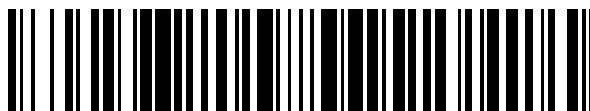


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 586 820**

51 Int. Cl.:

C25D 5/44 (2006.01)

C23C 22/05 (2006.01)

C23F 1/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.09.2012 E 12831704 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.05.2016 EP 2756116**

54 Título: **Cincado de aluminio**

30 Prioridad:

13.09.2011 US 201161534334 P

14.09.2011 US 201161534654 P

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

19.10.2016

73 Titular/es:

**MONNAIE ROYALE CANADIENNE/ROYAL
CANADIAN MINT (100.0%)
320 Promenade Sussex
Ottawa, Ontario K1A 0G8, CA**

72 Inventor/es:

**JIANG, TAIXIANG;
LI, XIANYAO y
TRUONG, HIEU CONG**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 586 820 T3

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

DESCRIPCIÓN

Cincado de aluminio

5 Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

Esta solicitud reivindica el beneficio de prioridad de la Solicitud de Patente Provisional en EE UU No. 61/534.334 presentada el 13 de septiembre, 2011 y de la Solicitud de Patente Provisional en EE UU No. 61/534.654 presentada el 14 de septiembre, 2011.

10

Campo

La presente divulgación se refiere en general al campo de recubrir aluminio. Más particularmente, la presente divulgación se refiere al cincado de aluminio como un pretratamiento de recubrimiento.

15

Antecedentes

Mientras que mucha de la discusión en el presente documento se refiere a recubrir monedas, esto es simplemente un ejemplo de un sustrato.

20

Mientras que mucha de la discusión en el presente documento se refiere a recubrir aluminio, esto pretende incluir recubrir aluminio o aleaciones de aluminio.

25

Hay una demanda creciente para materiales de monedas de bajo coste alternativos que puedan mantener y/o aumentar las características de seguridad y que sean duraderas para uso como monedas en circulación. El aluminio es uno de los materiales nucleares candidatos más prometedores debido a su disponibilidad, bajo coste, peso ligero, y excelentes propiedades físicas y químicas. Aunque el aluminio se usa como material de moneda en muchos países, estas monedas han demostrado mala resistencia al desgaste y muy baja durabilidad en el medio de circulación. Algunas de las monedas de aluminio se vuelven oscuras y corroídas poco después de ser emitidas para la circulación. Estas monedas corroídas contaminan los efectos personales de los consumidores. En adelante, se espera que enchapar metal(es) sobre un sustrato de aluminio proporcione resistencia al desgaste aumentada y más durabilidad al sustrato de aluminio.

30

Se sabe bien que el electroenchapado sobre aluminio es mucho más difícil que el enchapado sobre otros metales tal como acero o aleaciones de cobre. Un problema principal en enchapar aluminio es la dificultad en alcanzar una buena adhesión del recubrimiento, particularmente cuando se usa enchapado en tambor. Esto es debido al hecho de que tiende a formarse una película de óxido de aluminio sobre la superficie del aluminio inmediatamente cuando la superficie se expone a aire o agua. Esta película de óxido es perjudicial para el proceso de enchapado ya que actúa como una barrera para prevenir la unión metálica directa entre el enchapado y el núcleo de aluminio, produciendo de esta manera mala adhesión entre el enchapado y el sustrato. Se han desarrollado pretratamientos especiales para abordar la mala adhesión tal como ataque químico para eliminar el óxido, anodizar para crear una superficie rugosa, y predepositar para cubrir la superficie oxidada, incluyendo enchapado de níquel no electrolítico y cincado en el que se produce un depósito de inmersión de cinc.

35

40

45

En diferentes procesos de cincado sencillos tal como los descritos en ASTM B253-87 "Preparation of Aluminum Alloys for Electroplating", se requieren diferentes pasos, incluyendo una solución de inmersión de cincado que contiene elementos tales como cinc, cobre, níquel y agentes de acomplejamiento de cianuro y tartrato, para diferentes aleaciones de aluminio que produce una adhesión inconsistente entre el enchapado y el sustrato. Por ejemplo, se recomiendan diferentes soluciones de inmersión de cinc y procedimientos cuando hidróxido de sodio y óxido de cinc se usan principalmente con diferentes aditivos en diferentes condiciones. Tras completar el paso de cincado, bien mediante el proceso de cincado sencillo o doble, se aplican otros procesos de pre-recubrimiento. Estos procesos incluyen, por ejemplo, galvanizado rápido de cianuro de cobre, galvanizado rápido de níquel neutro, y níquel no electrolítico, etc.

50

55

La patente en EE UU No. 6.692.630 a Morin et al. ("Morin") divulga un pretratamiento de cincado de dos pasos para enchapar partes de aluminio en un proceso de enchapado en tambor pequeño. Morin describe un proceso de cincado similar al proceso de cincado descrito en la referencia ASTM B253-87. Según Morin, la mejora en términos de mejor adhesión se debe a la adición de cianuro de potasio que actúa como un agente acomplejante y un activador de solución en el proceso de cincado. Además, no importa qué enchapado metálico sobre aluminio se acomete, sea enchapado de cobre puro, enchapado de aleación de cobre (latón o bronce), o enchapado de níquel, un galvanizado rápido de una capa de cobre se enfatiza particularmente, y se considera como un debe para adhesión según Morin. El galvanizado rápido de la capa de cobre, se enchapa usando un baño de electrodeposición de cianuro de cobre.

60

65

En materiales de acuñación, la tecnología de enchapado sin cianuro, como se describe en las patentes en EE UU No. 5.151.167 a Truong et al. ("Truong1") y 5.139.886 a Truong et al. ("Truong2") ha sido bien recibida por muchos

países y está comercialmente disponible. Las monedas acuñadas de tecnología sin cianuro y enchapado multicapa han estado en circulación en muchos países y han demostrado ser duraderas, seguras y competitivas en coste. En la estructura de moneda multicapa, níquel, cobre y después otra capa de níquel se depositan sobre acero de bajo carbono usando un proceso de carga automático y controlado por ordenador, que está libre de cianuro.

5

Compendio

Las formas de realización descritas en el presente documento se refieren al cincado triple de aluminio (por ejemplo, una moneda) como un pretratamiento para enchapar sobre aluminio o aleaciones de aluminio. El enchapado puede comprender uno o más metales o aleaciones metálicas, y se puede realizar sin el uso de cianuro.

10

En un primer aspecto, la presente divulgación proporciona un método de tratar aluminio o una aleación de aluminio. El método incluye: proporcionar un sustrato de aluminio o aleación de aluminio; depositar una primera capa de cincado en el sustrato por inmersión en cincato; eliminar la primera capa de cincado; depositar una segunda capa de cincado sobre el sustrato por inmersión en cincato; eliminar la segunda capa de cincado; y depositar una tercera capa de cincado en el sustrato por inmersión en cincato.

15

Después de depositar la tercera capa de cincado, el método puede incluir enchapar el sustrato. El enchapado se puede efectuar en ausencia sustancial de cianuro. El enchapado puede incluir el uso de cianuro.

20

El enchapado puede incluir enchapado en tambor. El enchapado puede incluir enchapar una o más capas de metal o aleaciones metálicas. El enchapado se puede efectuar sobre una superficie entera del sustrato. Antes del enchapado, el método puede incluir aplicar corriente eléctrica a un tambor de enchapado para ayudar a la adhesión de una primera capa de enchapado al sustrato.

25

Después de enchapar, el método puede incluir recocer para crear una difusión metálica entre el sustrato y las capas de enchapado para ayudar a la adhesión. El recocido se puede efectuar entre 400 y 600°C. El recocido se puede efectuar entre 425 y 450°C.

La inmersión se puede efectuar durante 10 a 120 segundos. La inmersión se puede efectuar durante 15 a 60 segundos.

30

El sustrato puede ser un cospel.

El método puede además incluir, después de depositar la tercera capa de cincado, eliminar la tercera capa de cincado, y depositar una cuarta capa de cincado en el sustrato por inmersión en cincato.

35

En otro aspecto, la presente divulgación proporciona un aluminio o aleación de aluminio que tiene un recubrimiento. El recubrimiento incluye; una primera capa de cincado aplicada a través del cincado del aluminio o sustrato de aluminio, primera capa de cincado que se ha eliminado; una segunda capa de cincado aplicado a través del cincado de la primera capa de cincado eliminada, segunda capa de cincado que se ha eliminado; y una tercera capa de cincado aplicada a través del cincado de la segunda capa de cincado eliminada.

40

En aún otro aspecto, la presente divulgación proporciona un sustrato de aluminio o aleación de aluminio que tiene un recubrimiento. El recubrimiento incluye una triple capa de cincado que tiene una densidad mayor de aproximadamente 7,5 g/cm³.

45

Otros aspectos y características de la presente divulgación serán aparentes a los expertos en la materia tras la revisión de la siguiente descripción de formas de realización específicas junto con las figuras acompañantes.

50

Breve descripción de las figuras

Las formas de realización de la presente divulgación se describirán ahora, a modo de ejemplo solo, con referencia a las figuras adjuntas, en donde:

55

Las figuras 1A-C son diagramas de flujo que ilustran métodos de electroenchapado sobre aluminio sin usar cianuro según la divulgación;

La figura 2a y 2b ilustran la morfología de superficie de la capa de cincado de una única inmersión en cincato;

60

La figura 2c y 2d ilustran la morfología de superficie de la capa de cincado de una doble inmersión en cincato;

La figura 2e y 2f ilustran la morfología de superficie de la capa de cincado de una triple inmersión en cincato;

La figura 3a es una imagen de MEB a gran aumento de la capa de cincado de una única inmersión en cincato;

65

La figura 3b es una imagen de MEB a gran aumento de la capa de cincado de una doble inmersión en cincato;

La figura 3c es una imagen de MEB a gran aumento de la capa de cincado de una triple inmersión en cincato;

5 La figura 4a y 4b ilustran la morfología de superficie de un sustrato de aluminio después de eliminar la(s) capa(s) de cincado:

La figura 5a-5d ilustra la morfología de superficie de la capa de cincado con duración variable de inmersión en cincado;

10 La figura 6 es una sección transversal óptica del enchapado de níquel sobre un sustrato de aluminio de un proceso de cincado triple;

15 La figura 7a es una imagen de MEB a gran aumento del enchapado de níquel sobre un sustrato de aluminio de un proceso de cincado triple;

La figura 7b ilustra gráficamente los resultados de un análisis de EDX del enchapado de níquel sobre un sustrato de aluminio de un proceso triple de cincado;

20 La figura 8a-8c ilustra secciones transversales ópticas de las interfases Al/Ni del enchapado de níquel sobre un sustrato de aluminio a temperaturas de recocido variables;

La figura 9 es un diagrama de fase binario Ni-Al;

25 La figura 10a y b son fotografías de monedas acuñadas de cospeles de aluminio enchapado;

La figura 11 ilustra un aparato de prueba de desgaste;

30 La figura 12a-12d son imágenes ópticas de fichas enchapadas probadas para desgaste;

La figura 13a-13d son imágenes ópticas de fichas enchapadas probadas para desgaste;

La figura 14a-14d son imágenes ópticas de fichas enchapadas probadas para desgaste;

35 La figura 15 ilustra gráficamente la conductividad de un sustrato de aluminio enchapado con enchapado de níquel monocapa;

La figura 16 ilustra gráficamente la conductividad de un sustrato de aluminio enchapado con enchapado de níquel-cobre multicapa y enchapado de níquel-cobre-níquel;

40 La figura 17 ilustra gráficamente la comparación de diferentes estructuras de enchapado sobre el sustrato de aluminio;

45 La figura 18 ilustra gráficamente el comportamiento de conductividad de un sustrato de aluminio enchapado con enchapado multicapa de $Ni_2Cu_9Ni_5$ con recocido posterior a diferentes temperaturas;

La figura 19 ilustra gráficamente el comportamiento de conductividad de un sustrato de aluminio enchapado con enchapado multicapa de $Ni_5Cu_{10}Ni_6$ con recocido posterior a diferentes temperaturas;

50 La figura 20 ilustra gráficamente el comportamiento de conductividad de un sustrato de aluminio enchapado con enchapado multicapa de $Ni_5Cu_{12}Ni_3$ con recocido posterior a diferentes temperaturas; y

La figura 21 ilustra gráficamente el comportamiento de conductividad de un sustrato de aluminio enchapado con enchapado monocapa de $Ni_5Cu_{12}Ni_3$ con recocido posterior a diferentes temperaturas.

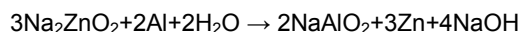
55 **Descripción detallada**

60 Generalmente, las formas de realización descritas en el presente documento se refieren a al menos el cincado triple de aluminio (por ejemplo, una moneda) como pretratamiento para enchapado. El enchapado puede comprender uno o más metales o aleaciones metálicas, y se puede realizar sin el uso de cianuro.

65 Una forma de realización se ilustra en la figura 1A, que muestra un diagrama de flujo para tratar aluminio o aleación de aluminio (10). El aluminio o aleación de aluminio (10) se cinc por triplicado sumergiendo primero el aluminio o aleación de aluminio (10) en solución de cincato (12). La capa de cincado resultante se elimina (14) usando una solución de eliminación de cincato. Los pasos de inmersión y eliminación (12, 14) se repiten al menos una vez y el

material resultante se sumerge en una inmersión de cincado final (16), para un total de al menos tres inmersiones de cincado, lo que produce aluminio o aleación de aluminio tratado (18).

La inmersión en cincado produce la creación de una capa muy fina de cinc sobre el sustrato de aluminio según la ecuación:



El cinc se convierte rápidamente a óxido de cinc más estable que es insoluble en agua según la ecuación: $\text{Zn} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{ZnO}$.

Esta capa de cinc-óxido de cinc se conoce como una "capa de cincado", "capa de cincado", o "depósito de cincado". La capa de cincado se puede controlar para uniformidad de tamaño. Se desea la formación densa y compacta sobre tamaño grueso y grande para evitar (o limitar) porosidades que son sitios de ataque de baño de enchapado ácido, o neutro, sin cianuro.

La expresión "cincado" se refiere a la inmersión de un sustrato en una solución de cincado, que produce una capa de cincado. Cincado "doble" se refiere a cincar un sustrato, limpiar el sustrato enchapado con cincado usando una solución de eliminación, y cincar el sustrato limpiado de modo que hay un total de dos pasos de cincado. De forma similar cincado "triple" se refiere a un proceso con tres pasos de cincado y dos pasos de eliminación.

Las soluciones de cincado, también denominadas soluciones de cincado, se conocen en la técnica. Una solución de cincado incluye hidróxido de sodio y óxido de cinc, cloruro de cinc, o ambos. Las modificaciones de tal solución de cincado pueden incluir la adición de un agente acomplejante tal como cianuro o tartrato; la adición de otros metales tal como cobre, níquel o hierro. Ciertas soluciones de cincado que se usan en métodos según la presente divulgación pueden excluir cianuro. Se discuten soluciones de cincado ejemplares en ASTM B253-87 ("Standard Guide for Preparation of Aluminum Alloys for Electroplating") y en la patente en EE UU No. 6.656.606 ("Electroplated aluminum parts and process of production" a Louis Charles Morin et al).

Las soluciones de eliminación de cincado, también denominadas soluciones de eliminación, son soluciones ácidas que eliminan el sustrato enchapado con cincado. Un ejemplo de una solución de eliminación de cincado es una solución al 50% en volumen de ácido nítrico. Otras soluciones de eliminación de cincado ejemplares no incluyen ácido nítrico y pueden estar libres de gases.

El aluminio o aleación de aluminio tratado (18) se puede usar como un sustrato de cospel. El sustrato de cospel puede incluir posteriormente una estructura de enchapado multicapa encima de la capa de cincado, seguido por un proceso posterior de recocido del cospel entero. El cincado triple se dirige a ayudar a la adhesión del/de los recubrimiento(s) de electroenchapado metálico al sustrato de aluminio o aleación de aluminio.

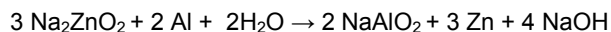
La figura 1B muestra un diagrama de flujo que ilustra otra forma de realización de tratar aluminio o aleación de aluminio (10') sin usar cianuro. La forma de realización ilustrada en la figura 1B incluye los pasos ilustrados en la figura 1A, así como pasos adicionales, como se describe a continuación. Otra forma de realización se ilustra en la figura 1C, que se describe posteriormente en mayor detalle.

Limpieza por inmersión (20): El aluminio o aleación de aluminio (10') se limpia por inmersión (20). La solución está compuesta de Alklean 11™ (CI) (Atotech, Berlín, Alemania) (45 g/l) y es un limpiador por inmersión muy eficaz para la eliminación rápida de aceite, grasa y depósitos de suciedad sobre aleaciones de aluminio. La temperatura del baño está en el intervalo de 50-89°C y el tiempo de inmersión está entre 1-10 min.

Ataque ácido (22): El aluminio o aleación de aluminio limpiado se ataca con ácido (22). La solución está hecha de Alklean AC-2™ (50 ml/l) (Atotech, Berlín, Alemania). La solución se usa para limpiar y eliminar la capa de óxido que se forma rápidamente en la superficie del aluminio cuando entra en contacto con aire o agua. Su acción de ataque químico moderada proporciona un ataque químico uniforme que se modifica fácilmente con ajustes a la temperatura y concentración. La temperatura del baño está en el intervalo de 13-38°C y el tiempo de inmersión es entre 30 segundos y 2 minutos.

Eliminación de impurezas (24): El aluminio o aleación de aluminio atacado con ácido se sumerge en una solución de eliminación de impurezas (24). La solución está hecha de Desmutter NF 2™ (90 g/l) (Atotech, Berlín, Alemania) y está libre de ácido nítrico. El propósito de este paso es eliminar residuos insolubles (impurezas) dejados por el paso de ataque ácido previo y dejar una superficie rica en aluminio finamente oxidada, uniforme para la inmersión en cincado. Impureza es básicamente los residuos que se mantienen pegados a la superficie del aluminio porque son insolubles en la solución de ataque ácido. Desmutter NF 2 disuelve rápidamente las impurezas indeseables y es mucho menos agresivo en sustratos de aluminio que los procesos basados en ácido nítrico. La temperatura de operación está en el intervalo de 18-35°C y el tiempo de inmersión es entre 30 segundos y 3 minutos.

Inmersión en cincato (12'): El aluminio o aleación de aluminio sin impurezas se sumerge en una solución de cincato (12'). El propósito de la inmersión en cincato es aplicar una capa barrera para prevenir (o limitar) la reoxidación de la superficie de aluminio activo. La inmersión en la solución de cincato produce la disolución de aluminio y el depósito de una capa fina de cinc:



Como se ha discutido anteriormente, este cinc se convierte a óxido de cinc y forma una capa de cincado (es decir, una capa de cinc-óxido de cinc).

La solución de inmersión de cincato está hecha de Alumseal NCY-X2™ (240 ml/l) (Atotech, Berlín, Alemania) que es una solución sin cianuro diseñada específicamente para facilitar el enchapado de depósitos metálicos en aleaciones de aluminio. Alumseal NCY-X2 aplica una capa de cincado fina, densa que se puede enchapar posteriormente con cobre, níquel, níquel no electrolítico, y otros metales. La temperatura de operación está en el intervalo de 18-43°C y el tiempo de inmersión es entre 15 y 20 segundos.

Eliminación del cincado (14'): El aluminio o aleación de aluminio enchapado con cincado se limpia (14') usando una solución de eliminación. En el proceso de inmersión en cincato doble, se requieren dos pasos de cincado. Después de la primera operación de cincado, la primera capa de cincado se elimina. Este paso elimina impurezas de la superficie, y deja una superficie blanca uniforme. Parte de la capa de cincado permanece, lo que produce mejor adhesión del cinc al sustrato de Al. Después de eliminar la primera capa de cincado, se aplica una segunda capa de cincado. Esta segunda capa de cincado asegurará una capa de cincado más densa. La segunda capa de cincado también se elimina antes de la tercera inmersión en cincato.

La nueva solución de eliminación usada se hizo de Activator BD (50 g/l) (Atotech, Berlín, Alemania) y H₂SO₄ (al 1,5% en volumen). Las temperaturas de operación están en el intervalo de 21-26°C y el tiempo de inmersión es entre 30 segundos y 3 minutos.

Tercera inmersión en cincato (16'): La segunda capa de cincado eliminada se sumerge en una solución de cincato (16'). La solución está hecha de Alumseal NCY-X2™ (240 ml/l) (Atotech, Berlín, Alemania) que es una solución sin cianuro diseñada específicamente para facilitar el enchapado de depósitos metálicos en aleaciones de aluminio. Alumseal NCY-X2 aplica una capa de cincado fina, densa que se puede enchapar posteriormente con cobre, níquel, níquel no electrolítico, y otros metales. La temperatura de operación está en el intervalo de 18-43°C y el tiempo de inmersión es entre 15 y 20 segundos.

Una triple capa de cincado es más fina, más densa, tiene menor tamaño de grano, y/o tiene mejor cobertura de la superficie del sustrato comparada con una doble capa de cincado. En ejemplos particulares, una triple capa de cincado puede ser menor de 100 nm. En otros ejemplos, una triple capa de cincado puede ser menor de 70 nm. En aún otros ejemplos, una triple capa de cincado puede ser menor de 20 nm. En ejemplos particulares, la triple capa de cincado tiene un espesor de aproximadamente 20 nm, y la triple capa de cincado tiene un peso de más de 15 µg/cm²; es decir, la densidad es mayor de aproximadamente $15 \times 10^{-6} \text{ g} / 20 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 = 7,5 \text{ g/cm}^3$. En otros ejemplos particulares, la triple capa de cincado tiene un espesor de aproximadamente 70 nm, y la triple capa de cincado tiene un peso de más de 50 µg/cm²; es decir, la densidad es mayor de aproximadamente $50 \times 10^{-6} \text{ g} / 70 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 = 7,14 \text{ g/cm}^3$.

Trabajo de desarrollo después del cincado

Los inventores intentaron usar níquel no electrolítico alcalino, que era menos corrosivo para la capa de cincado que níquel no electrolítico ácido, para enchapar una capa fina de níquel adherente en aleaciones de aluminio, y después usar níquel no electrolítico ácido para construir una capa más espesa de recubrimientos protectores. El uso de níquel no electrolítico ácido proporciona protección adicional del aluminio antes del electroenchapado de cobre y níquel. Sin embargo, se encontró que el níquel no electrolítico no proporcionaba buena capacidad de acuñación durante el proceso de acuñación ya que era frágil y no era suficientemente maleable para deformación del material tras la estampación de monedas. Además, el níquel no electrolítico no proporcionó adhesión suficiente.

Trabajo de desarrollo que lleva a las formas de realización descritas en el presente documento

Los inventores han encontrado que el triple cincado proporciona excelente unión entre una base de aluminio cincado y la(s) capa(s) enchapa(s) superior(es) sin necesidad electrodeposición de cianuro de cobre.

El triple cincado puede asegurar la no deslaminación y descascarillado (o limitar la deslaminación y descascarillado) del enchapado multicapa o enchapado monocapa sobre la superficie de aluminio después del cincado. En una forma de realización, un cuarto paso de cincado no afecta la adhesión del enchapado de la siguiente capa de metal a la superficie de aluminio después del cincado. Un cuarto cincado puede no ser económicamente factible y es opcional. En otra forma de realización, se pueden incluir pasos de cincado adicionales (quinto paso de cincado, sexto cincado, etc.), pero estos pasos adicionales son opcionales.

Se proporciona análisis científico en profundidad exhaustivo del mecanismo de cómo una capa de cincado proporciona la base necesaria para la capa intermetálica difusa que asegura excelente unión entre el sustrato de aluminio y la primera capa de enchapado en el Apéndice A. El trabajo a través de MEB-EDX muestra que es una capa densa, uniforme de cinc-óxido de cinc que cubre la superficie de aluminio que asegura excelente adhesión de los metales enchapados al sustrato de aluminio.

El cinc se convierte rápidamente a óxido de cinc porque el cinc es reactivo y se oxida fácilmente a óxido de cinc. La capa de óxido de cinc es más estable y el cinc-óxido de cinc (es decir, la capa de cincado) proporciona mejor protección del núcleo de aluminio. La presencia de oxígeno en la capa de cinc muy fina obtenida en el cincado está más allá de la capacidad de EDX para identificar. Tras el triple cincado, la presencia de cinc-óxido de cinc y significativamente menos aluminio se identifica claramente por XPS. La cobertura total de cincado proporciona mejor protección del núcleo de aluminio.

El tercer paso de cincado proporciona una capa uniforme densa de cincado; proporciona una capa protectora contra la oxidación del aluminio y el ataque directo y disolución del sustrato de aluminio que produce adhesión mala o débil del primer metal enchapado a la base de aluminio. Según esto, se puede usar sulfamato de níquel ácido, sin cianuro para enchapar otro metal directamente, por ejemplo, níquel sobre aluminio, con excelente adhesión, por ejemplo, para fines de acuñación. Para aumentar más la disolución preventiva de la capa de cincado, se puede usar una corriente eléctrica al tambor de enchapado, justo antes de la inmersión del tambor de enchapado en el primer baño de enchapado del metal.

Los dos pasos de cincado divulgados en Morin son insuficientes para una buena adhesión en aplicaciones de acuñación. De hecho, el intento de replicar y obtener un cospel satisfactorio para uso en acuñación según el proceso de dos pasos de cincado de Morin por los presentes inventores produjo fracasos repetidos debido al descascarillado de las capas enchapadas posteriores. Los cospeles producidos según las enseñanzas de Morin fallaron consistentemente cuando los presentes inventores usaron baños de enchapados ácidos, sin cianuro, o cuando se usó níquel no electrolítico después del cincado.

En una forma de realización, se usa un proceso de triple cincado sin ácido nítrico para pretratar aluminio. No se requieren soluciones de enchapado de cianuro. La triple inmersión en cincado forma una capa de cincado más uniforme y densa, así como mejora la adhesión de los metales enchapados. Se encontró que la capa de cincado está en la forma de una capa de óxido de cinc más estable según el análisis de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X hecho después del cincado. El triple cincado permite usar una solución de níquel ácida (sulfamato o sulfato) como el siguiente paso, seguido por cobre ácido. Aunque no recomendado debido a problemas de seguridad, el enchapado multicapa también se puede hacer mediante una combinación de cianuro de cobre y níquel ácido.

Se menciona cobre ácido para evitar usar cianuros, pero también se pueden usar aleaciones de cobre o cianuros de cobre. Se pueden depositar otras capas de enchapado sobre el cobre según se desee.

En una forma de realización, el proceso comprende además un tratamiento posterior de recocido para aumentar más la unión del enchapado y el sustrato, para recristalizar la microestructura de enchapado de las capas de cobre y níquel, así como desgasificar los gases atrapados generados durante el proceso de enchapado. Este posterior proceso de recocido también alivia la tensión interna construida durante el proceso de enchapado. Dependiendo de la temperatura y tiempo de recocido, también se puede formar una capa de difusión intermedia entre el sustrato de aluminio y el enchapado de níquel. El espesor de la capa de difusión depende de la temperatura de recocido y el tiempo de recocido, que puede ser muy beneficioso para la unión y adhesión del enchapado al sustrato. Además, los presentes inventores han encontrado que controlando la temperatura del recocido posterior, se puede obtener una forma electromagnética única del sistema de aluminio enchapado multicapa debido a varios factores, tal como la presencia de níquel, cobre, las capas difusas obtenidas después del recocido, y la microestructura controlada del cobre y níquel enchapados tras el recocido.

Según una forma de realización, tras terminar la capa de níquel por galvanizado rápido de sulfamato, las otras capas metálicas, tal como latón, bronce, plata, etc., se pueden depositar usando soluciones de electroenchapado que comprenden soluciones de electroenchapado ácidas, alcalinas, de cianuro, sin cianuro, neutras o ligeramente básicas. Preferiblemente, el enchapado se hace usando una solución de electroenchapado sin cianuro.

Ejemplos

Se realizaron una serie de experimentos para desarrollar y optimizar parámetros clave tal como prelimpieza, tiempo y espesor del cincado, galvanizado rápido de sulfamato de níquel, temperatura de recocido, y tiempo de recocido, etc.

Enchapado en tambor de cospeles de aluminio:

En el enchapado en tambor, se cargan cospeles de aluminio, se rotan y agitan durante el proceso de enchapado en varias condiciones. Se usaron dos tipos de aleaciones de aluminio, es decir Al 5052 y Al 3003, como materiales

5 sustrato para cospeles. Un diagrama de flujo que ilustra un método ejemplar de electroenchapado sobre aluminio se muestra en la figura 1C. Como se ha mencionado anteriormente, los cospeles se prepararon siguiendo varios pasos incluyendo: rodamiento (26), corte (28), poner bordes (30), y prebruñido (32). Antes del/de los ensayo(s) de
 10 enchapado, los cospeles se prebruñeron en un tambor giratorio de 25 galones (95 l) con 18 onzas (0,53 l) de FM403™ (Oaklite, Stow, Ohio, EE UU) y pequeños medios durante 20 minutos y después se enjuagaron en agua fría dos veces y se secaron por completo con una toalla. Después de ello, los cospeles se cargaron en el tambor de
 15 enchapado y después se sometieron a una serie de proceso de pretratamiento y enchapado incluyendo: Limpieza por inmersión (20”), ataque ácido (22”), inmersión triple en cincato (es decir, inmersión en cincato (12”) y eliminación (14”), repetido de nuevo, seguido por: inmersión en cincato (16”)); enchapado por galvanizado rápido de níquel (34),
 20 por ejemplo usando un proceso de enchapado de sulfamato de níquel; activación catódica del níquel (36); enchapado con cobre (38) y enchapado con níquel superior (40) (por Fig. 1C). Se usaron dos pasos de enjuagado entre cada paso del proceso usando agua desionizada. La duración del enchapado de níquel y cobre dependió del espesor deseado de las capas metálicas. Después de completar el enchapado por galvanizado rápido de níquel (34), 10 cospeles se retiraron rápidamente del tambor para diferentes pruebas tal como adhesión, rugosidad de la superficie, y observación de morfología. Si la adhesión del recubrimiento de la capa de galvanizado rápido de níquel era aceptable, el resto de los cospeles en el tambor se enjuagaron con agua desionizada, se activaron en solución de H₂SO₄ al 10% y se continuó para enchaparlos con cobre. Después de terminar el enchapado de cobre, otros 10 cospeles se retiraron del tambor para las mismas pruebas. Si el aspecto y la adhesión de las capas de cobre eran buenos, los cospeles restantes en el tambor se enchaparon (38) con una capa superior de níquel en el mismo baño de enchapado de níquel. Los cospeles enchapados con níquel en la parte superior se pueden recocer después (42), bruñir (44) y galvanizar (46) para producir cospeles de aluminio o aleación de aluminio tratados (18”), como se ilustra en la figura 1C.

25 Al principio, los inventores intentaron reproducir las condiciones de enchapado de aluminio publicadas en la bibliografía, es decir, 1) la práctica tradicional, usando un doble pretratamiento de cincato; 2) cincato doble seguido por enchapado con níquel no electrolítico en enchapado en barril. Los resultados de las pruebas de adhesión de todos estos intentos fueron malos y los recubrimientos fallaron o bien después del enchapado o tras acuñar la moneda.

30 La tabla 1 muestra los resultados de los tres ensayos de enchapado en tambor con cospeles de aluminio Al 5052 usando el presente proceso incluyendo triple cincato. Las cargas para los tres ensayos fueron 150 piezas. Se muestra que las capas de galvanizado rápido de níquel tenían una adhesión muy buena para los tres ensayos de enchapado en tambor cuando se usaron triple inmersión en cincato y galvanizado rápido de sulfamato de níquel. Los resultados también indicaban que el uso de activación catódica en ácido sulfúrico diluido (H₂SO₄ al 5-10% en volumen) era beneficioso antes del enchapado con cobre para ayudar a la adhesión de cobre sobre la capa de galvanizado rápido de níquel. Como se muestra en la tabla 2, también se alcanzó una adhesión muy buena de un
 35 enchapado multicapa de galvanizado rápido de níquel, capa de cobre y capa superior de níquel en un ensayo de enchapado en tambor con cospeles de aluminio Al 3003. Se demuestra que el proceso de triple inmersión en cincato y galvanizado rápido de sulfamato de níquel era eficaz para enchapar diferentes sustratos de aluminio, y la triple
 40 inmersión en cincato produce adhesión aumentada del enchapado al sustrato en un formato de capa de mono níquel o en un formato multicapa níquel-cobre-níquel. No se necesitó ni enchapado con níquel no electrolítico ni galvanizado rápido con cianuro en el enchapado en sustratos de aluminio.

Pasos	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Carga de cospeles	Cospeles de Al 5052, 150 piezas	Cospeles de Al 5052, 150 piezas	Cospeles de Al 5052, 150 piezas
Limpieza por inmersión	71°C, 8 min	71°C, 8 min	71°C, 8 min
Ataque ácido	Temp. ambiente, 30 s	Temp. ambiente, 30 s	Temp. ambiente, 50 s
Eliminación de impurezas	Temp. ambiente, 30 s	Temp. ambiente, 30 s	Temp. ambiente, 50 s
Primer cincato	Temp. ambiente, 30 s	Temp. ambiente, 30 s	Temp. ambiente, 30 s
Eliminación de cincato	Temp. ambiente, 20 s	Temp. ambiente, 20 s	Temp. ambiente, 20 s
Segundo cincato	Temp. ambiente, 20 s	Temp. ambiente, 20 s	Temp. ambiente, 20 s
Eliminación de cincato	Temp. ambiente, 20 s	Temp. ambiente, 20 s	Temp. ambiente, 20 s
3er cincato	Temp. ambiente, 15 s	Temp. ambiente, 15 s	Temp. ambiente, 15 s
Galvanizado rápido de sulfamato de níquel	38°C, 0,67 A/dm ² , 60 min	38°C, 0,67 A/dm ² , 100 min	38°C, 0,67 A/dm ² , 100 min
Activación catódica	-	H ₂ SO ₄ al 5%, 0,7 A/dm ² , ánodo de carbono, 180 s	H ₂ SO ₄ al 10%, 0,7 A/dm ² , ánodo de carbono, 120 s
Enchapado con cobre	Temperatura ambiente, 0,67 A/dm ² , 80 min	Temperatura ambiente, 0,74 A/dm ² , 150 min	Temperatura ambiente, 0,74 A/dm ² , 160 min
Níquel superior (mismo tanque que galvanizado rápido de níquel)	-	38°C, 0,60 A/dm ² , 140 min	38°C, 0,65 A/dm ² , 130 min
Adhesión	Galvanizado rápido de níquel: muy buena	Galvanizado rápido de níquel: muy buena	Galvanizado rápido de níquel: muy buena

	Enchapado de cobre: muy mala	Enchapado de cobre: buena Níquel superior: buena	Enchapado de cobre: buena Níquel superior: buena
--	------------------------------	---	---

Tabla 1: Condiciones de enchapado en tambor de cospeles de aluminio de 23,47 mm (cospeles de Al 5052, 150 piezas) [s: segundos, m: minutos].

Pasos	Ejemplo 4	Ejemplo 5
Carga de cospeles	Cospeles de Al 3003-H19, 250 piezas	Cospeles de Al 3003-H19, 250 piezas
Limpieza por inmersión	71°C, 8 min	71°C, 8 min
Ataque ácido	Temp. ambiente, 50 s	Temp. ambiente, 50 s
Eliminación de impurezaas	Temp. ambiente, 50 s	Temp. ambiente, 50 s
Primer cincato	Temp. ambiente, 30 s	Temp. ambiente, 30 s
Eliminación de cincato	Temp. ambiente, 20 s	Temp. ambiente, 20 s
Segundo cincato	Temp. ambiente, 20 s	Temp. ambiente, 20 s
Eliminación de cincato	Temp. ambiente, 20 s	Temp. ambiente, 20 s
3er cincato	Temp. ambiente, 15 s	Temp. ambiente, 15 s
Sulfamato de níquel	38°C, 0,67 A/dm ² , 180 min	38°C, 0,67 A/dm ² , 100 min
Activación catódica	-	H ₂ SO ₄ al 10%, 1,1 A/dm ² , ánodo de carbono, 120 s
Enchapado con cobre	-	Temperatura ambiente, 0,74 A/dm ² , 160 min
Níquel superior	-	38°C, 0,77 A/dm ² , 100 min
Adhesión	Galvanizado rápido de níquel: muy buena	Galvanizado rápido de níquel: muy buena Enchapado de cobre: muy buena Níquel superior: muy buena

Tabla 2: Condiciones de enchapado en tambor de cospeles de aluminio Al 3003-H19

5 Para evaluar y validar la capacidad de un proceso según una forma de realización para cargas grandes de cospeles y optimizar más el proceso, también se realizaron ensayos de enchapado en tambor adicionales con mayores cargas de cospeles con cospeles de aluminio Al 5052 (tabla 3). En el ensayo de enchapado del ejemplo 6, las condiciones de enchapado básicamente eran las mismas que las mostradas en la tabla 1 excepto por la gran carga de cospeles. En el ensayo de enchapado en el ejemplo 7, no solo se aumentó el volumen de carga de cospeles, sino que también la duración de la limpieza por inmersión se redujo significativamente, y el tiempo de duración del ataque ácido, eliminación de impurezas, cincato y eliminación de cincato aumentaron. Era importante advertir que, se alcanzó una adhesión excelente del galvanizado rápido de níquel en cospeles de aluminio en ambos casos, lo que indica que los procesos de triple inmersión en cincato y galvanizado rápido de níquel con sulfamato de níquel eran eficaces para el enchapado en tambor de cospeles de aluminio en una amplia gama de condiciones.

Pasos	Ejemplo 6	Ejemplo 7
Carga de cospeles	Cospeles de Al 5052, 500 piezas	Cospeles de Al 5052, 500 piezas
Limpieza por inmersión	71°C, 8 min	71°C, 4 min
Ataque ácido	Temp. ambiente, 50 s	Temp. ambiente, 90 s
Eliminación de impurezas	Temp. ambiente, 50 s	Temp. ambiente, 2 min
Primer cincato	Temp. ambiente, 30 s	Temp. ambiente, 60 s
Eliminación de cincato	Temp. ambiente, 20 s	Temp. ambiente, 60 s
Segundo cincato	Temp. ambiente, 20 s	Temp. ambiente, 40 s
Eliminación de cincato	Temp. ambiente, 20 s	Temp. ambiente, 40 s
3er cincato	Temp. ambiente, 15 s	Temp. ambiente, 30 s
Sulfamato de níquel	38°C, 0,5 A/dm ² , 100 min	38°C, 0,5 A/dm ² , 100 min
Activación catódica	H ₂ SO ₄ al 10%, 0,8 A/dm ² , ánodo de carbono, 120 s	-
Enchapado con cobre	Temperatura ambiente, 0,6 A/dm ² , 150 min	-
Níquel superior	38°C, 0,5 A/dm ² , 120 min	-
Adhesión	Galvanizado rápido de níquel: muy buena Enchapado de cobre: muy buena Níquel superior: muy buena	Galvanizado rápido de níquel: muy buena

Tabla 3: Condiciones de enchapado en tambor de cospeles de aluminio (cospeles de Al 5052, 500 piezas)

El papel de la triple inmersión en cincato:

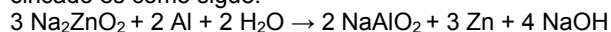
El efecto de la triple inmersión en cincato significativamente mejora la adhesión de la primera capa de galvanizado rápido de metal al sustrato. Con cincato triple, se puede usar galvanizado rápido de sulfamato de níquel ácido para depositar níquel sobre aluminio en enchapado en tambor de cospeles de aluminio. Ciertos procesos anteriores usan cincato único o cincato doble, por ejemplo, Morin como se ha descrito anteriormente. Los presentes inventores, intentaron estos dos procedimientos, pero encontraron que enchapar aluminio y aleaciones de aluminio para aplicaciones de monedas, usando cincato sencillo y doble es totalmente insuficiente para la adhesión. Para entender el papel del proceso de triple inmersión en cincato, se estudiaron extensamente la morfología de superficie y microestructuras de películas de cincato en varias condiciones de cincato. Se prepararon muestras de aluminio, 55 mm x 25 mm, 1,5 mm de tamaño, y se usaron para las pruebas. Las muestras se examinaron posteriormente usando microscopía electrónica de barrido (MEB) con espectro de rayos X de energía dispersiva (EDX) unida.

Los descubrimientos se elaboraron adicionalmente usando espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) como se detalla en el apéndice A.

La microestructura y morfología de las capas de cincato:

La figura 2 muestra la morfología de superficie de las capas de cincato obtenidas de procedimientos de inmersión en cincato sencillo, doble y triple. a) cincato sencillo, 2 segundos; b) cincato sencillo, 20 segundos; c) cincato doble, 2 segundos; d) cincato doble, 20 segundos; e) cincato triple, 2 segundos; d) cincato triple, 20 segundos. Todas las muestras experimentaron varios pasos de pretratamiento incluyendo limpieza por inmersión (60°C, 3 minutos), ataque ácido (temperatura ambiente, 90 segundos) y eliminación de impurezas (temperatura ambiente, 70 segundos).

La inmersión en cincato es un proceso por el cual se deposita una capa fina de cinc sobre un sustrato de aluminio o aleación de aluminio. El sustrato puede estar prelimpiado. Como se ha mencionado previamente, la reacción de cincato es como sigue:



El cinc resultante se oxida para formar óxido de cinc, produciendo una capa de cinc-óxido de cinc.

Es probable que los núcleos de las partículas de cinc se originen de donde la disolución del aluminio tiene lugar. Aunque el ataque ácido previo eliminó los óxidos de aluminio en la superficie del sustrato de aluminio, el sustrato no era homogéneo en términos de potenciales electroquímicos. Se podría producir una reoxidación rápida en las superficies de los sustratos de aluminio cuando los cospeles se transfirieron a la solución de cincato. Como resultado, en el primer cincato, los sitios activados disponibles para la nucleación del cinc eran relativamente pocos, y las partículas de Zn se depositaron de modo poco denso en la superficie de aluminio (Fig. 2a). Una vez la nucleación del cinc tuvo lugar en esos sitios, el crecimiento de las partículas de Zn sería relativamente rápido de modo que la capa de cincato con grandes granos sería menos densa y de hecho sería porosa. Como resultado, la inmersión en cincato sencilla no proporcionó cobertura total en la superficie de aluminio que se va a enchapar (Fig. 2b), y una fracción considerable de la superficie de aluminio estaba todavía expuesta al aire (Fig. 3a) ya que las partículas de Zn eran de tamaño relativamente grande, y el recubrimiento era menos denso y realmente era esponjoso. Se demostró que enchapar sobre la capa de cincato espesa y esponjosa no mostró adhesión aceptable y, de hecho, produciría fracaso de enchapado debido a la mala adhesión.

En la doble inmersión en cincato, los depósitos de cincato esponjosos formados del primer paso de inmersión en cincato se eliminaron en una solución ácida. Al mismo tiempo, los sitios cubiertos con óxido de aluminio se decaparon y después activaron debido a la eliminación de los óxidos en ataque por la eliminación ácida (Fig. 4a). Las áreas de superficie de aluminio cubiertas por los primeros depósitos de cincato tendrían una exposición retrasada a la solución de eliminación ya que las capas superiores de cincato necesitan eliminarse primero. Una vez se eliminaron los depósitos de cincato, estos sitios estarían entonces en contacto con la solución de eliminación. Sin embargo, el ataque ácido en estos sitios sería en un tiempo mucho más corto que el ataque ácido en esos sitios sin capas de cincato. Esto crearía un estado favorable para tener sitios más homogéneos y activados para el cincato posterior, es decir, el 2º paso de cincato. En otras palabras, al final del primer paso de eliminación de cincato, el sustrato de aluminio se vuelve más homogéneo en términos de potencial electroquímico para el 2º paso de cincato. Como resultado, más sitios están disponibles para nucleación de cinc, y las partículas de cinc se depositarían más homogéneamente en la superficie de aluminio. Según crece el grano de cinc, las partículas de cinc se volverían relativamente pequeñas y la capa de cincato sería más densa. Basado en el trabajo experimental de los inventores, el doble cincato proporcionó una cobertura y película de protección de cincato aumentadas y, por tanto, mejoró la adhesión del metal posterior, por ejemplo, enchapado con Ni. Sin embargo, esta cobertura mejorada tenía todavía que ser suficiente en términos de adhesión de enchapado para la aplicación de acuñación. La doble inmersión en cincato aún no proporcionó cobertura total de cincato en la superficie de aluminio y parte del sustrato de aluminio todavía estaba expuesto al aire (Fig. 2c-d y Fig. 3b).

El doble cincado se desarrolló cuando se pretendía usar cianuro de cobre básico o cianuro basado en cobre como la primera capa de galvanizado rápido metálico que se va a depositar. Se ha demostrado totalmente insuficiente cuando se usan baños de enchapados ácidos para depositar la primera capa metálica. Esencialmente, el tercer cincado proporciona una cobertura densa, uniforme, completa, que proporciona suficiente protección del sustrato de aluminio a ser reoxidado. El ácido no tiene contacto instantáneo directo con el aluminio para disolverlo antes del enchapar galvánicamente el aluminio.

Por tanto, un proceso que usa triple cincado alcanza buena adhesión del enchapado metálico en partes de aluminio. Al eliminar las capas de cincado de la segunda inmersión en cincato y someter el sustrato a una tercera inmersión en cincato, de una manera similar con el mecanismo similar que la 2ª inmersión en cincato, incluso más sitios se activaron para nucleación de partículas de cinc. De hecho, casi la superficie entera del sustrato de aluminio se activó y el sustrato se volvió incluso más homogéneo que la doble inmersión en cincato (Fig. 4b). Según tuvo lugar la nucleación de cinc simultáneamente de forma uniforme y densa sobre la superficie del sustrato, una capa de cinc más densa se formó con una velocidad de crecimiento mucho más lenta que durante la doble inmersión en cincato. Las capas de cincado resultantes también eran mucho más finas. El óxido de cinc/cinc fino y denso cubrió completamente el sustrato de aluminio como capas de protección (Fig. 2e-f y Fig. 3c). La cobertura total de capas de cincado sobre aluminio se confirmó por análisis de EDX y análisis de XPS.

Comportamiento de las capas de cincado en solución de galvanizado rápido de níquel

Se ha demostrado que usar una capa de cincado formada por cincado triple que es densa y que cubre totalmente la superficie de aluminio, previene o mitiga la reoxidación en aire y en la posterior solución de galvanizado rápido de níquel. El espesor de la triple película de cincado también es importante. Si era demasiado gruesa, las capas de cincado tendían a volverse ásperas y esponjosas que también es perjudicial para la adhesión del enchapado posterior al sustrato de aluminio. Como se ha discutido previamente, se determinó que la duración de tiempo óptima para el tercer paso de inmersión en cincato era 15 segundos-60 segundos. Cuando el tiempo de la tercera inmersión en cincato era menos de 15 segundos, la superficie de aluminio no estaba completamente cubierta por las capas de cincado, no estaría protegida de la oxidación, y produciría mala adhesión. Por otra parte, cuando el tiempo de la tercera inmersión en cincato era superior a 60 segundos, las capas de cincado eran demasiado gruesas y esponjosas (véase la figura 5C, d) y no se adherirían bien al sustrato, produciendo también mala adhesión del recubrimiento.

También se investigó la influencia de diferente tiempo de cincado para confirmar el mejor intervalo de cincado. La tabla 4 muestra los procedimientos y condiciones de enchapado detallados.

Pasos	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12
Carga de cospeles	200 piezas	200 piezas	200 piezas	200 piezas	200 piezas
Limpieza por inmersión	71°C, 5 min	71°C, 5 min	71°C, 5 min	71°C, 5 min	71°C, 5 min
Ataque ácido	50 s	50 s	50 s	50 s	50 s
Eliminación de impurezas	50 s	50 s	50 s	50 s	50 s
1er cincado	45 s	45 s	45 s	45 s	45 s
1ª eliminación de cincado	20 s	20 s	20 s	20 s	20 s
2º cincado	30 s	30 s	30 s	30 s	30 s
2ª eliminación de cincado	20 s	20 s	20 s	20 s	20 s
3er cincado	15 s	30 s	60 s	90 s	120 s
Sulfato de níquel	38°C, 0,6 A/dm ² , 90 min	38°C, 0,6 A/dm ² , 90 min	38°C, 0,6 A/dm ² , 90 min	38°C, 0,6 A/dm ² , 90 min	38°C, 0,6 A/dm ² , 90 min
Adhesión	Excelente	Excelente	Excelente	Buena	Mala en el borde

Tabla 4: Condiciones de enchapado en tambor de cospeles de aluminio (cospeles de Al 5052, 200 piezas)

Se ve que todas las condiciones de prueba eran iguales pero el tiempo de cincado era 15, 30, 60, 90 y 120 segundos. Todas las muestras pasaron por preparación de superficie, el triple cincado y el enchapado con níquel. Cada muestra se probó después para adhesión mediante una prueba de flexión. Los resultados muestran que las muestras con tiempo de cincado de 15 a 60 segundos tenían excelente adhesión en el centro y en el borde de las muestras, sin embargo, las muestras con 90 y 120 segundos o más fallaron para mostrar buena adhesión.

Capas de cincado en la solución de galvanizado rápido de níquel

Era de interés saber cómo se comportaban las capas de cincado cuando las muestras se transferían y sumergían en la solución de galvanizado rápido de níquel. De la química, se sabía que el cinc se disolvería en la solución de

galvanizado rápido de níquel sin aplicar corriente eléctrica. Esto también se confirmó en el presente trabajo usando análisis de MEB/EDX. En ciclos de enchapado reales, se aplicó corriente eléctrica a los cospeles después de un periodo de tiempo muy corto, habitualmente 10 segundos-20 segundos. Hay un proceso de competición entre disolución de la capa de cincado y sedimentación de níquel. Es probable que la mayor parte de las capas de cincado se disolvieran en la solución de níquel y quedara una pequeña cantidad de cinc como residuo antes de que fueran cubiertas por la capa de galvanizado rápido de níquel. De la sección transversal del enchapado de níquel en aluminio usando microscopía óptica, no se encontró perceptiblemente ninguna capa de cincado en la interfase entre el níquel y el aluminio, como se muestra en la figura 6. Sin embargo, la presencia de cinc en la interfase entre el sustrato de aluminio y la capa de galvanizado rápido de níquel se encontró usando MEB/EDX, incluso para una capa de cincado muy fina (por ejemplo, con 15 segundos durante una tercera inmersión en cincato). La figura 7 muestra análisis de MEB y EDX de la muestra enchapada. Como se esperaba, el contenido en cinc en la interfase tiende a aumentar según aumenta la duración en cincato.

Una pequeña cantidad de cinc puede no tener un impacto negativo en la adhesión del enchapado con níquel al sustrato de aluminio, como confirman las pruebas de flexión. Sin embargo, una vez que la cantidad de cinc residual está por encima de un cierto límite, por ejemplo, cuando el tiempo de cincado es más de 90 segundos, la adhesión se deteriora. No solo este resultado da una buena indicación del beneficio de la capa de cincado y apoya el mecanismo e importancia de suficiente pero no demasiado cincado para alcanzar buena adhesión, también proporciona orientación práctica cuando se refiere al control del proceso en producción.

Adhesión del recubrimiento y efecto del tratamiento con calor

Morin no describe el tratamiento posterior de recocido después del enchapado e incluso no recomienda tratamiento con calor después del enchapado (véase la columna 10, línea 62). Morin usa dos pasos de cincado, cita sin recocido ni bruñido como una ventaja. El presente trabajo, en una forma de realización, ha introducido un proceso posterior de recocido para aliviar la tensión interna del enchapado principalmente debida a la fragilidad del hidrógeno y mejora además la unión entre la(s) capa(s) de enchapado posteriores y el sustrato.

En una forma de realización, después del electroenchapado, sea con una monocapa de níquel o cobre o aleaciones de cobre u otro metal, o una multicapa de níquel/cobre/níquel, o diferentes combinaciones de metales, los cospeles se enjuagan, secan y después se cargan en un horno de recocido con un gas protector de nitrógeno o gases mezclados de nitrógeno e hidrógeno. La temperatura de recocido es entre 400°C a 450°C.

Se ha encontrado que una capa interdifusa se formó en la interfase entre el sustrato de aluminio y la placa de galvanizado rápido de níquel tras el recocido posterior, como se muestra en la figura 8. De la experimentación exhaustiva, se encontró que la capa de difusión se podría formar tan baja como a 400°C en las condiciones corrientes de enchapado y recocido posterior. Dependiendo de la temperatura de recocido y el tiempo de recocido, la capa de difusión se vuelve más gruesa como se esperaba. Como se muestra en la figura 8, la capa de difusión podría alcanzar 3 µm cuando las muestras se recoció a 450°C durante 1 hora.

Es muy probable que la difusión entre el aluminio y el primer metal enchapado produjera una formación de los compuestos intermetálicos. Dependiendo de los gradientes composicionales de la interdifusión en la interfase entre el aluminio y la capa de níquel, podría haber diferentes compuestos. El análisis puntual más que el análisis de área, usando EDX, muestra en la tabla 5, que hay dos diferencias composicionales principales a través de la sección transversal, es decir, 1) contenido en Al del 39,32% en peso (o del 58,5% atómico) y contenido en Ni del 60,68% en peso (o del 41,5% atómico) que está en un intervalo perteneciente a Al₃Ni₂ según el diagrama de fase en la figura 9, y 2) contenido en Al del 52,91% en peso (o del 70,97% atómico) y contenido en Ni del 47,09% en peso (o del 29,03% atómico), que está en el intervalo perteneciente a Al₃Ni según el diagrama de fase de Ni-Al en la figura 9.

Punto	Composición en peso (% en peso)			Composición atómica (% atómico)		
	Al	Mg	Ni	Al	Mg	Ni
1	96,87	3,13	0	96,53	3,47	0
2	94,45	2,99	2,556	95,46	3,36	1,19
3	88,08	3,12	8,8	92,14	3,62	4,23
4	52,51	0	47,49	70,64	0	29,36
5	52,91	0	47,09	70,97	0	29,03
6	39,32	0	60,68	58,5	0	41,5
7	1,26	0	98,74	2,71	0	97,29
8	0,57	0	99,43	1,24	0	98,76

Tabla 5: Análisis composicional en la sección transversal del área de difusión correspondiente a la figura 8 (c) de la muestra con recocido posterior a 450°C.

La formación de la capa de difusión con compuestos intermetálicos aumentará significativamente la unión del enchapado al sustrato. El presente trabajo ha proporcionado evidencia fuerte de que es posible la formación del compuesto intermetálico a una difusión a baja temperatura, es decir, menor que el punto de fusión de aluminio. Las

pruebas de flexión y las pruebas de acuñación de moneda también han demostrado que se alcanzó excelente unión por recocido posterior de cospeles.

Rendimiento de acuñación

5 Una vez los cospeles enchapados estaban listos, se probó la capacidad de acuñación de los cospeles de aluminio enchapado produciendo monedas en circulación usando prácticas de acuñación normales. Los cospeles de aluminio se alimentaron en la prensa de acuñación con troqueles de acuñación y collar ajustados para imprimir el relieve y las muescas del borde en los cospeles enchapados. Como se muestra en la figura 10, se obtuvieron monedas brillantes
10 lustrosas de buena calidad de circulación. Las monedas acuñadas de los cospeles de aluminio enchapado mostraron muy buen aspecto. Las pruebas de acuñación también confirmaron que las monedas producidas como se describe en el presente documento tienen excelente adhesión del recubrimiento. Para verificar adicionalmente la capacidad de acuñación y aceptación de los cospeles de aluminio enchapado para monedas en circulación, también se realizaron pruebas de desgaste y pruebas de corrosión después de acuñar. Los inventores advirtieron que si el
15 enchapado se deslaminaba, agrietaba o rompía desde el sustrato tras la acuñación, las pruebas de desgaste y las pruebas de corrosión también fallaban.

Resistencia al desgaste

20 Los objetivos de las pruebas de desgaste son como sigue:

- Evaluar el rendimiento de desgaste de cospeles/monedas de aluminio enchapado frente a cospeles/monedas de aluminio sólido.
- Evaluar el rendimiento de desgaste de monedas de aluminio enchapado en relación a la integridad del
25 enchapado respecto al sustrato después de la acuñación.
- Comparar el rendimiento de desgaste de monedas de aluminio enchapado frente a monedas de acero enchapado.

30 Aparato de prueba de desgaste y condiciones de la prueba: Las pruebas de desgaste se hicieron en un tambor giratorio con una protuberancia lisa que separa, agita, desliza las monedas una sobre otra a cada revolución según rota el tambor. El contacto e impacto moneda a moneda es inevitable. Esto está diseñado para replicar el maltrato de las monedas en circulación (véase, la figura 11). El diámetro del tambor es 12 cm. La pared interna del tambor está recubierta con goma y tela de algodón. La velocidad de rotación del tambor se fija a 8 rpm.

35 Muestras: Se usaron diferentes monedas en circulación en la prueba de desgaste para comparación. Para una prueba de desgaste típica, se colocaron 50 monedas en el tambor, incluyendo 10 piezas de fichas de Ni/Al enchapadas en monocapa hechas según una forma de realización de la presente divulgación, 10 piezas de fichas con enchapado multicapa de Ni-Cu-Ni sobre Al hechas según otra forma de realización de la presente divulgación, 10 piezas de fichas con enchapado multicapa de Ni-Cu-Ni sobre acero regulares, y 20 piezas de fichas de aluminio
40 puro. Para que las fichas de núcleo de aluminio tuvieran suficiente peso para girar durante la prueba de desgaste, cada ficha de aluminio enchapada en encoló cuidadosamente con un cospel de aluminio para hacer una ficha de doble grosor que tiene una cara de aluminio puro y la otra cara el terminado de aluminio enchapado. Las superficies de las muestras ensayadas se examinaron al microscopio óptico cada hora para evaluar el grado del daño por
45 desgaste.

Resultados y observaciones: La evaluación de la resistencia al desgaste de las muestras probadas se basó en la severidad del daño en la superficie (por ejemplo, formación de mellas y ralladuras) durante la prueba de desgaste como se muestra en las figuras 12, 13, 14. Las muestras que muestran menos mellas en las mismas condiciones de la prueba de desgaste se juzgan que tienen mejor resistencia al desgaste. En la prueba inicial de 1 hora, no hubo
50 diferencia significativa en el daño en la superficie entre todas las muestras, es decir, fichas monocapa de Ni/Al (Fig. 12a), fichas multicapa de NiCuNi/Al (Fig. 12b), fichas de aluminio puro (Fig. 12 c) y fichas con enchapado multicapa de NiCuNi/acero (Fig. 12d). Aunque las mellas parecen más profundas y mayores en la superficie de la ficha de aluminio, no se observó daño de desgaste significativo. Con tiempo de prueba de desgaste más largo, empezó a mostrarse diferencia en el daño en la superficie entre las muestras, y particularmente las fichas de aluminio puro mostraron más daños en la superficie, como se muestra en la figura 13 y la figura 14. Los otros 3 tipos de materiales
55 enchapados, es decir fichas enchapadas con monocapa de Ni/Al (Fig. 13a y 14a), y fichas enchapadas con multicapa NiCuNi/Al (Fig. 13b y 14b) muestran mejor resistencia al desgaste que las fichas de aluminio puro (Fig. 13c y 14c). Comparadas con las fichas enchapadas con multicapa NiCuNi/acero, la resistencia al desgaste de las fichas de aluminio enchapadas es comparable y aceptable. Aunque las mellas son más profundas con las fichas de núcleo de aluminio después de 5 horas de las pruebas de desgaste, las monedas desgastadas de cospeles
60 enchapados se juzgaron todas aceptables. No se observaron piezas separadas o rotas en las monedas de aluminio enchapado, lo que sugiere que la integridad del enchapado en el sustrato de aluminio era excelente y las monedas del enchapado monocapa o multicapa de sustratos de aluminio son aceptables para circulación.

Resistencia a corrosión

El objetivo de la prueba de corrosión es evaluar si el enchapado aún permanece intacto y proporciona cobertura completa sin grietas tras la acuñación. Se sabe que el aluminio y sus aleaciones reaccionarían con solución de hidróxido de sodio (NaOH). Por tanto, el aluminio enchapado mostraría signos de corrosión tal como productos de reacción de burbujas de gas cuando los cospeles se sumergen en la solución, si el enchapado tuviera alguna grieta o rotura en las monedas acuñadas. Además, si hubiera corrosión debido a la reacción de hidróxido de sodio con aluminio, un compuesto blanco de hidróxido de aluminio aparecería en la grieta.

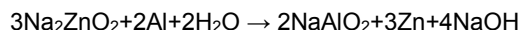
Prueba en solución de NaOH: Los cospeles y monedas acuñadas se colocaron en una repisa y se sumergieron por completo en una solución que contenía NaOH 1 M. Estas muestras se observaron y examinaron después de una hora, 4 horas, 8 horas y 24 horas. La tabla 6 muestra la observación y resultados. Se concluye que las monedas y cospeles de aluminio enchapado hechas según una forma de realización de la presente divulgación son superiores y aceptables para monedas en circulación.

Muestras	Cospeles de aluminio enchapado multicapa, recocidos a 450°C durante 1 h, después bruñidos, 4 piezas	Monedas de aluminio enchapado multicapa, recocidas a 450°C durante 1 h, después bruñidas y acuñadas, 3 piezas	Cospeles enchapados con monocapa de Ni sobre aluminio, sin tratamiento con calor, 5 piezas
4 h	La presencia de burbujas de gas no es obvia	La presencia de burbujas de gas no es obvia	La presencia de burbujas de gas no es obvia
8 h	La presencia de burbujas de gas no es obvia	La presencia de burbujas de gas no es obvia	La presencia de burbujas de gas no es obvia
24 h	Sin cambio de color y corrosión visible	Sin cambio de color y corrosión visible	Sin cambio de color y corrosión visible

Tabla 6: Comparación de rendimiento de corrosión

Formas de realización adicionales

La inmersión en cincato produce la creación de una capa muy fina de cinc sobre el sustrato de aluminio según la ecuación:



El cinc se convierte rápidamente al óxido de cinc más estable que es insoluble en agua según la ecuación: $\text{Zn} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{ZnO}$.

Esta capa de cincado (cinc-óxido de cinc), normalmente erróneamente conocida como la capa de cinc, se puede controlar para uniformidad de tamaño. Se desea la formación compacta y densa sobre tamaño grueso y grande para evitar (o limitar) porosidades que son lugares de ataque del baño de enchapado ácido o neutro, sin cianuro. Esta capa puede cubrir completamente la parte de aluminio que se va a enchapar para protección.

Se recomienda la corriente eléctrica al tambor de enchapado antes de entrar al primer baño de enchapado, sea ácido o básico (cianuro) para asegurar (o ayudar) la adhesión de la primera capa enchapada de metal al sustrato de aluminio.

En una forma de realización, el proceso se realiza sin el uso de ácido nítrico en ningún paso de pretratamiento, antes de enchapar el aluminio con uno o más metal(es). Incluso sin el uso de ácido nítrico, los resultados han mostrado que se puede alcanzar buena adhesión de las capas de metal enchapado al sustrato de aluminio.

En una forma de realización, después de enchapar con una o muchas capas de metal o aleaciones metálicas sobre el aluminio, se lleva a cabo recocido, por ejemplo, de 400°C a 600°C, o de 425°C a 450°C para crear una difusión metálica entre el aluminio y el otro metal depositado tal como níquel, cobre, latón, o bronce, para aumentar la adhesión de los metales enchapados al sustrato de aluminio.

En una forma de realización, el pretratamiento del aluminio incluye, pero no está necesariamente limitado a los siguientes pasos:

- Fabricar las partes de aluminio (por ejemplo, cospeles)
- Limpiar por inmersión con agentes desgrasantes y de limpieza (por ejemplo, Alklean 11)
- Enjuagar
- Ataque ácido (sin ácido nítrico) (por ejemplo, Alkean AC-2)
- Enjuagar
- Eliminación de impurezas (sin ácido nítrico) (por ejemplo, Desmutter NF2)

- Enjuagar
- Primera inmersión en cincato
- Enjuagar
- Segunda eliminación de cincato (sin ácido nítrico)
- 5 - Enjuagar
- Segunda inmersión en cincato
- Enjuagar
- Segunda eliminación de cincato (sin ácido nítrico)
- Enjuagar
- 10 - Tercera inmersión en cincato
- Enjuagar
- También se podrían realizar una o más operaciones adicionales de cincado y eliminación.
- Entrada al primer baño de enchapado (sulfamato de níquel ácido, o sulfato de níquel ácido, o cianuro de cobre, o cobre neutro o básico)
- 15 - En una forma de realización, después del pretratamiento del aluminio, se pueden realizar las siguientes operaciones, preferiblemente sin ningún baño de enchapado de cianuro. Por ejemplo, se podría preparar una operación de enchapado monocapa o multicapa.

Monocapa:

- 20 - Baños de enchapado de sulfamato de níquel ácido o sulfato de níquel ácido u otro sin cianuro (ácido, básico o neutro).
- Enjuagar
- Recocido posterior

Multicapa:

- Baños de galvanizado rápido de sulfamato de níquel ácido u otro enchapado sin cianuro (ácido, básico o neutro).
- Enjuagar
- Activación catódica del níquel
- 30 - Enjuagar
- Sulfato de cobre ácido
- Enjuagar
- Activación del enchapado de cobre
- enjuagar
- 35 - Sulfamato de níquel ácido o sulfato de níquel ácido
- Enjuagar
- Recocido posterior

40 En una forma de realización, después del pretratamiento del aluminio, se pueden realizar las siguientes operaciones de enchapado en presencia de baños de enchapado con cianuro. Por ejemplo, se podría realizar una operación de enchapado mono o multicapa.

Monocapa:

- 45 - Cianuro de cobre o cianuro de bronce o cianuro de latón
- Enjuagar
- Recocido posterior

Multicapa:

- 50 - Cianuro de cobre o aleaciones de cobre o variaciones de las mismas con otros baños de material de enchapado con cianuro
- Enjuagar
- Sulfamato de níquel ácido o sulfato de níquel ácido
- Enjuagar
- Recocido posterior
- 55

Apéndice “A”

Informe sobre el análisis de superficie de aluminio cincada hecho por XPS

60 Las fotografías después del primer cincado mostraron la presencia de partículas que tenían una estructura cristalina “pegada” a una superficie metálica. Después del primer cincado, se ven muchas de esas partículas en la superficie, que nos lleva a decir que la superficie no es densa, pero después del tercer cincado, hay menos partículas en la superficie metálica, lo que nos lleva a hablar sobre una capa más densa.

65 La ecuación $3 \text{Na}_2\text{ZnO}_2 + 2 \text{Al} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{NaAlO}_2 + 3 \text{Zn} + 4 \text{NaOH}$ es una ecuación estequiométrica que muestra cómo los componentes se compensan exactamente. No explica el mecanismo por el que el Zn está en la superficie.

ES 2 586 820 T3

Los gráficos se representan del resultado de una espectroscopía fotoelectrónica de rayos X. Las muestras se identifican como (20110128) 05, (20110128) 10, (20110128) 15.

5	Zn	27,75%
	Al	3,20%
	Oxígeno	69,05%

Muestra 10, después del segundo cincado:

10	Zn	27,9%
	Al	0,35
	O	71,68

Muestra 15, después del tercer cincado:

15	Zn	27,34%
	Al	0,23%
	O	72,43%

20 Los elementos del análisis de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X en la superficie (de 5 a 10 nanómetros de profundidad), muestran exactamente lo que está en la capa más exterior y es exacto al 0,5%.

Los resultados anteriores llevaron a los inventores a proponer este mecanismo que refleja lo que realmente tuvo lugar para dar una capa de cincado que permitió a los inventores enchapar níquel encima.

25 Los cospeles de aluminio se cubrieron con óxido de aluminio. En el primer cincado, el óxido de aluminio se disolvió por la solución de cincado y expuso aluminio activo. El óxido de cinc en la solución de cincado desplaza al aluminio activo, lo sustituye y se pega a la matriz de aluminio (según la ecuación anterior el óxido de sodio y aluminio está ahora en solución). Durante el desplazamiento, el ion cinc ($Zn^{++} (OH)^{2-}$) como hidróxidos de cinc o complejos de cinc hidroxido tal como $Zn(OH)^{-3}$, $ZN(OH)_4^-$ sustituye al ion aluminio Al^{+++} .

30 Por naturaleza, el cinc no puede existir como zinc puro durante mucho. El cinc recién depositado se oxida rápidamente y forma óxido de cinc. En presencia de un hidróxido, se forma óxido de cinc que se transforma a un complejo de cinc hidroxido con la solución de cincado. Estas son las partículas hexagonales cristalinas (tanto el óxido de cinc como el cinc son hexagonales) vistas en la superficie del cospel después del primer cincado.

35 Tras eliminar el cincado, el óxido de cinc se disuelve por el ácido, y parte del óxido de aluminio, no disuelto durante el primer cincado, también se disuelve.

Después de la primera eliminación tenemos cinc activo y unos pocos sitios de aluminio activo.

40 En el segundo cincado, o justo antes del segundo cincado (puesto que hay algo de tiempo precioso en el orden de segundos) el cinc se oxida a óxido de cinc, que se transforma a un compuesto de complejo de cinc hidroxido con la solución de cincado. (Todas las soluciones de cincado tienen un agente promotor del acomplejamiento que fomenta que el hidróxido de cinc se combine con hidróxido de hierro (y otros hidróxidos metálicos) para facilitar el desplazamiento del aluminio activo.

45 En el segundo cincado, los sitios de aluminio activo son sustituidos por cinc. Ahora hay menos sitios de aluminio. Esto es por lo que la presencia de aluminio cae del 3,2% al 0,35% después del primer cincado. Este cinc se oxida rápidamente para formar óxido de cinc. En presencia de un hidróxido en la solución de cincado, el óxido de cinc se transforma a complejo de cinc hidroxido que se combina con hidróxido de hierro para hacer el complejo más eficaz para reaccionar en los sitios activos de aluminio.

50 Tras eliminar una segunda vez por ácido, el óxido de aluminio se convierte en sitios de aluminio activos y el óxido de cinc se convierte en cinc activo.

55 En el tercer cincado, se deposita cinc y después se oxida rápidamente para formar óxido de cinc cuando se elimina de la solución de cincado. En presencia de hidróxidos en el tercer cincado, el óxido de cinc/cinc en forma de complejo de cinc hidroxido en la solución de cincado sustituye al aluminio en los sitios activos de aluminio restantes.

60 Esta es la razón por la que vemos menos sitios de aluminio después del tercer cincado.

De la imagen de MEB obtenida después del tercer cincado, vemos que hay muy pocas partículas de óxido, lo que subraya el hecho que, la superficie de aluminio ahora está cubierta con una capa fina de cinc y óxidos de cinc. Los sitios activos de aluminio se reducen a una concentración atómica del 0,23%.

65 Usar enchapado de níquel ácido después del tercer tono de cincado puede prevenir (o mitigar) que la fina capa de cinc se disuelva mientras está en contacto con la solución de enchapado justo antes del enchapado de níquel.

ES 2 586 820 T3

En una forma de realización, se puede usar una solución de enchapado de níquel con un pH de 2,2 a 2,8. En una forma de realización, la solución de enchapado de níquel es una fórmula de enchapado de sulfamato de níquel.

5 En una forma de realización se puede usar corriente eléctrica para llevar el tambor de enchapado al primer baño de enchapado ácido de modo que el depósito catódico tiene lugar antes para minimizar la solución del cinc.

En una forma de realización, se pueden usar aleaciones de aluminio tal como la serie Al 1xxx, la serie Al 2xxx, la serie Al 3xxx, la serie Al 4xxx, la serie Al 5xxx, la serie Al 6xxx, la serie Al 7xxx, la serie Al 8xxx y así sucesivamente.

10 En una forma de realización, el triple cincato también se puede aplicar a otro metal o aleaciones metálicas, tal como magnesio y sus aleaciones.

En una forma de realización, los materiales de enchapado pueden ser cobre, níquel, latón, bronce, aleación de cuproníquel, u otro metal o aleación metálica.

15 En la descripción precedente, para fines de explicación, se muestran numerosos detalles para proporcionar un entendimiento completo de las formas de realización. Sin embargo, será aparente para un experto en la materia que estos detalles específicos no se requieren.

20 Se pretende que las formas de realización descritas anteriormente sean ejemplos solo. Se pueden efectuar alteraciones, modificaciones y variaciones a las formas de realización particulares por los expertos en la materia sin separarse del ámbito, que se define únicamente por las reivindicaciones adjuntas al presente documento.

REIVINDICACIONES

1. Un método de tratar un cospel que comprende aluminio o una aleación de aluminio, el método comprende:
 - 5 proporcionar el cospel que comprende aluminio o una aleación de aluminio; depositar una primera capa de cincado sobre el cospel por inmersión en cincato en un tambor de enchapado; eliminar la primera capa de cincado; depositar una segunda capa de cincado sobre el cospel por inmersión en cincato en un tambor de enchapado; eliminar la segunda capa de cincado;
 - 10 depositar una tercera capa de cincado sobre el cospel por inmersión en cincato en un tambor de enchapado; enchapar una o más capas de metal o aleaciones metálicas sobre el cospel en ausencia de cianuro; y recocer para crear una difusión metálica entre el cospel y la una o más capas de enchapado para ayudar a la adhesión.
- 15 2. El método según la reivindicación 1, en donde la una o más capas de metal o aleaciones metálicas comprenden níquel, y enchapar la una o más capas comprende exponer la tercera capa de cincado a una solución de enchapado de sulfamato o sulfato de níquel ácida, sin cianuro.
- 20 3. El método de la reivindicación 1 o 2, en donde enchapar la una o más capas de metal o aleaciones metálicas comprende enchapar en tambor.
4. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el enchapado se efectúa sobre una superficie entera del cospel.
- 25 5. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que además comprende, antes de enchapar, aplicar corriente eléctrica al tambor de enchapado para ayudar a la adhesión de una primera capa de enchapado al cospel.
- 30 6. El método de la reivindicación 1, en donde el recocido se efectúa entre 400 y 600°C.
7. El método de la reivindicación 1, en donde el recocido se efectúa entre 425 y 450°C.
8. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la inmersión se efectúa durante 10 a 120 segundos.
- 35 9. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la inmersión se efectúa durante 15 a 60 segundos.
- 40 10. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que además comprende, después de depositar la tercera capa de cincado, eliminar la tercera capa de cincado, y depositar una cuarta de cincado sobre el cospel por inmersión en cincato en un tambor de enchapado.
11. Un cospel recubierto hecho por el método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
- 45 12. Un cospel que comprende aluminio o una aleación de aluminio, y un recubrimiento enchapado, recocido, el recubrimiento enchapado, recocido comprende:
 - 50 una primera capa de cincado aplicada mediante cincado del aluminio o aleación de aluminio en un tambor de enchapado, cuya primera capa de cincado se ha eliminado;
 - una segunda capa de cincado aplicada mediante cincado de la primera capa de cincado eliminada en un tambor de enchapado, cuya segunda capa de cincado se ha eliminado;
 - una tercera capa de cincado aplicada mediante cincado de la segunda capa de cincado eliminada en un tambor de enchapado; y
 - 55 una capa enchapada que comprende una o más capas de metal o aleaciones metálicas aplicadas mediante el enchapado en ausencia de cianuro, y recocidas para crear una difusión metálica entre al menos la tercera capa de cincado y la capa de enchapado para ayudar a la adhesión.
- 60 13. El cospel según la reivindicación 12, en donde la capa enchapada comprende una o más capas de metal o aleaciones metálicas aplicadas mediante enchapado mediante una solución de enchapado de sulfamato o sulfato de níquel sin cianuro, ácida.
- 65 14. Un cospel que comprende aluminio o una aleación de aluminio, y un recubrimiento enchapado, recocido, el recubrimiento comprende una triple capa de cincado que tiene una densidad de más de aproximadamente 7,5 g/cm³, la capa enchapada comprende una o más capas de metal o aleaciones metálicas aplicadas mediante enchapado en ausencia de cianuro, y recocido para crear una difusión metálica entre al menos la tercera capa de cincado y la capa de enchapado para ayudar a la adhesión.

15. El cospel según la reivindicación 14, en donde la capa enchapada comprende una o más capas de metal o aleaciones metálicas aplicadas mediante enchapado mediante una solución de enchapado de sulfamato o sulfato de níquel sin cianuro, ácida.

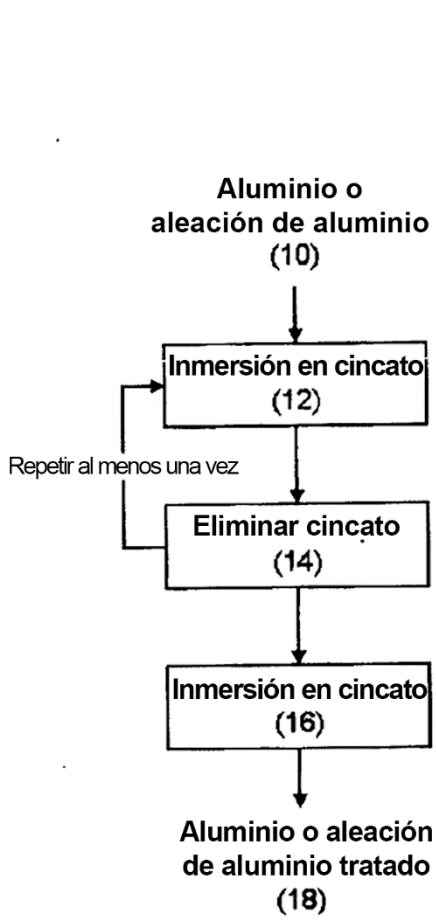


Fig. 1A

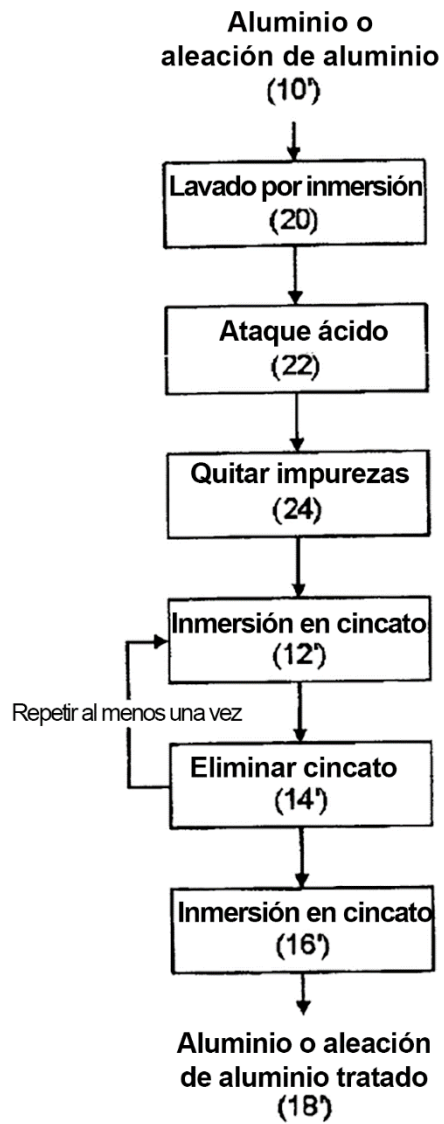


Fig. 1B

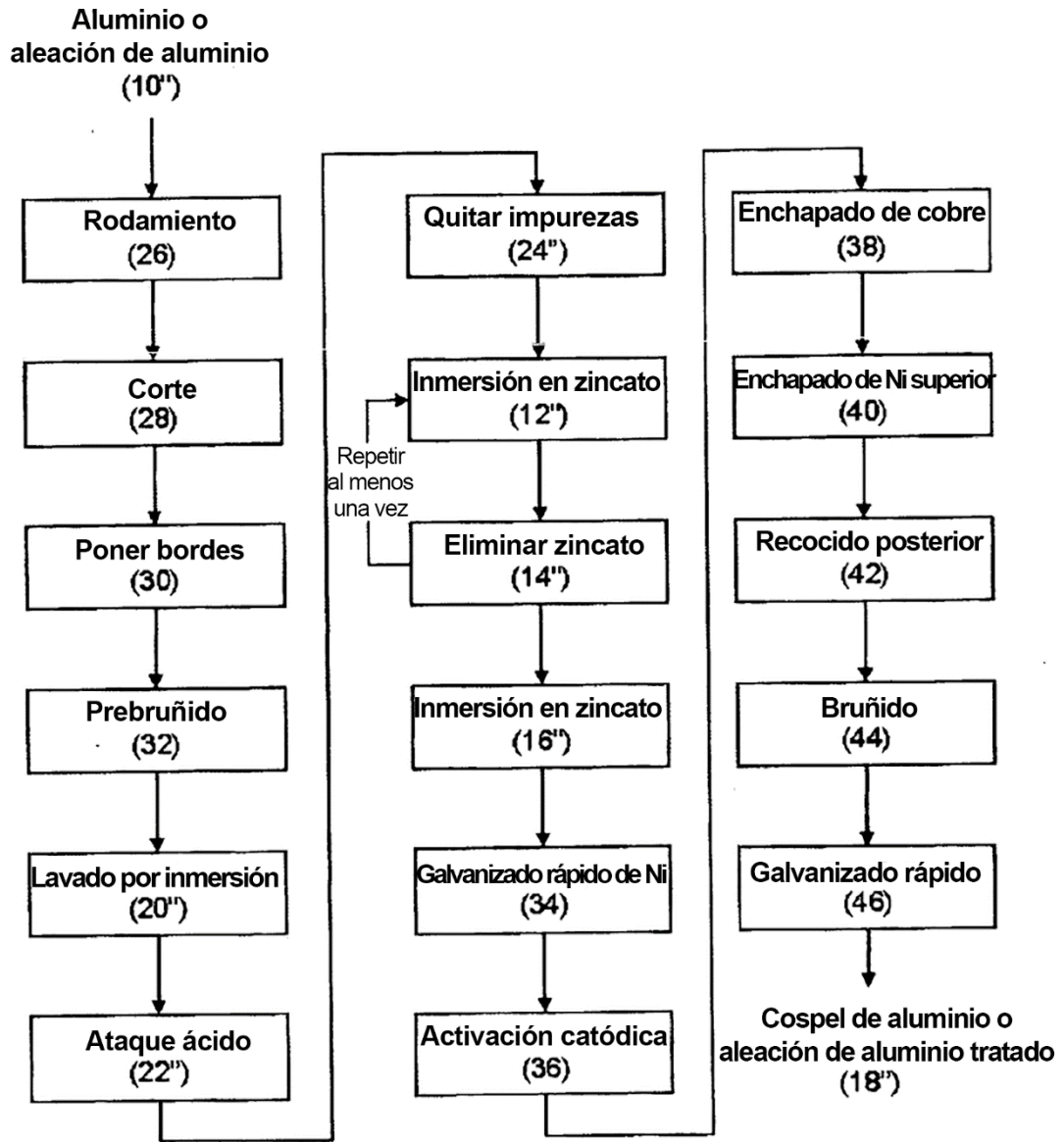


Fig. 1C

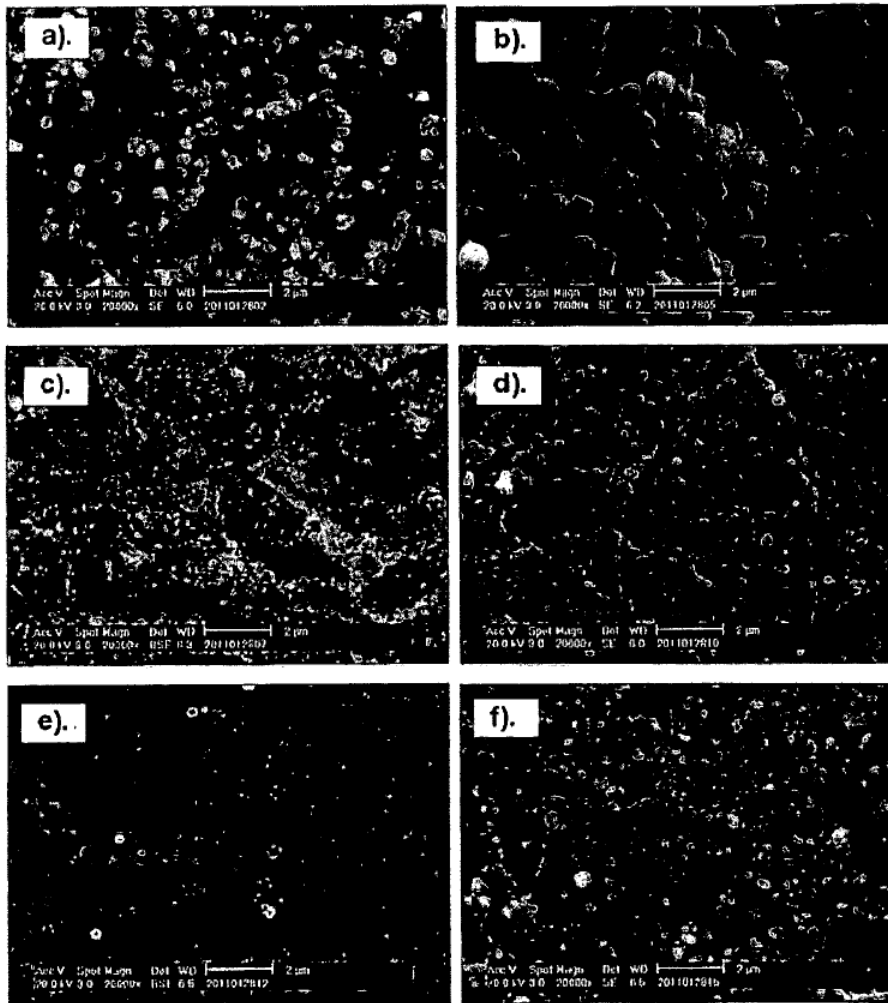


Fig. 2

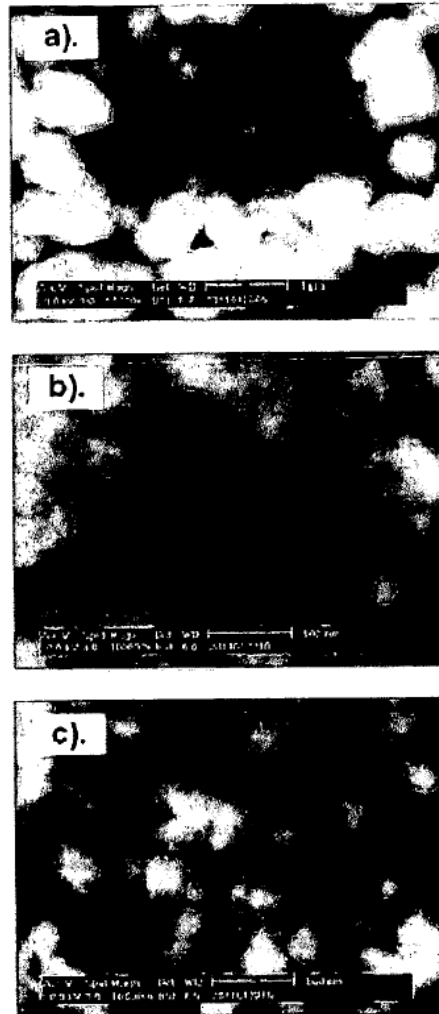


Fig. 3

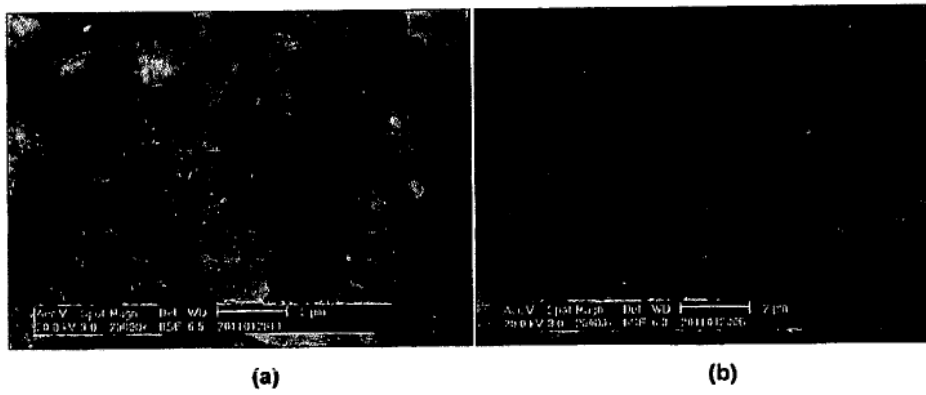


Fig. 4

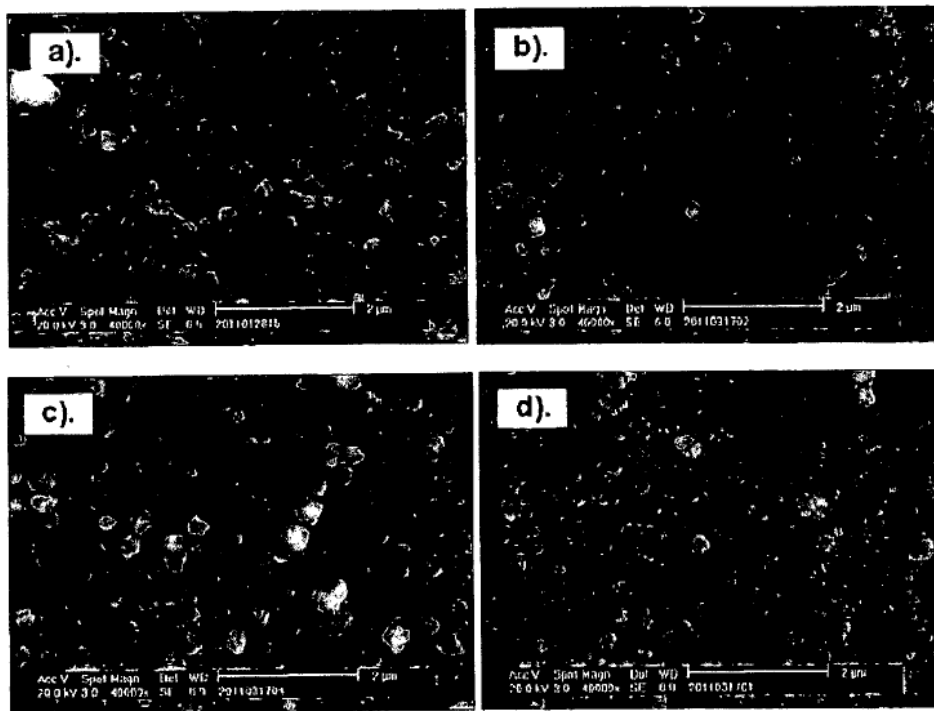


Fig. 5

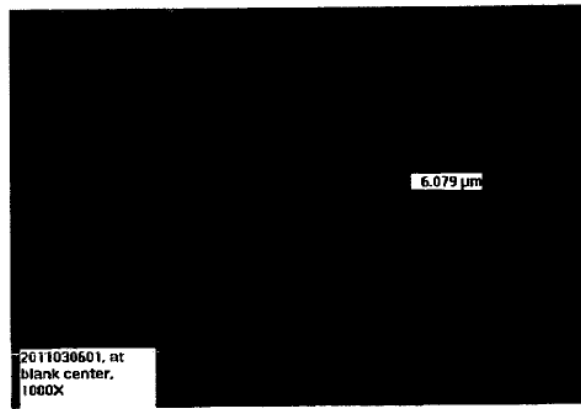
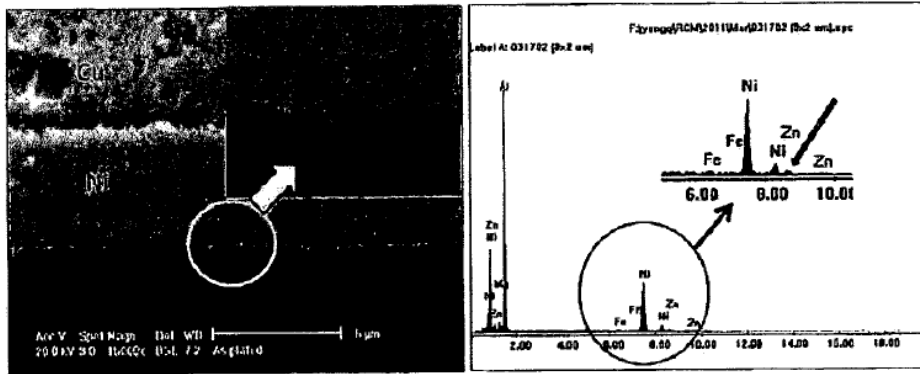


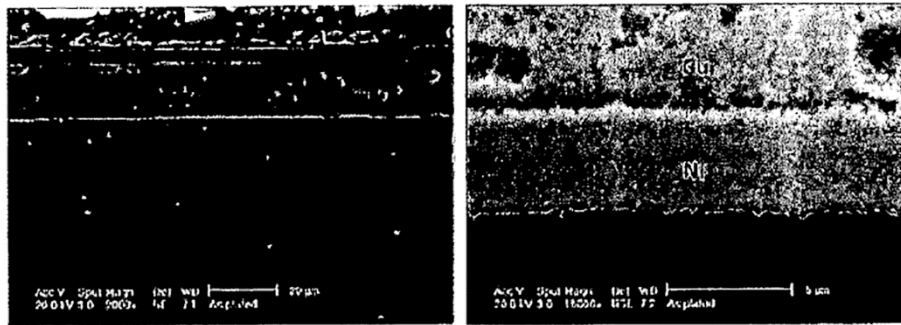
Fig. 6



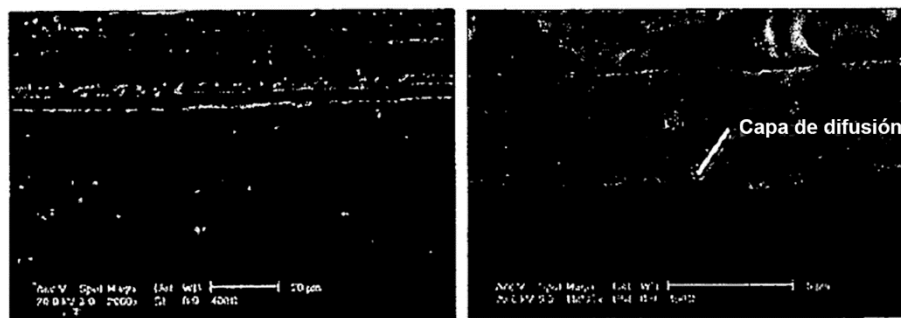
(a)

(b)

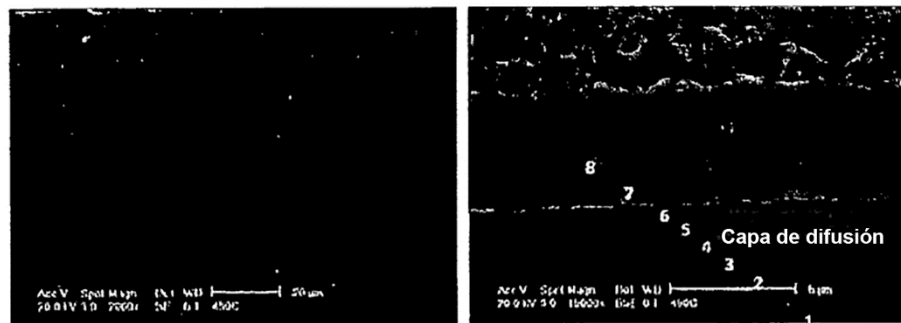
Fig. 7



(a)



(b)



(c)

Fig. 8

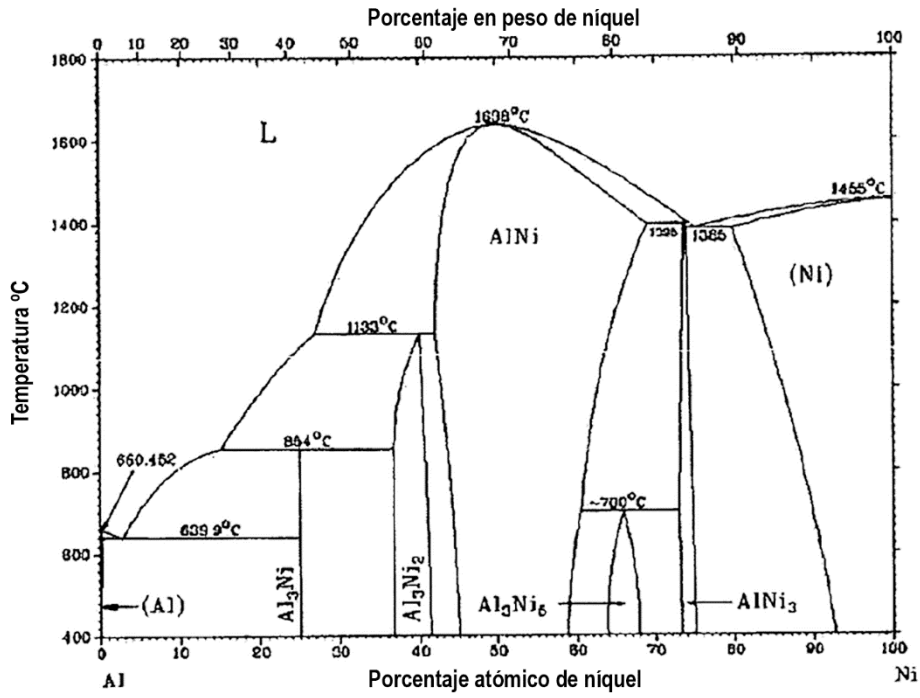


Fig. 9



(a)

(b)

Fig. 10

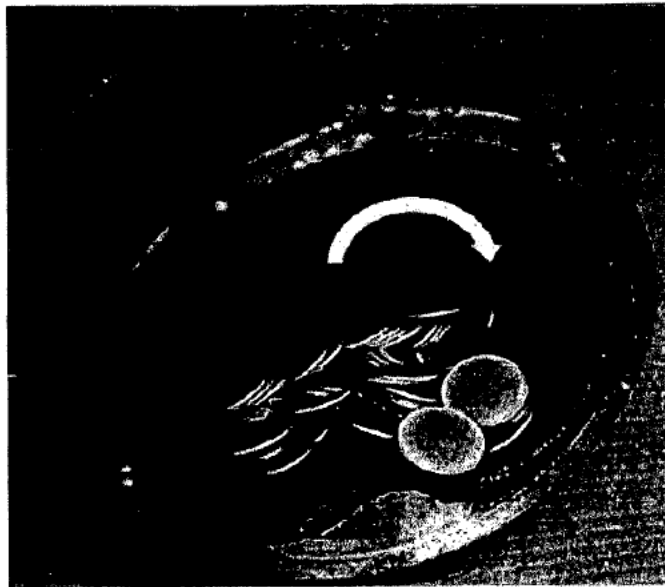


Fig. 11

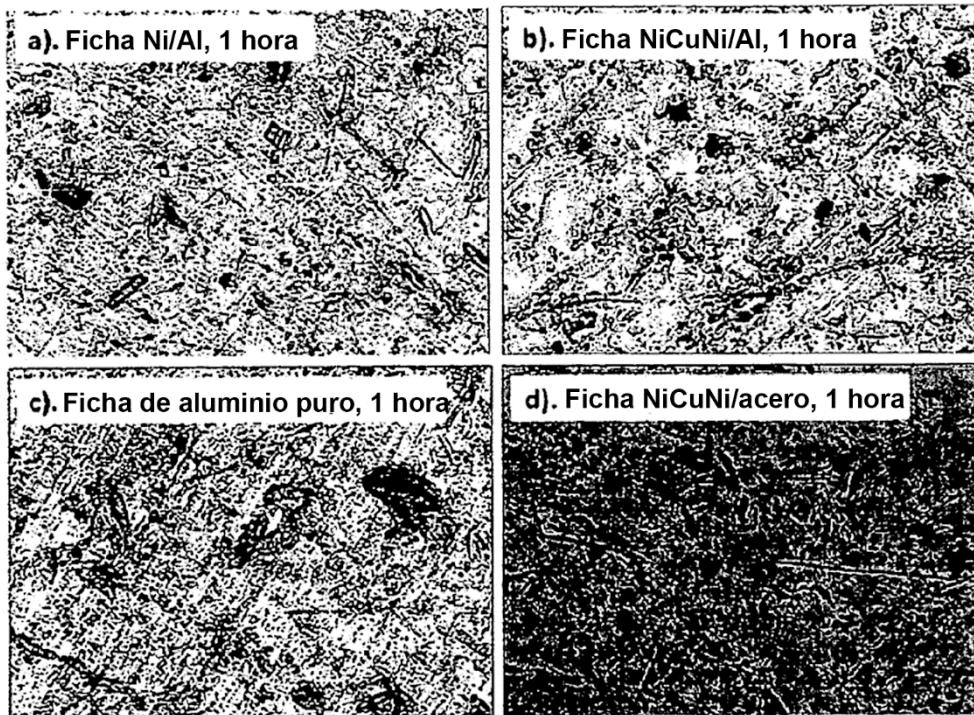


Fig. 12

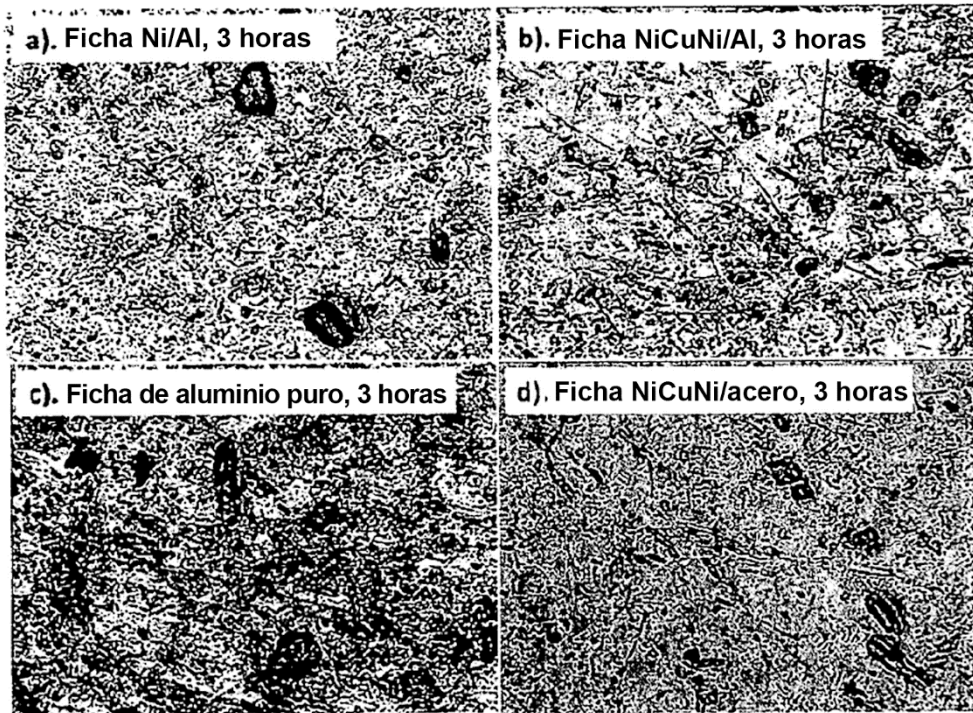


Fig. 13

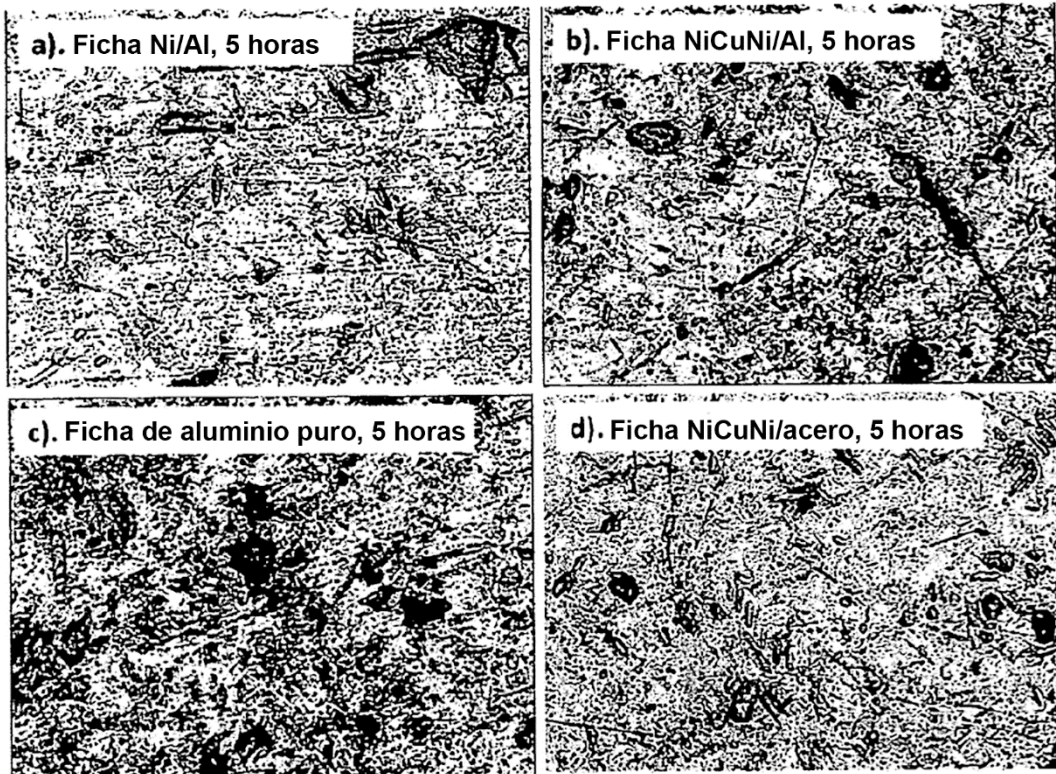


Fig. 14

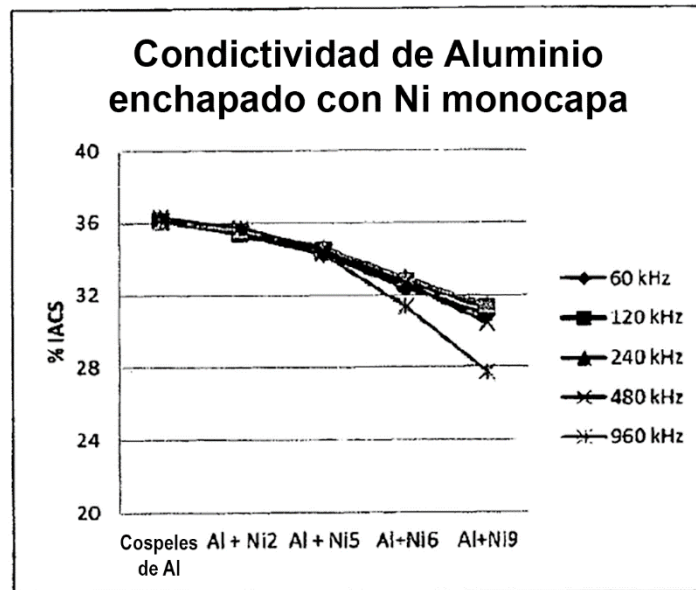


Fig. 15

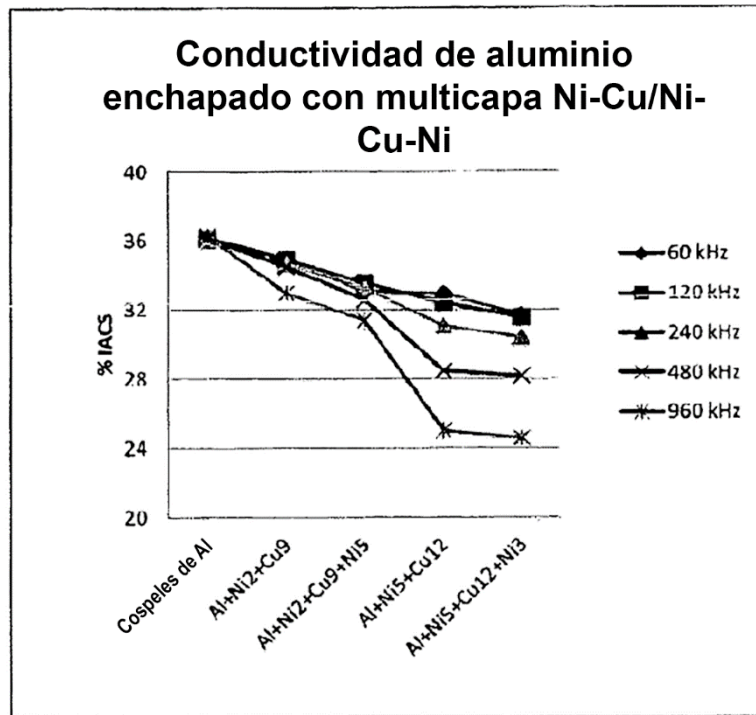


Fig. 16

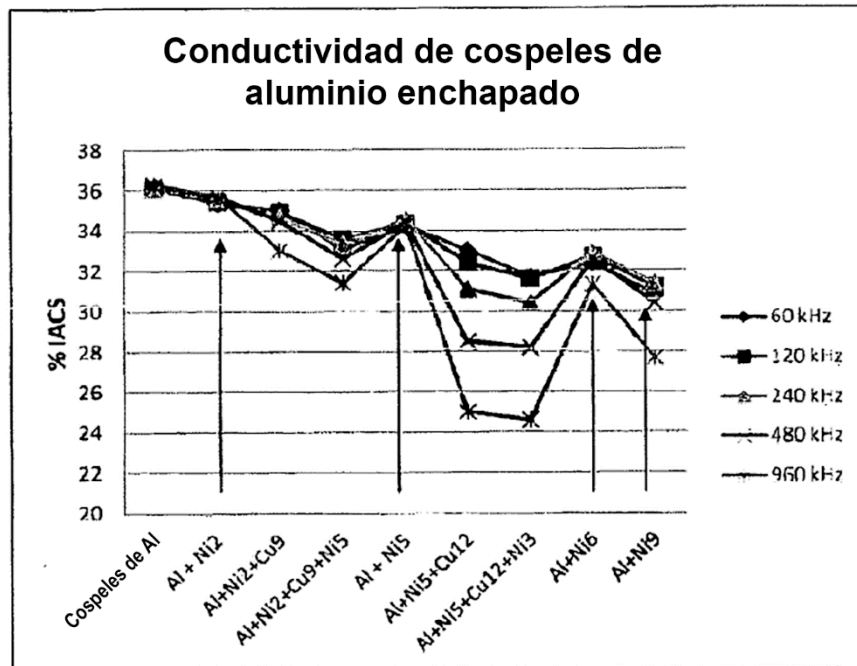


Fig. 17

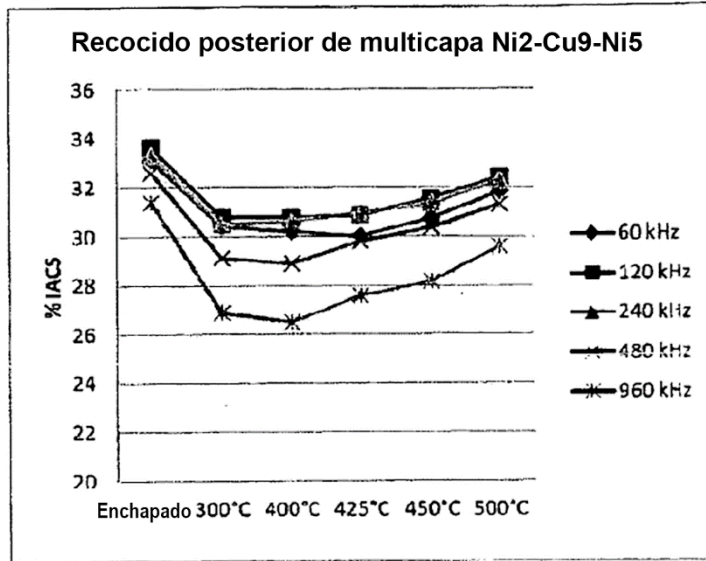


Fig. 18

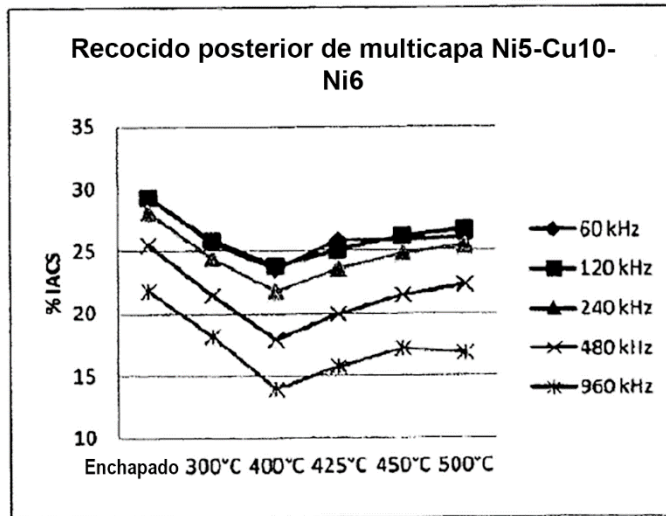


Fig. 19

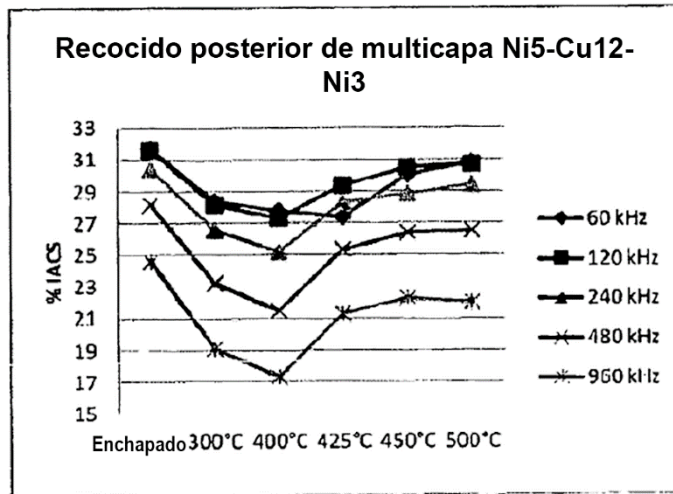


Fig. 20

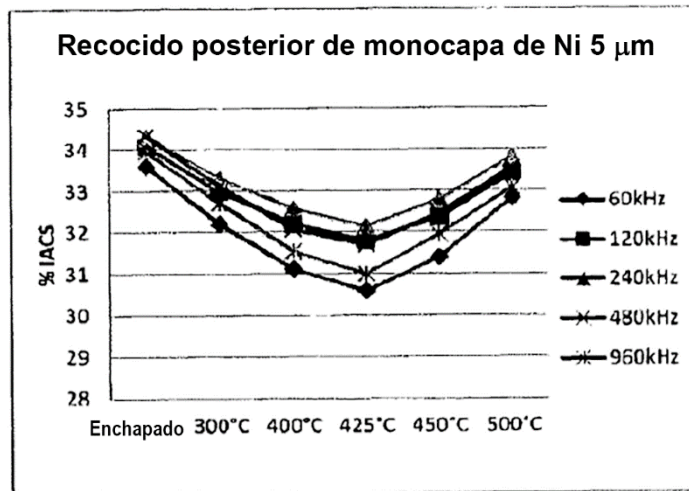


Fig. 21