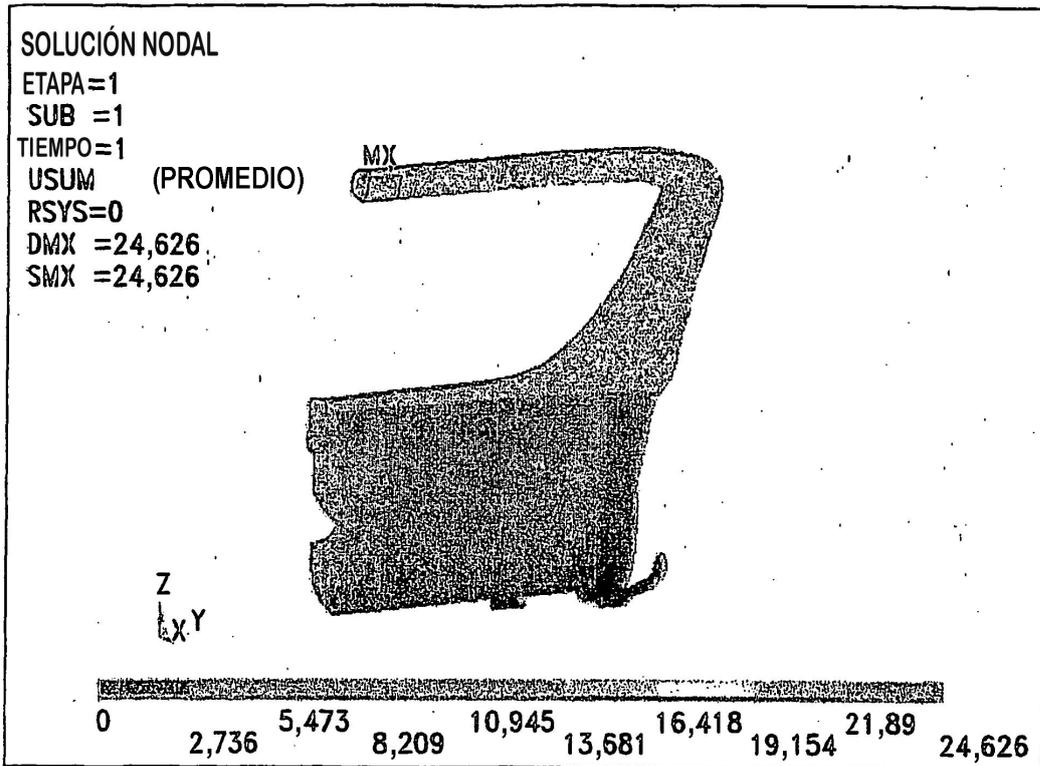


FIG. 6

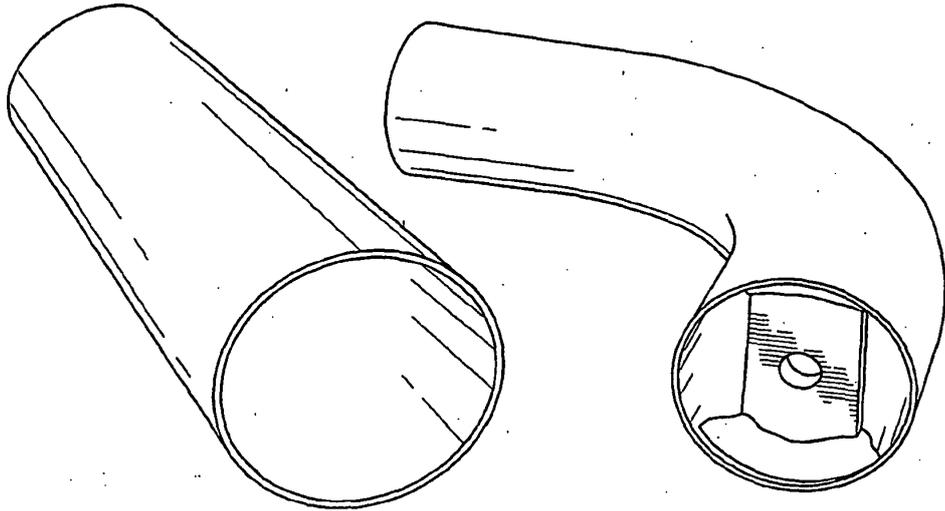


FIG. 7