

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 805 102**

51 Int. Cl.:

C25D 7/00 (2006.01)

C25D 5/10 (2006.01)

C22C 9/00 (2006.01)

C23C 28/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.10.2016 E 16194360 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.04.2020 EP 3312309**

54 Título: **Producto galvanizado que tiene una capa de acabado de metal precioso y mejor resistencia a la corrosión, método para su producción y usos del mismo**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.02.2021

73 Titular/es:
COVENTYA S.P.A. (100.0%)
Via 1 Maggio
22060 Carugo (CO), IT

72 Inventor/es:
NELIAS, COLINE y
PETRACCHI, DANIELE

74 Agente/Representante:
ELZABURU, S.L.P

ES 2 805 102 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

Producto galvanizado que tiene una capa de acabado de metal precioso y mejor resistencia a la corrosión, método para su producción y usos del mismo

5 Esta invención proporciona un producto galvanizado con una capa de acabado de metal precioso que tiene una mejor resistencia a la corrosión y a la abrasión. El producto galvanizado comprende dos capas de aleación de cobre galvanizado que tienen una concentración de cobre diferente (por ej., bronce blanco y bronce amarillo). El producto galvanizado es especialmente adecuado para su uso en joyería, moda, cuero, relojes, gafas, abalorios y/o industria de cerraduras. Otra ventaja del producto galvanizado es que se puede prescindir del uso de níquel alérgico o capas intermedias caras de paladio contra la migración de cobre. Esto significa que el producto galvanizado puede ser no alérgico (sin níquel) y proporcionarse de una manera más económica y respetuosa con el medio ambiente. Se presenta un método para la producción del producto galvanizado de la invención. Además, se sugiere el uso del producto galvanizado de la invención en la industria de la joyería, la moda, el cuero, los relojes, las gafas, abalorios y/o la industria de cerraduras.

15 Las capas subyacentes utilizadas actualmente en el mercado de la moda para proporcionar un soporte resistente a la corrosión y al desgaste para una capa superior de acabado de oro comprenden níquel y/o aleaciones basadas en níquel. La alergia asociada con el níquel y la clasificación de las sales de níquel como sustancias cancerígenas, mutágenas y reprotóxicas hacen que el uso de níquel y aleaciones basadas en níquel sea cada vez más restringido en este mercado. Por lo tanto, su uso ha sido fuertemente restringido, especialmente para aplicaciones de moda y joyería. Se han realizado varios intentos para desarrollar un depósito electrolítico sin níquel para aplicar capas metálicas a sustratos.

20 La alternativa más comúnmente utilizada al níquel es el bronce blanco, que es una aleación de cobre, estaño y zinc. Sin embargo, esta aleación por sí sola no puede cumplir con los requisitos de resistencia a la corrosión de la industria de la moda. Como alternativa a dicha aleación, entre el sustrato y la capa final decorativa de acabado se usaron capas de metales preciosos como el paladio. Sin embargo, el paladio como capa protectora intermedia aumenta considerablemente el costo del artículo final, es decir, su uso no es económico.

25 Como alternativa al paladio, se ha sugerido el uso de diferentes aleaciones de estaño como capa barrera intermedia. Sin embargo, se encontró que un contenido de estaño de más que 50% en peso en la aleación da como resultado una mala resistencia a la acidez y a los oxidantes, lo que conducen a la corrosión y a un nivel de brillo que es insatisfactorio para el mercado de la moda. Como una alternativa adicional al paladio, se han usado capas intermedias que consisten en cromo. Sin embargo, dichas capas de cromo dieron como resultado problemas de adhesión y problemas de resistencia a la corrosión de la capa final de metal precioso, como el oro. Además, el uso del tóxico cromo VI es muy indeseable en el campo de la joyería y la moda.

30 Además, el documento WO 2013/164165 A1 describe un recubrimiento superficial de múltiples capas sin níquel para aplicaciones sanitarias que tiene una capa de cobre, un recubrimiento de al menos una capa de metal que consiste en una aleación de cobre, estaño y zinc o cobre y estaño, un recubrimiento de al menos una capa de metal que consiste en cromo, cobre, oro, paladio o hierro y una capa final de cromo. Es importante destacar que la capa intermedia contiene un metal precioso (paladio u oro) que aumenta drásticamente el costo del producto galvanizado o un metal, tal como cromo, cobre y hierro, que reduce drásticamente la adherencia de la capa decorativa final o disminuye la resistencia a la corrosión del producto galvanizado. Por lo tanto, el producto galvanizado es menos adecuado para los altos requisitos de la industria de la joyería y/o la moda.

35 El documento WO 2008/003216 A1 describe un producto galvanizado que incluye una capa de cobre en la superficie del material de base, caracterizado por que la capa de metal de cobre galvanizado incluye además una capa de metal como un sustituto del níquel, y este metal sustituto del níquel es una aleación de Cu-Sn, Ru, Rh, Pd, o una aleación compuesta de 2, 3 o 4 elementos seleccionados de Ru, Rh, Pd y Co. Sin embargo, el uso de una sola capa de aleación de Cu-Sn no es suficiente para alcanzar el requisito de alta resistencia a la corrosión para el mercado de la joyería o de la moda y el uso de capas intermedias de metales preciosos es muy costoso.

40 El documento US 2003/0059634 A1 describe un adorno personal de bajo precio que tiene una capa de recubrimiento exterior de acero inoxidable de bajo costo y de color blanco que tiene resistencia a la corrosión a largo plazo y describe un procedimiento para producir dicho adorno.

45 El documento JP 2003 096592 A describe piezas externas para relojes que expanden enormemente las variaciones de color aplicando un recubrimiento a las mismas.

50 Por lo tanto, la técnica anterior no cumple los requisitos de la industria de la decoración, la moda y la joyería de proporcionar de manera económica y fácil un producto galvanizado que no sea alérgico y que tenga un alto nivel de brillo y una mejor resistencia a la corrosión y a la abrasión.

55 Comenzando a partir de eso, el objetivo de la presente invención era proporcionar un producto galvanizado y un método para su producción que supere dichas desventajas.

El objeto se resuelve mediante el producto galvanizado según la reivindicación 1, el método para producir el producto galvanizado de la invención según la reivindicación 16 y el uso del producto galvanizado de la invención según la reivindicación 17. Las reivindicaciones dependientes ilustran realizaciones ventajosas.

De acuerdo con la invención, se proporciona un producto galvanizado, que comprende:

- 5 a) Un material base;
- b) Una primera capa que comprende o que consiste en cobre, en la que la primera capa está dispuesta sobre el material base;
- c) Una segunda capa que comprende o que consiste en una primera aleación de cobre, en donde la primera aleación de cobre comprende estaño y zinc;
- 10 d) Una tercera capa que comprende o que consiste en una segunda aleación de cobre, en donde la segunda aleación de cobre comprende estaño y zinc; y
- e) Una cuarta capa que comprende o consiste en un metal precioso, en donde el metal precioso se selecciona del grupo que consiste en oro, plata, platino, rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio y aleaciones de los mismos;

en donde

- 15 i) La segunda capa está dispuesta sobre la primera capa, la tercera capa está dispuesta sobre la segunda capa y la cuarta capa está dispuesta sobre la tercera capa; o
- ii) La tercera capa está dispuesta sobre la primera capa, la segunda capa está dispuesta sobre la tercera capa y la cuarta capa está dispuesta sobre la segunda capa, caracterizado por que la cuarta capa es la capa metálica de acabado del producto galvanizado, la concentración de cobre en la primera aleación de cobre es diferente de la concentración de cobre en la segunda aleación de cobre, y la primera capa tiene un espesor en el intervalo de > 15 a 60 μm .

En el producto galvanizado, la difusión de cobre desde una capa que contiene cobre a una capa que contiene menos cobre y/o una capa de metal precioso (como, por ej., una capa de oro) generalmente se favorece termodinámicamente. Sin embargo, se encontró que la presencia de zinc en la capa que contiene cobre disminuye fuertemente la difusión del cobre. Además, se descubrió que si hay una primera capa intermedia en el producto galvanizado que comprende o consiste en una aleación de cobre-zinc que tiene una concentración de cobre menor que una segunda capa intermedia que comprende o consiste en una aleación de cobre-zinc, la primera la capa actúa como un sumidero de cobre y evita la migración de cobre desde las capas de cobre del producto galvanizado a la capa de acabado de metal precioso del producto galvanizado.

30 El producto galvanizado cumple con los requisitos principales de la industria de la moda en términos de resistencia a la corrosión, resistencia al desgaste y propiedades barrera de difusión del cobre. En comparación con las alternativas conocidas en la técnica anterior de productos galvanizados sin paladio y sin níquel, el producto galvanizado de la invención muestra un mejor rendimiento frente a la corrosión, un mejor rendimiento frente a la abrasión, una mayor vida útil y un menor coste de producción.

35 La concentración de cobre de la primera aleación de cobre (en % en peso) puede diferir de la concentración de cobre de la segunda aleación de cobre (% en peso) en un valor absoluto de 1 a 99% en peso, preferiblemente de 5 a 80% en peso, más preferiblemente de 10 a 60% en peso, incluso más preferiblemente de 15 a 40% en peso, lo más preferiblemente de 20 a 30% en peso,

El producto galvanizado de la invención se caracteriza porque:

- 40 i) La segunda capa está dispuesta en la primera capa, la tercera capa está dispuesta sobre la segunda capa y la cuarta capa está dispuesta sobre la tercera capa; o
- ii) La tercera capa está dispuesta sobre la primera capa, la segunda capa está dispuesta sobre la tercera capa y la cuarta capa está dispuesta sobre la segunda capa.

45 La concentración de cobre en la segunda aleación puede ser mayor que la concentración de cobre en la primera aleación. Por lo tanto, la segunda aleación (por ej., bronce amarillo) proporciona un brillo mejor que la primera aleación y puede depositarse a velocidades de deposición más rápidas (mayor productividad). Por otro lado, la primera aleación que tiene una concentración de cobre más baja (por ej., bronce blanco) proporciona una capa más dura y mejores propiedades de resistencia a la corrosión y a la abrasión en comparación con la segunda aleación. Por lo tanto, si se desea una mayor dureza, es beneficioso si la segunda capa está dispuesta sobre la tercera capa en el producto galvanizado, mientras que, si se desea un mayor brillo, es beneficioso si la tercera capa se deposita sobre la segunda capa. En términos de resistencia a la corrosión, resultó que la mejor secuencia es si la segunda capa (por ej., la capa de bronce blanco) se deposita sobre la primera capa (por ej., la capa de cobre), la tercera capa (por ej., la capa de

ES 2 805 102 T3

bronce amarillo) se deposita sobre la segunda capa (por ej., la capa de bronce blanco) y la cuarta capa (por ej., la capa de oro) se deposita sobre la tercera capa (por ej., la capa de bronce amarillo).

La concentración de cobre en

5 i) La primera aleación de cobre puede ser $\leq 65\%$ en peso, preferiblemente de 30 a 64% en peso, más preferiblemente de 40 a 60% en peso, lo más preferiblemente de 45 a 55% en peso, en relación con el peso total de la aleación de cobre; y/o

ii) La segunda aleación de cobre puede ser $\geq 66\%$ en peso, preferiblemente 66 a 90% en peso, más preferiblemente 70 a 87% en peso, lo más preferiblemente 75 a 85% en peso, en relación con el peso total de la aleación de cobre.

La concentración de zinc en

10 i) La primera aleación de cobre puede ser $\geq 10\%$ en peso, preferiblemente 11 a 35% en peso, más preferiblemente 12 a 25% en peso, lo más preferiblemente 15 a 20% en peso, en relación con el peso total de la aleación de cobre; y/o

15 ii) La segunda aleación de cobre puede ser $\leq 15\%$ en peso, preferiblemente de 2 a 10% en peso, más preferiblemente de 3 a 8% en peso, lo más preferiblemente de 4 a 7% en peso (opcionalmente de 5 a 7% en peso), en relación con el peso total de la aleación de cobre.

La concentración de estaño en

i) La primera aleación de cobre puede ser $\geq 26\%$ en peso, preferiblemente 26 a 35% en peso, en relación con el peso total de la aleación de cobre; y/o

20 ii) La segunda aleación de cobre puede ser $\leq 25\%$ en peso, preferiblemente de 1 a 25% en peso, más preferiblemente de 10 a 25% en peso, lo más preferiblemente de 15 a 25% en peso, en relación con el peso total de la aleación de cobre.

25 En una realización preferida de la invención, la primera aleación de cobre y/o la segunda aleación de cobre comprende Bi, Pb y/o Sb, preferiblemente Bi. Tener Bi en la aleación tiene la ventaja de que la aleación se vuelve más brillante y tiene una capacidad de bloqueo mejorada de la migración de cobre. La primera aleación de cobre y/o la segunda aleación de cobre también pueden comprender fósforo y/o silicio.

En una realización preferida de la invención, la primera aleación de cobre es bronce blanco y/o la segunda aleación de cobre es bronce amarillo.

La cuarta capa puede estar dispuesta sobre la segunda o tercera capa.

30 En una realización preferida de la invención, entre la primera capa y la cuarta capa no hay una capa que comprenda o consista en paladio. Preferiblemente, el producto galvanizado no comprende paladio.

En una realización preferida adicional de la invención, no hay una capa que comprenda o consista en níquel, cobalto y/o cromo entre la primera capa y la cuarta, en donde el producto galvanizado preferiblemente no comprende níquel, cobalto y/o cromo, lo más preferiblemente nada de níquel.

35 Se puede disponer una capa de protección orgánica sobre la cuarta capa. La capa puede comprender o consistir en una sustancia hidrófoba y es preferiblemente una monocapa de una sustancia hidrófoba, más preferiblemente una monocapa de una sustancia hidrófoba que es un inhibidor de la corrosión, lo más preferiblemente una monocapa de un inhibidor de la corrosión que comprende grupos tiol, especialmente una monocapa de monómeros tipo alcanotioles o polímeros de alcanotioles como, p. ej., monómeros de octadecanotiol. Esto tiene la ventaja de que la superficie de la capa de acabado de metal precioso se hace más hidrófoba y, por lo tanto, menos propensa a la corrosión.
40 Especialmente, disminuyen la corrosión ácida y la corrosión debida al sudor o la interacción con el cuero. Si la capa es sólo de un espesor monomolecular, no es visible y no afecta al aspecto de los productos galvanizados.

El metal precioso se selecciona del grupo que consiste en oro, plata, platino, rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio y aleaciones de los mismos, preferiblemente oro, plata, paladio y aleaciones de los mismos, más preferiblemente oro, paladio y aleaciones de los mismos, lo más preferiblemente oro.

45 El material base puede comprender o consistir en bronce, latón, zamac, alpaca, aleación de cobre, aleación de estaño y/o acero. Se prefiere especialmente que el material base comprenda o consista en zamac. El material base puede ser un artículo seleccionado del grupo que consiste en joyería, moda, industria del cuero, relojes, gafas, abalorios y cerraduras.

El espesor de

- i) La primera capa puede ser de 16 a 60 μm , preferiblemente de 20 a 55 μm , más preferiblemente de 25 a 50 μm , lo más preferiblemente de 30 a 45 μm ;
- ii) La segunda capa puede ser de 1 a 10 μm , preferiblemente de 2 a 8 μm ;
- iii) La tercera capa puede ser de 1 a 10 μm , preferiblemente de 2 a 4 μm ; y/o
- iv) La cuarta capa puede ser de 0,1 a 5 μm , preferiblemente de 0,2 a 1 μm .

Además, se presenta un método para producir el producto galvanizado de la invención, método que comprende las etapas de:

- a) Galvanizar una capa que comprende o que consiste en la primera aleación de cobre sobre una capa de cobre dispuesta sobre un sustrato;
- b) Galvanizar una capa que comprende o que consiste en la segunda aleación de cobre sobre la capa de la etapa a);
- c) Galvanizar una capa que comprende o consiste en el metal precioso sobre la capa de la etapa b),

caracterizado por que la primera capa de aleación de cobre está chapada con una concentración de cobre diferente de la de la segunda capa de aleación de cobre.

Finalmente, se propone el uso del producto galvanizado en la industria de la joyería, la industria de la moda, la industria del cuero, la industria relojera, la industria de las gafas, la industria de abalorios y/o la industria de la cerradura.

Con referencia a las siguientes figuras y ejemplos, se intenta explicar con más detalle el tema-materia de acuerdo con la invención sin desear restringir dicho tema a las realizaciones especiales mostradas aquí.

La Figura 1 muestra el perfil de profundidad GDOES de un producto galvanizado sin níquel según el Ejemplo 4 (capa de bronce blanco de 2 μm (% en peso de Cu:Sn:Zn = 40:40:20), sin capa intermedia de paladio) antes (A) y después de un tratamiento térmico a 180°C durante 24 horas (B). Es evidente la amplia difusión mutua de los átomos metálicos en la interfase de bronce blanco dorado. Debido a la ausencia de calibración, los espesores y las concentraciones metálicas ilustradas en el perfil de profundidad GDOES no reflejan los espesores de capa y las concentraciones metálicas reales. Esto aplica también a las Figs. 2-6.

La Figura 2 muestra el perfil de profundidad GDOES de un producto galvanizado que contiene níquel según el Ejemplo 5 (capa de bronce blanco de 2 μm , capa intermedia de paladio-níquel) antes (A) y después de un tratamiento térmico a 180°C durante 24 horas (B). La capa de níquel/paladio inhibe cualquier migración importante de metal en las interfaces.

La Figura 3 muestra el perfil de profundidad GDOES de un producto galvanizado sin níquel según el Ejemplo 6 (capa de bronce blanco de 2 μm con % en peso de Cu:Sn:Zn = 40:40:20, capa de bronce amarillo de 3 μm con % en peso de Cu:Sn:Zn = 70:20:10, sin capa intermedia de paladio) antes (A) y después de un tratamiento térmico a 180°C durante 24 horas (B). La migración de oro y cobre en la interfase en cuestión se reduce considerablemente. El cobre migra predominantemente del bronce amarillo al blanco.

La Figura 4 muestra el perfil de profundidad GDOES de un producto galvanizado sin níquel según el Ejemplo 7 (capa de bronce amarillo de 2-3 μm con % en peso de Cu:Sn:Zn = 80:15:05 junto a la capa de cobre brillante, capa de bronce blanco de 2-3 μm con % en peso de Cu:Sn:Zn = 50:35:15 junto a la capa de acabado dorado) antes (A) y después de un tratamiento térmico a 180°C durante 24 horas (B). El análisis GDOES revela una mayor difusión del oro en la capa de bronce blanco en comparación con la observada en la Figura 3.

La Figura 5 muestra el perfil de profundidad GDOES de un producto galvanizado sin níquel según el primer ensayo del Ejemplo 8 (capa de bronce blanco de 2-3 μm con % en peso de Cu:Sn:Zn = 50:35:15 al lado de la capa de acabado dorado y otra capa de bronce blanco idéntico de 2-3 μm junto a la capa de cobre brillante) antes (A) y después de un tratamiento térmico a 180°C durante 24 horas (B). El efecto de una doble capa de bronce blanco no es muy diferente del de una sola capa (véase la Fig. 1). El análisis GDOES revela una alteración de la superficie y el grosor de la capa de acabado de oro debido a la difusión de oro en las capas de bronce blanco.

La Figura 6 muestra el perfil de profundidad GDOES de un producto galvanizado sin níquel según el segundo ensayo del Ejemplo 8 (capa de bronce amarillo de 2-3 μm con % en peso de Cu:Sn:Zn = 80:15:05 al lado de la capa de acabado dorado y otra capa idéntica de bronce amarillo de 2-3 μm junto a la capa de cobre brillante) antes (A) y después de un tratamiento térmico a 180°C durante 24 horas (B). Una doble capa de bronce amarillo no muestra la difusión reducida en comparación con la Fig. 3 para una secuencia de bronce blanco-bronce amarillo y 4 para una secuencia de bronce amarillo-bronce blanco. El análisis GDOES revela que la superficie de la capa de acabado de oro está intacta, pero también revela una alteración interna del sustrato que probablemente sea responsable de la menor protección contra la corrosión observada.

La Figura 7 muestra un modelo para explicar la prevención observada de cualquier migración importante de cobre hacia la capa 4 de acabado de oro. Se observa la migración de cobre en el producto galvanizado debido a la alta movilidad de los átomos de cobre durante el tratamiento térmico del producto galvanizado. Dado que la primera capa 2 de aleación de cobre (bronce blanco) tiene un contenido de cobre reducido en comparación con la segunda capa 3 de aleación de cobre (bronce amarillo), actúa como un sumidero de cobre que extrae átomos de cobre de la segunda capa de aleación de cobre 3 y también de la primera capa de cobre 1. Esto crea un fuerte flujo de cobre desde la segunda capa 3 de aleación de cobre hacia la primera capa 2 de aleación de cobre. Este fuerte flujo de cobre parece evitar que el cobre migre desde la segunda capa 3 de aleación de cobre hacia la capa 4 de acabado de oro y asegura así una baja concentración de cobre en la capa 4 de acabado de oro que conduce a una mejor resistencia a la corrosión del producto galvanizado y a la preservación de su tono de color dorado. Se supone que el grosor de las flechas en el modelo ilustrado indica la intensidad de la migración de cobre, es decir, cuanto más gruesa es la flecha, más fuerte es la migración de cobre en la dirección indicada. Una pequeña migración de oro desde la capa 4 de acabado de oro a la segunda capa 3 de aleación de cobre (no mostrada) compensa la migración de cobre desde la segunda capa 3 de aleación de cobre a la capa 4 de acabado de oro en esta interfase. Las Figuras 1-3 muestran que también hay una migración concomitante de estaño y zinc impulsada termodinámicamente.

Ejemplo 1 - Composición y propiedades del bronce blanco y amarillo empleados.

Bronce blanco		
	Ejemplos 4, 5 y 6	Ejemplos 7 y 8
Cobre:	50-54% en peso**	40-54% en peso
Estaño:	28-32% en peso	28-40% en peso
Zinc:	15-20% en peso	10-20% en peso
Ejemplos 4 a 8		
Densidad de capa:	8,3 g/cm ³	
Dureza:	550 HV	
Parámetros colorimétricos*:	L 87-90; a 0,5-2,5; b 2-4	

* Medidos con el espectrofotómetro Minolta CM-503i. El iluminante utilizado fue Daylight D65 (6500K) con componente reflectante incluido (sci). El observador se estableció en el estándar (10°) y las mediciones se realizaron en el espacio de color CIE L*a*b*.

Bronce amarillo		
	Ejemplos 4, 5 y 6	Ejemplos 7 y 8
Cobre:	72-77% en peso	70-80% en peso
Estaño:	17-23% en peso	15-23% en peso
Zinc:	3-7% en peso	3-10% en peso
Ejemplos 4 a 8		
Densidad de capa:	8,2 g/cm ³	
Dureza:	400 HV	
Parámetros colorimétricos*:	L 87-90; un 4-6; b 18-20	

* Medidos con el espectrofotómetro Minolta CM-503i. El iluminante utilizado fue Daylight D65 (6500K) con componente reflectante incluido (sci). El observador se estableció en el estándar (10°) y las mediciones se realizaron en el espacio de color CIE L*a*b*.

** Medido por microanálisis EDS BRUCKER SVE 6, microprobe X Flash 610 mini

Ejemplo 2 - Principio de GDOES y análisis de GDOES de la estructura de capas de productos galvanizados de la invención y productos galvanizados de la técnica anterior

Principio de GDOES (espectrometría de emisión óptica por descarga luminiscente)

La muestra forma el cátodo y un tubo delgado de cobre (4 mm de diámetro) forma el ánodo. Una pequeña junta tórica separa el ánodo del cátodo. El argón de alta pureza se bombea a la cámara del ánodo. Un alto voltaje (CC o RF) entre la muestra y el ánodo ioniza el argón para producir una descarga luminiscente. Los iones de argón excitados bombardean la muestra del producto galvanizado y provocan una pulverización catódica uniforme de la superficie de la muestra. Los átomos expulsados son luego excitados por un plasma de argón, y finalmente vuelven a su nivel de energía fundamental, emitiendo un fotón de rayos X característico.

Los fotones emitidos, cuya energía es característica del nivel de energía de un elemento químico, son recogidos por fotomultiplicadores. La intensidad de cada emisión depende de la concentración del elemento en la muestra. Las señales grabadas se procesan para obtener la distribución de los elementos según el tiempo de erosión. GDOES proporciona análisis de perfiles profundos de sólidos como metales, polvos, polímeros, vidrios y cerámicas (en el presente caso: perfiles profundos de sustratos galvanizados).

Las ventajas de GDOES son su adquisición rápida y multielemental, una implantación simple (sin vacío ultra alto) y la alta sensibilidad de detección de elementos ligeros (como, por ej., C, N y O).

Análisis presente de GDOES

En el presente análisis, se utilizaron los siguientes parámetros GDOES:

- GD Profiler, HORIBA, Jobin Yvon
- Detección de elementos: Au, Cu, Zn, Sn, Ni
- Diámetro del ánodo: 4 mm
- Análisis de las muestras sin y con tratamiento térmico:

- Muestra 1: cobre ácido + oro 0,5 μm
- Muestra 2: cobre ácido + bronce rápido (1 μm) + oro 0,5 μm
- Muestra 3: cobre ácido + bronce blanco (2 μm) + oro 0,5 μm
- Muestra 4: cobre ácido + bronce blanco (2 μm) + paladio/níquel rápido 0,1 μm + oro 0,5 μm
- Muestra 5: cobre ácido + bronce blanco (2-3 μm) + bronce amarillo (2-3 μm) + oro 0,5 μm
- Muestra 6: cobre ácido + bronce amarillo (2-3 μm) + bronce blanco (2-3 μm) + oro 0,5 μm ;
- Muestra 7: cobre ácido + bronce blanco (2-3 μm) + bronce blanco (2-3 μm) + oro 0,5 μm ;
- Muestra 8: cobre ácido + bronce amarillo (2-3 μm) + bronce amarillo (2-3 μm) + oro 0,5 μm .

- Analizar antes y después del tratamiento térmico durante 24 horas a 180°C

- Potencia: 25 W

- Presión: 620 Pa

- Longitudes de onda de las líneas espectrales utilizadas (en nm): Au 242,8; Cu 224,7; Zn 481; Sn 317,5; Ni 341,5.

Se retuvo una baja potencia para disminuir la velocidad de abrasión de los depósitos con bajo espesor y para obtener la máxima información en la interfase. Los resultados cuantitativos de composición se evaluaron automáticamente utilizando el software estándar de cuantificación inteligente cuántica Jobin Yvon. El instrumento fue calibrado con patrones de composición conocida. Las profundidades se calcularon utilizando las tasas relativas de pulverización catódica, obtenidas de los rendimientos de pulverización catódica de cada elemento principal con correcciones para la composición y las condiciones de descarga.

Las Figuras 1 a 6 dan el perfil de profundidad GDOES para los diferentes productos galvanizados de los Ejemplos 4 y 8 antes y después del tratamiento térmico a 180°C durante 24 horas. Se muestra la concentración de cada elemento químico Au, Cu, Zn, Sn y eventualmente Ni (cuando este elemento está presente para determinar el recubrimiento de Pd-Ni) (eje y en % en peso) en función de la distancia desde la superficie de la capa de acabado hacia el material base del producto galvanizado (eje x en μm). Los espesores de las capas dadas para el procedimiento de ablación con argón (abscisa) y las concentraciones de metales (ordenadas) no están normalizados, pero reflejan el progreso de la migración del metal desde el estado de chapado al recocido (recocido a 180°C durante 24 h).

Ejemplo 3 - Rendimiento en ensayos de corrosión y abrasión de un producto galvanizado que contiene níquel de la técnica anterior

Un producto que contiene níquel galvanizado de la técnica anterior comprende las siguientes capas depositadas electrolíticamente sobre un sustrato de latón:

Capa de níquel brillante:	10 µm
Capa de fósforo de níquel:	2 µm
Capa de oro como capa de acabado:	0,5 µm

5

Dicho producto galvanizado que contiene níquel tiene las siguientes propiedades:

NFS 80772:	24 HORAS
ABRASIÓN CON TURBULA:	5 MINUTOS
INTERACCIÓN CON CUERO BAJO ISO 4611:	96 HORAS
ISO 4538:	48 HORAS
ISO 4524/2:	8 HORAS
ISO 4611:	96 HORAS

ENSAYO DE ABRASIÓN EN TURBULA BAJO ISO 23160: Sin cambio de color después de 30 min.

El objetivo del ensayo en Turbula es simular el desgaste general que resulta del uso de las piezas. El ensayo se realizó con una máquina rotativa industrial (Turbula, modelo T2F, Willy A. Bachofen AG Maschinenfabrik, Suiza). La carga abrasiva estaba compuesta de elementos cerámicos de abrasión mezclados con agua dulce que contenía un agente de tensión superficial. La información detallada sobre el tamaño de los elementos cerámicos se describe en la referencia ISO 23160 (véase la Tabla 1 - página 3). La duración del ensayo fue de 30 minutos. La evaluación del desgaste se realizó mediante inspección visual y comparación con muestras de referencia. En particular, para evaluar la resistencia al desgaste de las piezas ensayadas se usó el cambio de color después de la abrasión. El ensayo en Turbula se considera positivo si no se observa ningún cambio de color en las partes ensayadas, especialmente en los bordes o regiones que están más expuestos.

10

15

El resultado de este ensayo dio que la secuencia de níquel proporciona un rendimiento muy bueno, especialmente con respecto a la abrasión debido a la capa gruesa de níquel que no produce decoloración.

Ejemplo 4 - Rendimiento en ensayos de corrosión y abrasión de un producto galvanizado sin níquel de la técnica anterior

Un producto galvanizado sin níquel de la técnica anterior comprende las siguientes capas depositadas electrolíticamente sobre un sustrato de latón:

Capa de cobre brillante:	10 µm
Capa de bronce blanco:	2 µm
Capa de oro como capa de acabado:	0,5 µm

Dicho producto galvanizado sin níquel tiene las siguientes propiedades:

NFS 80772:	12 HORAS
ABRASIÓN CON TURBULA:	5 MINUTOS
INTERACCIÓN CON CUERO BAJO ISO 4611:	48-72 HORAS;
ISO 4538:	48 HORAS
ISO 4524/2:	8 HORAS
ISO 4611:	96 HORAS

ENSAYO DE ABRASIÓN EN TURBULA BAJO ISO 23160: Sin cambio de color después de 30 min.

Por lo tanto, el rendimiento en algunas de los ensayos se reduce en comparación con el producto galvanizado que contiene níquel.

5 La razón por la cual la capa de bronce es muy delgada está relacionada con el nivel de calidad de los procedimientos de recubrimiento con bronce conocidos en la técnica anterior que no permiten exceder los 2 µm del depósito mientras se mantiene el aspecto brillante deseado. En otras palabras, esta es la razón por la cual los depósitos más gruesos de bronce blanco no son deseables para la industria de la joyería y/o la moda debido a la falta de brillo.

10 Debido al hecho de que las capas de metales preciosos son regularmente un depósito muy delgado (aprox. 0,5 µm), es fácil que los medios corrosivos o la acción mecánica alcancen la capa de bronce subyacente. Dicha capa de bronce es más suave que el níquel y tiene un grosor ligeramente inferior. Por lo tanto, es menos resistente al estrés mecánico y puede dañarse fácilmente. Ante el daño de la capa de bronce blanco, la capa de cobre subyacente aparecerá y estará expuesta a la atmósfera y a la oxidación. Por estas razones, las piezas chapadas sin níquel se dañan más fácilmente con medios agresivos, como el cuero y el sudor ácido de la piel humana.

Ejemplo 5 - Rendimiento en ensayos de corrosión y abrasión de un producto galvanizado que contiene níquel de la técnica anterior que tiene una capa intermedia de paladio-níquel

15 Un producto galvanizado que contiene níquel de la técnica anterior comprende las siguientes capas depositadas electrolíticamente sobre un sustrato de latón:

Capa de cobre brillante:	10 µm
Capa de bronce blanco:	2 µm
Capa de paladio-níquel:	0,3 µm
Capa de oro como capa de acabado:	0,5 µm

Dicho producto galvanizado sin níquel tiene las siguientes propiedades:

NFS 80772:	24 HORAS
ABRASIÓN CON TURBULA:	5 MINUTOS
INTERACCIÓN CON CUERO BAJO ISO 4611:	48-72 HORAS;
ISO 4538:	48 HORAS
ISO 4524/2:	8 HORAS
ISO 4611:	96 HORAS

ENSAYO DE ABRASIÓN EN TURBULA BAJO ISO 23160: Cambio de color en los bordes del artículo más expuestos a la abrasión (color cobre)

20 De hecho, incluso una capa intermedia de paladio con solo 0,3 µm de espesor aumenta el rendimiento en el ensayo NFS 80772 de 12 horas a casi 24 horas. Sin embargo, la desventaja de tener dicha capa intermedia de paladio es que la galvanoplastia de los sustratos es costosa.

Ejemplo 6 - Rendimiento en ensayos de corrosión y abrasión de un producto galvanizado sin níquel

Un primer ejemplo de un producto galvanizado sin níquel comprende las siguientes capas depositadas electrolíticamente sobre un sustrato de latón:

Capa de cobre brillante:	10 µm
Capa de bronce blanco (Cu:Sn:Zn = 40:40:20):	2-4 µm
Capa de bronce amarillo (Cu:Sn:Zn = 70:20:10):	3-4 µm
Capa de oro como capa de acabado:	0,5 µm

25 Un segundo ejemplo de un producto galvanizado sin níquel comprende las siguientes capas depositadas electrolíticamente sobre un sustrato de latón:

ES 2 805 102 T3

Capa de cobre brillante:	10 µm
Capa de bronce amarillo (Cu:Sn:Zn = 70:20:10):	3-4 µm
Capa de bronce blanco (Cu:Sn:Zn = 40:40:20):	2-3 µm
Capa de paladio como capa de acabado:	0,5 µm

Los productos galvanizados sin níquel del primer y segundo ejemplo tienen las siguientes propiedades:

NFS 80772:	24 HORAS
ABRASIÓN CON TURBULA:	5 MINUTOS
INTERACCIÓN CON CUERO BAJO ISO 4611:	96 HORAS
ISO 4538:	48 HORAS
ISO 4524/2:	8 HORAS
ISO 4611:	96 HORAS

ENSAYO DE ABRASIÓN EN TURBULA BAJO ISO 23160: Sin cambio de color después de 30 min.

Por lo tanto, la mejora del rendimiento está esencialmente relacionada con la protección de la capa inferior de cobre, por un lado, y con la conservación de la calidad de la capa superior de oro, por otro lado, por la presencia tanto de la capa de bronce blanco como de la de amarillo.

5 **Ejemplo 7 - Rendimiento en ensayos de corrosión y abrasión de un producto galvanizado sin níquel - evaluación de la influencia de la secuencia de las capas de bronce**

Se depositan una capa de bronce blanco junto a la capa de oro y una capa de bronce amarillo junto a la capa de cobre brillante, es decir, el producto galvanizado sin níquel comprende las siguientes capas depositadas electrolíticamente sobre un latón (las relaciones indicadas de los elementos en la capa de bronce están en % en peso):

Capa de cobre brillante:	> 10 µm
Capa de bronce amarillo (Cu:Sn:Zn = 80:15:05):	2-3 µm
Capa de bronce blanco (Cu:Sn:Zn = 50:35:15):	2-3 µm
Capa de oro como capa de acabado:	0,5 µm

10 El producto galvanizado sin níquel tiene las siguientes propiedades:

NFS 80772:	12 HORAS
ABRASIÓN CON TURBULA:	3 MINUTOS
INTERACCIÓN con CUERO BAJO ISO 4611:	56 HORAS

ENSAYO DE ABRASIÓN EN TURBULA BAJO ISO 23160: Sin cambio de color después de 60 min.

Las propiedades del producto galvanizado sin níquel obtenido para la secuencia de recubrimiento del ejemplo 4 son mejores que las propiedades obtenidas para la secuencia de recubrimiento de este ejemplo, lo que demuestra que la secuencia cobre brillante/bronce amarillo/bronce blanco está menos adaptada como capa inferior de oro que la secuencia cobre/bronce blanco/bronce amarillo. La secuencia presente está más adaptada como una capa inferior de paladio como acabado final.

15 **Ejemplo 8 - Rendimiento en ensayos de corrosión y abrasión de dos productos no inventivos galvanizados sin níquel - evaluación la importancia de la importancia de la diferencia en la concentración de cobre de las capas de bronce**

20 En un primer ensayo, junto a la capa de oro y junto a la capa de cobre brillante se deposita una capa de bronce blanco con composición idéntica, es decir, el producto galvanizado sin níquel comprende las siguientes capas depositadas electrolíticamente sobre un latón (las relaciones indicadas de los elementos en la capa de bronce en % en peso):

ES 2 805 102 T3

Capa de cobre brillante:	> 10 µm
Capa de bronce blanco (Cu:Sn:Zn = 50:35:15):	2-3 µm
Capa de bronce blanco (Cu:Sn:Zn = 50:35:15):	2-3 µm
Capa de oro como capa de acabado:	0,5 µm

El producto galvanizado sin níquel tiene las siguientes propiedades:

NFS 80772:	12 HORAS
ABRASIÓN CON TURBULA:	3 MINUTOS
INTERACCIÓN DE CUERO BAJO ISO 4611:	48 HORAS

ENSAYO DE ABRASIÓN EN TURBULA BAJO ISO 23160: Sin cambio de color después de 60 min.

En un segundo ensayo, al lado de la capa de oro y al lado de la capa de cobre brillante se deposita una capa de bronce amarillo con una composición idéntica, es decir, el producto galvanizado sin níquel comprende las siguientes capas depositadas electrolíticamente sobre un sustrato de latón (las relaciones indicadas de los elementos en la capa de bronce están en % en peso):

5

Capa de cobre brillante:	> 10 µm
Capa de bronce amarillo (Cu:Sn:Zn = 80:15:05):	2-3 µm
Capa de bronce amarillo (Cu:Sn:Zn = 80:15:05):	2-3 µm
Capa de oro como capa de acabado:	0,5 µm

El producto galvanizado sin níquel tiene las siguientes propiedades:

NFS 80772:	6 HORAS
ABRASIÓN CON TURBULA:	3 MINUTOS
INTERACCIÓN CON CUERO BAJO ISO 4611:	48 HORAS

ENSAYO DE ABRASIÓN EN TURBULA BAJO ISO 23160: Sin cambio de color después de 120 min.

De este experimento, es evidente que si se depositan dos capas de bronce con idéntica concentración de cobre (ya sea dos capas de bronce blanco o dos capas de bronce amarillo), la resistencia a la corrosión del sustrato resultante es peor que si se depositan las dos capas de bronce con diferente concentración de cobre. Además, se puede observar que el chapado de dos capas de bronce blanco proporciona una mejor protección contra la corrosión que el chapado de dos capas de bronce amarillo. Esto indica que la peor protección contra la corrosión observada puede ser causada por un mayor contenido de cobre en la capa de acabado de oro del sustrato final debido a la migración de cobre hacia dicha capa.

10

Ejemplo 9 - Resistencia a la corrosión y a la abrasión de un artículo galvanizado que comprende una aleación de paladio como capa intermedia

15

El zamac se usa masivamente en la industria del lujo debido a su bajo costo: en comparación con el latón, la proporción entre cobre y zinc es opuesta y el objeto masivo contiene principalmente zinc. El potencial de corrosión del zinc es menor que el del cobre y reduce la "nobleza" del artículo final.

Por otro lado, el objeto final a galvanizar se estampa a partir de lingotes con baja compacidad. La etapa de estampado comprimirá el material, pero la porosidad permanece y es incontrolable durante el procedimiento de estampado.

20

La secuencia galvánica tendrá que proteger el material de los ataques provenientes del exterior (como los medios oxidantes), pero también del interior, teniendo en cuenta los residuos de agujeros para el lingote original y el procedimiento de estampado. El procedimiento de estampado concentrará los poros en el grosor del artículo final, pero, como sucede con frecuencia, la composición externa del material base presenta una baja densidad de porosidad cerca del tratamiento galvánico.

25

El uso de un sustrato poco resistente como material base es entonces problemático, incluso más en el caso de que el sustrato tenga una composición porosa como el zamac. De hecho, la corrosión de la cavidad puede ocurrir en los poros, lo que altera el aspecto visual del artículo galvanizado.

Este es un ejemplo de referencia ya que el artículo galvanizado contiene una capa de paladio como capa intermedia.

5 El envejecimiento útil para evaluar la resistencia a la abrasión y la corrosión está en línea con los siguientes parámetros:

- TURBULA® ajustada a 62 vueltas/min (movimiento tridimensional) y un recipiente con una capacidad de 2L;
- Abrasivo cerámico: 2,5 kg, proveedor * ROSLER RS06/06S (corte angular)

10 Este ejemplo describe el uso conocido de un metal precioso, tal como el paladio, como capa intermedia para ahorrar costos de producción en comparación con el costoso acabado en oro. Este ejemplo de un producto galvanizado sin níquel comprende las siguientes capas depositadas electrolíticamente sobre un sustrato de zamac:

Capa de cobre:	> 15 µm (30 - 50 µm)
Capa de bronce (capa de aleación Cu-Sn-Zn):	3 µm
Capa de aleación de paladio (sin níquel):	0,5 µm
Capa de oro:	0,5 micrómetros

15 Este uso de una capa de aleación de paladio es costoso en términos de espesor final de metal precioso. Por otro lado, la fragilización por hidrógeno que ocurre durante el chapado con paladio aumentará el riesgo de grietas debajo de la capa durante el envejecimiento debido a la corta distancia entre los poros del sustrato y los agujeros que deja la liberación de hidrógeno.

El artículo galvanizado se sometió al ensayo de resistencia al sudor sintético (realizada siguiendo la norma NFS 80772 con envejecimiento).

Globalmente, resultó que la superficie dorada parece estar cubierta por cobre después de 24 horas de interacción con el sudor.

20 Después de un análisis con un microscopio óptico, resultó que antes del ensayo de resistencia al sudor sintético, había agujeros visibles en la superficie. Después de dicho ensayo, los agujeros se agrandaron en comparación con antes del ensayo, se observó una oxidación. Además, el cobre cubre el artículo ensayado (se forman manchas rojas sobre el oro en contacto con el sudor sintético). Debido a la diferencia de potencial de corrosión entre la primera capa de cobre y el zinc como componente principal del sustrato, se produce el "efecto de batería" y se disuelve el cobre.

25 El sudor sintético es un líquido conductor. Transportará iones de cobre hasta que la capa de acabado de metal precioso donde ocurre el fenómeno opuesto y se reducen los iones de cobre. Este fenómeno se ve reforzado por la diferencia de potencial de corrosión entre el sustrato y la primera capa de cobre y la presencia de paladio debajo de la capa de oro debido a la alta nobleza de los tratamientos galvánicos finales. De hecho, la presencia de una capa de paladio entre la capa de cobre y la capa de oro mejora la velocidad de disolución del cobre.

30 Un microscopio electrónico permite la identificación de la composición química de la superficie de un artículo.

Cuando se vio el artículo galvanizado bajo un microscopio electrónico antes del ensayo de resistencia al sudor sintético, se observó que la superficie del artículo está alterada mecánicamente, algunos poros abiertos son visibles con la alteración mecánica y el oro es el elemento principal detectado con el análisis de mapeo.

35 Cuando se vio el mismo artículo después de dicho ensayo, se observó que faltaba oro a una distancia de 100 µm alrededor del orificio, lo que indica que el material base está directamente expuesto al medio oxidante. También se observó que las fuertes condiciones del ensayo del sudor sintético crean un área estresada entre el sustrato poroso y el hidrógeno presente en el paladio. Debido al acabado con metal noble y al sustrato sensible a la corrosión, el cobre se disuelve electroquímicamente. A través del sudor sintético conductor, los iones de cobre disueltos se reducen sobre el oro por diferencia potenciométrica.

40 La Tabla 1 a continuación es un resumen de la composición química obtenida por medición EDS ubicada en la superficie del artículo galvanizado antes de la interacción con el sudor sintético, sobre áreas reducidas de cobre y sobre áreas oxidadas.

Tabla 1

	Antes de la interacción con el sudor	Después de la interacción con el sudor	
		Áreas no alteradas (áreas reducidas de cobre)	Áreas alteradas (áreas oxidadas)
Au	82% en peso	75% en peso	0% en peso
Pd	10% en peso	10% en peso	0% en peso
Cu	5% en peso	5% en peso	5% en peso
Sn	-	-	2% en peso
Zn	3% en peso	2% en peso	55% en peso
O	-	8% en peso	38% en peso

Ejemplo 10 - Resistencia a la corrosión y a la abrasión de un artículo galvanizado que tiene un sustrato con alto contenido de zinc y bajo espesor de la primera capa de cobre.

5 Este es un ejemplo de referencia ya que el grosor de la primera capa de cobre es de 15 µm como máximo.

El envejecimiento útil para evaluar la resistencia a la abrasión y la corrosión está en línea con los siguientes parámetros:

- TURBULA® ajustada a 62 vueltas/min (movimiento tridimensional) y un recipiente con una capacidad de 2L;
- Abrasivo cerámico: 2,5 kg, proveedor * ROSLER RS06/06S (corte angular)

10 Este ejemplo describe una secuencia en zamac con un espesor de cobre inferior a 15 µm. La aleación de zamac está compuesta principalmente de zinc (alrededor del 70 - 80%). El zinc es soluble en la mayoría de los ácidos, una interacción con el sudor sintético destruiría directamente el material base. Este ejemplo de un producto galvanizado sin níquel comprende las siguientes capas depositadas electrolíticamente sobre un sustrato de aleación de zinc (zamac):

Capa de cobre:	≤ 15 µm (8 - 15 µm)
Capa de bronce blanco (capa de aleación Cu-Sn-Zn):	3 µm
Capa de bronce amarillo (capa de aleación Cu-Sn-Zn):	3 µm
Capa de oro:	0,5 micrómetros

15 Las propiedades de las capas de bronce blanco y amarillo depositadas se resumen en la Tabla 2.

Tabla 2

	Capa de bronce blanco	Capa de bronce amarillo
Color de la capa	Blanco	Amarillo
% Cu	46 - 49% en peso	75 - 85% en peso
% Sn	40 - 45% en peso	15 - 20% en peso
% Zn	10 - 15% en peso	2 - 7% en peso
Densidad de la aleación	8,3 g/cm ³	8,1 g/cm ³

El envejecimiento de los artículos galvanizados se realizó aplicando 3 minutos de TURBULA®. El artículo galvanizado se sometió al ensayo de resistencia al sudor sintético (realizado siguiendo la norma NFS 80772 con envejecimiento).

20 Se observó una mejora en comparación con la secuencia de recubrimiento del Ejemplo 9: en comparación con el ejemplo 9, no se produjo la reducción de cobre en toda la superficie, sino solo localmente.

El análisis con el microscopio óptico mostró que el cobre parece estar disuelto localmente y reducido sobre el acabado de oro, pero este fenómeno permanece localizado.

5 Un análisis con el microscopio electrónico permite la identificación de la composición química de la superficie antes y después del ensayo de resistencia al sudor sintético en un artículo sometido a envejecimiento antes de la interacción con el sudor. Este análisis se realizó con los artículos galvanizados. Se observó que la apertura de agujeros en el sustrato se produce como se observó en el Ejemplo 9, pero se observa un comportamiento diferente. De hecho, la corrosión solo se encuentra alrededor de los agujeros y no se extiende por toda la superficie de acabado dorado. Además, la disolución de cobre es limitada, lo que probablemente se deba a la sustitución de la capa intermedia de paladio. Como consecuencia, el tratamiento galvánico final es globalmente menos noble. La disolución de cobre puede 10 ocurrir entre el sustrato y la primera capa de cobre, pero se observó que la reducción de cobre se ralentiza en la superficie externa del artículo.

La Tabla 3 a continuación es un resumen de la composición química ubicada en la superficie del artículo galvanizado antes de la interacción con el sudor sintético, en áreas con cobre reducido y en áreas oxidadas.

Tabla 3

	Antes de la interacción con el sudor	Después de la interacción con el sudor	
		Áreas no alteradas (áreas reducidas de cobre)	Áreas alteradas (áreas oxidadas)
Au	95% en peso	88% en peso	0% en peso
Cu	3% en peso	5% en peso	5% en peso
Sn	-	-	2% en peso
Zn	2% en peso	2% en peso	55% en peso
O	-	5% en peso	38% en peso

15

Ejemplo 11 - Resistencia a la corrosión y a la abrasión de un artículo galvanizado que tiene un sustrato con alto contenido de zinc y elevado espesor de la primera capa de cobre.

Este es un ejemplo de acuerdo con la invención, ya que el grosor de la primera capa de cobre es superior a 15 µm.

20 El envejecimiento útil para evaluar la resistencia a la abrasión y la corrosión está en línea con los siguientes parámetros:

- TURBULA® ajustada a 62 vueltas/min (movimiento tridimensional) y un recipiente con una capacidad de 2L;
- Abrasivo cerámico: 2,5 kg, proveedor * ROSLER RS06/06S (corte angular)

25 Este ejemplo describe una secuencia sobre zamac con un espesor de cobre de más que 15 µm. La aleación de zamac está compuesta principalmente de zinc (alrededor del 70 - 80%). El zinc es soluble en la mayoría de los ácidos, una interacción con el sudor sintético destruiría directamente el material base. Este ejemplo de un producto galvanizado sin níquel comprende las siguientes capas depositadas electrolíticamente sobre un sustrato de aleación de zinc (zamac):

Capa de cobre:	> 15 µm (30 - 50 µm)
Capa de bronce blanco (capa de aleación Cu-Sn-Zn):	3 µm
Capa de bronce amarillo (capa de aleación Cu-Sn-Zn):	3 µm
Capa de oro:	0,5 micrómetros

Las propiedades de la capa de bronce blanco depositada y la capa de bronce amarillo se resumen en la Tabla 4.

Tabla 4

	Capa de bronce blanco	Capa de bronce amarillo
Color de la capa	Blanco	Amarillo
% Cu	46 - 49% en peso	75 - 85% en peso
% Sn	40 - 45% en peso	15 - 20% en peso
% Zn	10 - 15% en peso	2 - 7% en peso
Densidad de la aleación	8,3 g/cm ³	8,1 g/cm ³

El artículo galvanizado se sometió al ensayo de resistencia al sudor sintético (realizado siguiendo la norma NFS 80772 con envejecimiento).

- 5 De hecho, se descubrió que al combinar un espesor de capa de cobre de más que 15 µm con la secuencia que consiste en la combinación doble de bronce seguida por la capa final de metal precioso, se produjo un aumento en el rendimiento de la resistencia. Específicamente, se observó que el ensayo del sudor sintético abre los agujeros creados por el tratamiento con TURBULA®, pero no se producen consecuencias perjudiciales. De hecho, resultó que el cobre de la capa de cobre no es disuelto por el sudor sintético y el artículo galvanizado permanece sin cambios después de 10 24 horas en contacto con el sudor sintético. A pesar de los artículos que presentan alteración mecánica, no se observa oxidación química.

- 15 Además, el análisis químico de la superficie del artículo galvanizado confirma que no hay signos de corrosión. En primer lugar, solo se detectan los metales, es decir, no se ve oxígeno de la corrosión y la composición no cambia. En segundo lugar, las imágenes del microscopio electrónico (SEM) antes y después del ensayo de corrosión son idénticas y no muestran signos de corrosión en la superficie después de la interacción con el sudor sintético durante 24 horas.

La Tabla 5 a continuación es un resumen de la composición química ubicada en la superficie del artículo galvanizado antes de la interacción con el sudor sintético y después de la interacción con el sudor sintético.

Tabla 5

	Antes de la interacción con el sudor	Después de la interacción con el sudor	
		Áreas no alteradas (áreas reducidas de cobre)	Áreas alteradas (áreas oxidadas)
Au	96% en peso	95,6% en peso	n/o
Cu	2% en peso	2,6% en peso	
Sn	-	-	
Zn	2% en peso	1,2% en peso	
O	-	-	

n/o: no se observaron áreas alteradas

- 20 En la Tabla 6 a continuación, se dan las secuencias galvánicas aplicadas sobre la aleación de zinc como material base.

Tabla 6

	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11
Sustrato	Zamac	Zamac	Zamac
Primera capa de cobre	Cobre: 30-50 micrómetros	Cobre: 8 - 15 micrómetros	Cobre: 30-50 micrómetros
Segunda capa	Aleación de bronce blanco	Aleación de bronce blanco	Aleación de bronce blanco
	46 - 49% en peso de Cu	46 - 49% en peso de Cu	46 - 49% en peso de Cu

ES 2 805 102 T3

	40 - 45% en peso de Sn	40 - 45% en peso de Sn	40 - 45% en peso de Sn
	10 - 15% en peso de Zn	10 - 15% en peso de Zn	10 - 15% en peso de Zn
	2,5 micrómetros	2,5 micrómetros	2,5 micrómetros
Tercera capa	Aleación de paladio 0,5 micrómetros	Aleación de bronce amarillo	Aleación de bronce amarillo
		75 - 85% % en peso de Cu	75 - 85% % en peso de Cu
		15 - 20% en peso de Sn	15 - 20% en peso de Sn
		2 - 7% en peso de Zn	2 - 7% en peso de Zn
		2,5 micrómetros	2,5 micrómetros
Acabado	Oro 0,5 micrómetros	Oro 0,5 micrómetros	Oro 0,5 micrómetros

La Tabla 7 a continuación resume los datos obtenidos con respecto a los artículos galvanizados de los Ejemplos 9 a 11.

Tabla 7

	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11
Resistencia al sudor	Negativo	Negativo	Positivo
Aspecto global después de la interacción con el sudor	Superficie cubierta por reducción de cobre desde la primera capa	Apertura local de agujeros del sustrato que conducen a su oxidación	Apertura local de agujeros sin oxidación
Análisis EDS de la superficie global.	Se eleva el contenido de oxígeno	Se eleva el contenido de oxígeno	La concentración del elemento no cambia
Análisis EDS en defecto localizado	Principalmente zinc y oxígeno	Principalmente zinc y oxígeno	Sin defectos

REIVINDICACIONES

1. Producto galvanizado, que comprende:

a) un material base;

5 b) una primera capa que comprende o que consiste en cobre, en donde la primera capa está dispuesta sobre el material base;

c) una segunda capa que comprende o que consiste en una primera aleación de cobre, en donde la primera aleación de cobre comprende estaño y zinc;

d) una tercera capa que comprende o que consiste en una segunda aleación de cobre, en donde la segunda aleación de cobre comprende estaño y zinc; y

10 e) una cuarta capa que comprende o consiste en un metal precioso, en donde el metal precioso se selecciona del grupo que consiste en oro, plata, platino, rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio y aleaciones de los mismos;

en donde

i) la segunda capa está dispuesta sobre la primera capa, la tercera capa está dispuesta sobre la segunda capa y la cuarta capa está dispuesta sobre la tercera capa; o

15 ii) la tercera capa está dispuesta sobre la primera capa, la segunda capa está dispuesta sobre la tercera capa y la cuarta capa está dispuesta sobre la segunda capa;

y en donde la concentración de cobre en la primera aleación de cobre es diferente de la concentración de cobre en la segunda aleación de cobre,

20 caracterizado por que la cuarta capa es la capa metálica de acabado del producto galvanizado, y la primera capa tiene un espesor en el intervalo de > 15 a 60 μm .

2. Producto galvanizado según la reivindicación 1, caracterizado por que la concentración de cobre en la segunda aleación es mayor que la concentración de cobre en la primera aleación.

25 3. Producto galvanizado según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la concentración de cobre de la primera aleación de cobre difiere de la concentración de cobre de la segunda aleación de cobre en un valor absoluto de 1 a 99% en peso, preferiblemente de 5 a 80% en peso, más preferiblemente de 10 a 60% en peso, incluso más preferiblemente de 15 a 40% en peso, lo más preferiblemente de 20 a 30% en peso,

4. Producto galvanizado según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la concentración de cobre en

30 i) la primera aleación de cobre es $\leq 65\%$ en peso, preferiblemente de 30 a 64% en peso, más preferiblemente de 40 a 60% en peso, lo más preferiblemente de 45 a 55% en peso, en relación con el peso total de la aleación de cobre; y/o

ii) la segunda aleación de cobre es $\geq 66\%$ en peso, preferiblemente 66 a 90% en peso, más preferiblemente 70 a 87% en peso, lo más preferiblemente 75 a 85% en peso, en relación con el peso total de la aleación de cobre.

35 5. Producto galvanizado según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la concentración de zinc en

i) la primera aleación de cobre es $\geq 10\%$ en peso, preferiblemente de 11 a 35% en peso, más preferiblemente de 12 a 25% en peso, lo más preferiblemente de 15 a 20% en peso, en relación con el peso total de la aleación de cobre; y/o

40 ii) la segunda aleación de cobre puede ser $\leq 15\%$ en peso, preferiblemente de 2 a 10% en peso, más preferiblemente de 3 a 8% en peso, lo más preferiblemente de 4 a 7% en peso, en relación con el peso total de la aleación de cobre.

6. Producto galvanizado según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la concentración de estaño en

i) la primera aleación de cobre puede ser $\geq 26\%$ en peso, preferiblemente 26 a 35% en peso, en relación con el peso total de la aleación de cobre; y/o

45 ii) la segunda aleación de cobre puede ser $\leq 25\%$ en peso, preferiblemente de 1 a 25% en peso, más preferiblemente de 10 a 25% en peso, lo más preferiblemente de 15 a 25% en peso, en relación con el peso total de la aleación de cobre.

ES 2 805 102 T3

7. Producto galvanizado según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la primera aleación de cobre y/o la segunda aleación de cobre comprende Bi, Pb y/o Sb, preferiblemente Bi.
8. Producto galvanizado según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la cuarta capa está dispuesta en la segunda o tercera capa.
- 5 9. Producto galvanizado según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que entre la primera capa y la cuarta capa no hay ninguna capa que comprenda o consista en paladio, en donde el producto galvanizado preferiblemente no comprende paladio.
- 10 10. Producto galvanizado según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que entre la primera capa y la cuarta no hay ninguna capa que comprenda o consista en níquel, cobalto y/o cromo, en donde el producto galvanizado preferiblemente no comprende níquel, cobalto y/o cromo, lo más preferiblemente nada de níquel.
- 15 11. Producto galvanizado según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que sobre la cuarta capa está dispuesta una capa de protección orgánica, preferiblemente una capa que comprende o que consiste en una sustancia hidrófoba, más preferiblemente una monocapa de una sustancia hidrófoba, incluso más preferiblemente una monocapa de una sustancia hidrófoba que es un inhibidor de la corrosión, lo más preferiblemente una monocapa de grupos tiol, especialmente una monocapa de monómeros tipo alcanotioles o polímeros de alcanotioles.
- 20 12. Producto galvanizado según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el metal precioso se selecciona del grupo que consiste en oro, plata, paladio y aleaciones de los mismos, más preferiblemente oro, paladio y aleaciones de los mismos, lo más preferiblemente oro.
- 25 13. Producto galvanizado según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el material base comprende o consiste en bronce, latón, zamac, alpaca, aleación de cobre, aleación de estaño y/o acero, preferiblemente comprende o consiste en zamac.
14. Producto galvanizado según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el grosor de
- i) la primera capa es de 16 a 60 μm , preferiblemente de 20 a 55 μm , más preferiblemente de 25 a 50 μm , lo más preferiblemente de 30 a 45 μm ;
- ii) la segunda capa es de 1 a 10 μm , preferiblemente de 2 a 8 μm ;
- iii) la tercera capa es de 1 a 10 μm , preferiblemente de 2 a 4 μm ; y/o
- iv) la cuarta capa es de 0,1 a 5 μm , preferiblemente de 0,2 a 1 μm .
- 30 15. Método para producir un producto galvanizado según una de las reivindicaciones anteriores, que comprende las etapas de:
- a) galvanizar una capa que comprende o que consiste en la primera aleación de cobre sobre una capa de cobre dispuesta sobre un sustrato;
- b) galvanizar una capa que comprende o que consiste en la segunda aleación de cobre sobre la capa de la etapa a);
- c) galvanizar una capa que comprende o consiste en el metal precioso sobre la capa de la etapa b),
- 35 en donde la primera capa de aleación de cobre está chapada con una concentración de cobre diferente de la de la segunda capa de aleación de cobre.
16. Uso del producto galvanizado según una de las reivindicaciones 1 a 14, en la industria de la joyería, la industria de la moda, la industria del cuero, la industria relojera, la industria de las gafas, la industria de abalorios y/o la industria de las cerraduras.

Figura 1

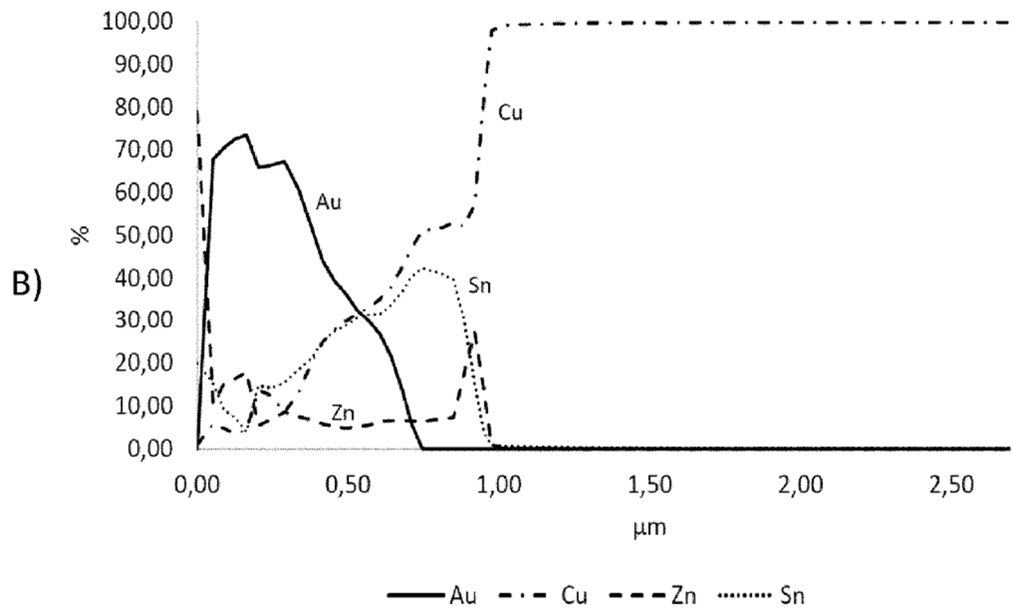
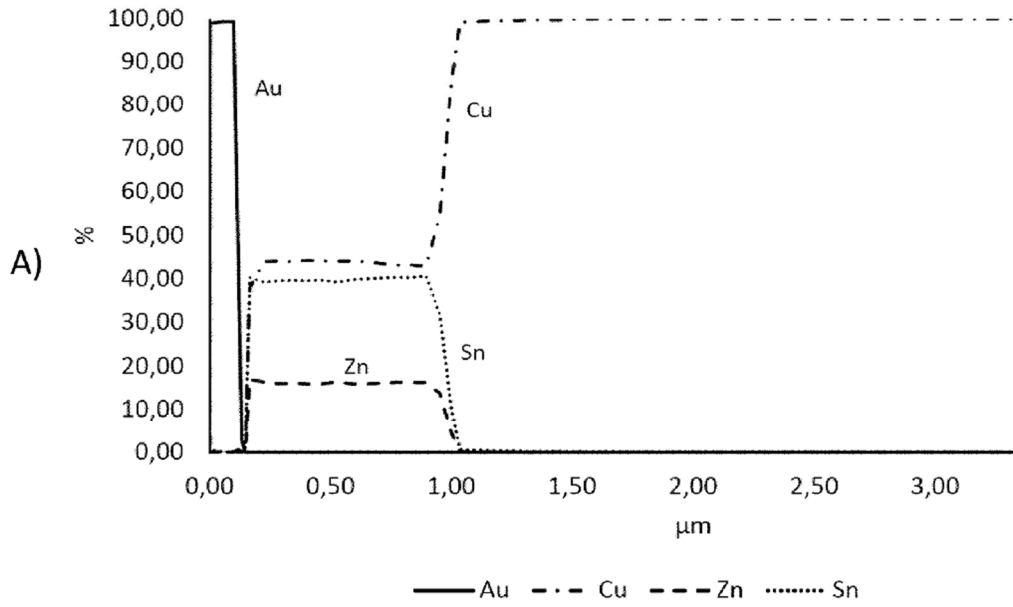


Figura 2

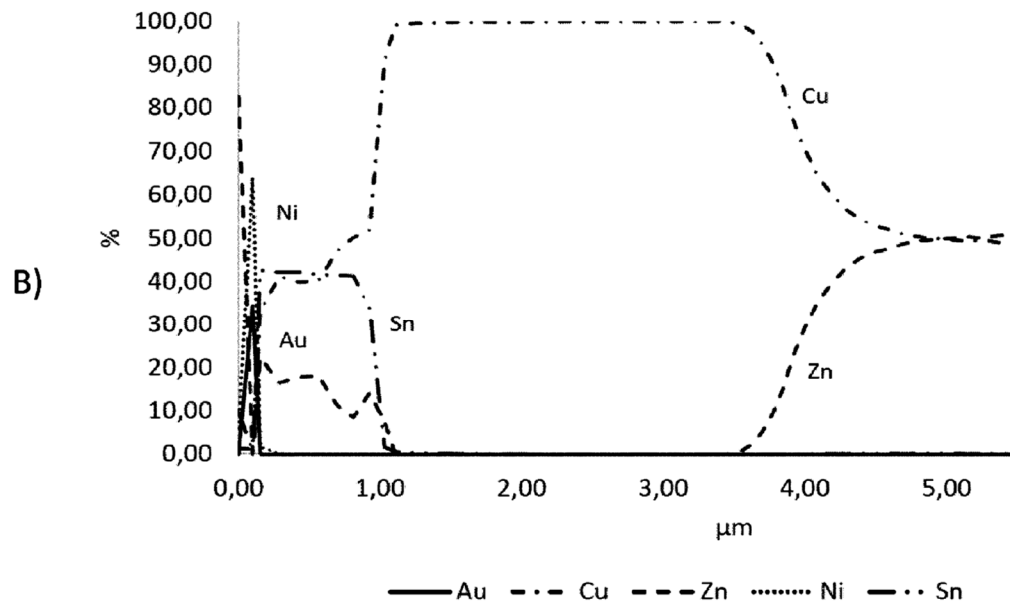
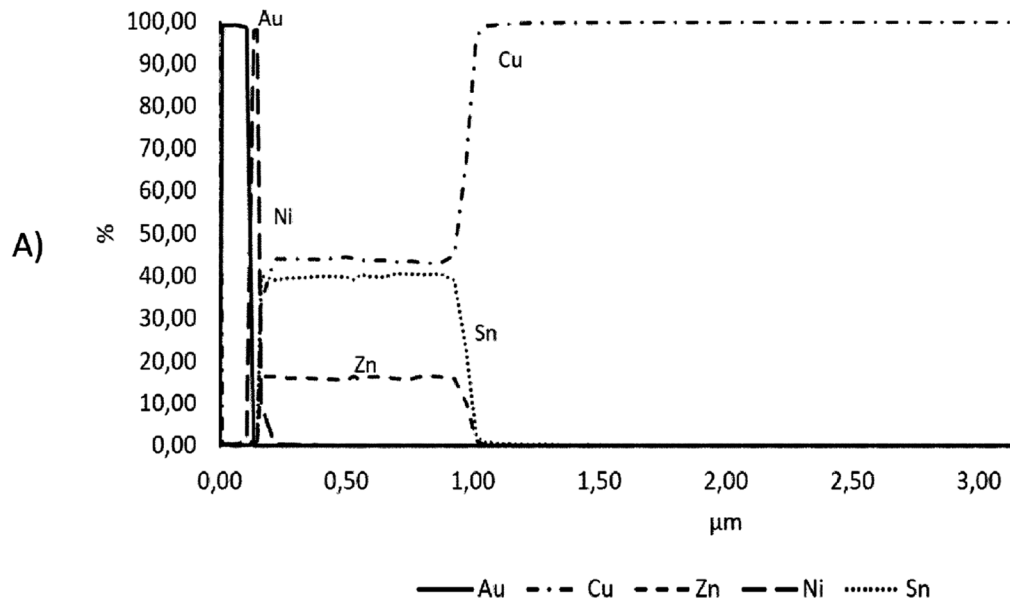


Figura 3

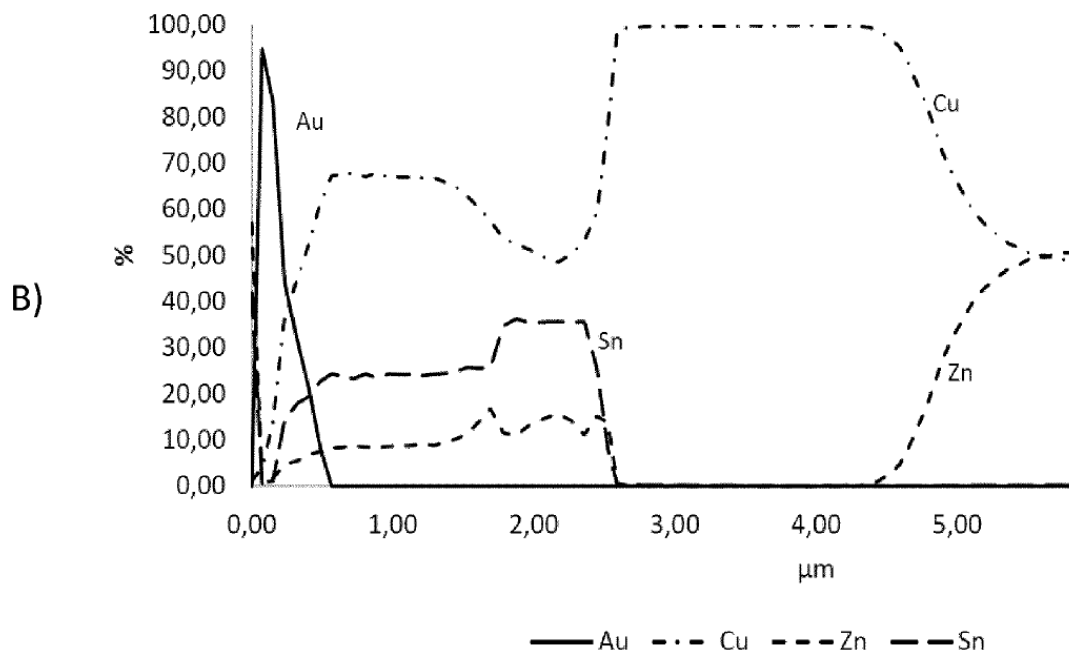
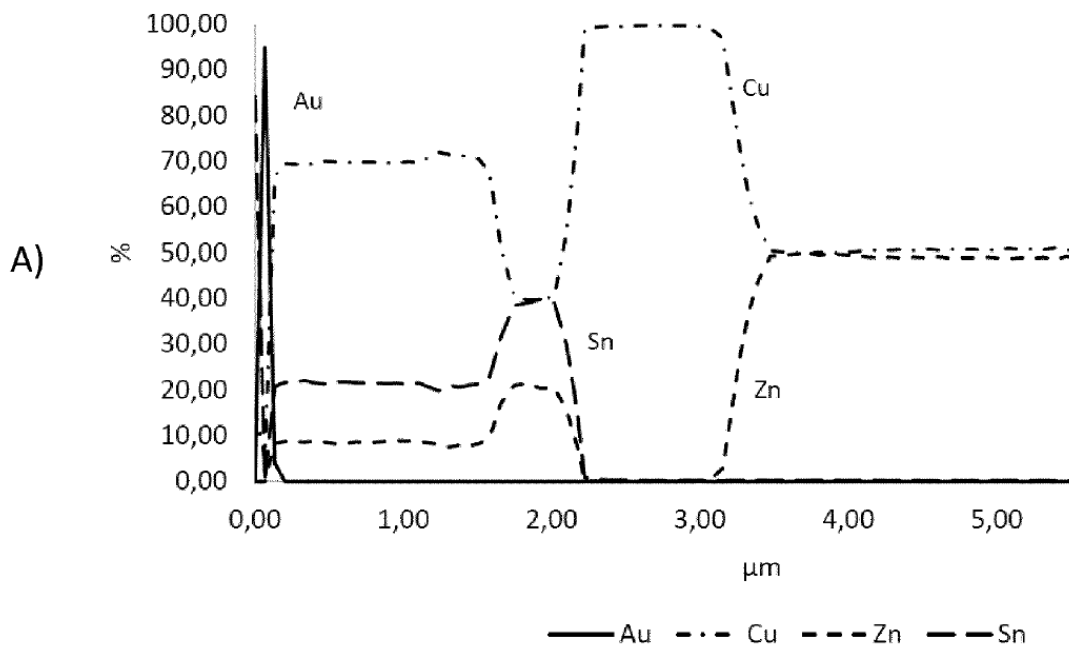


Figura 4

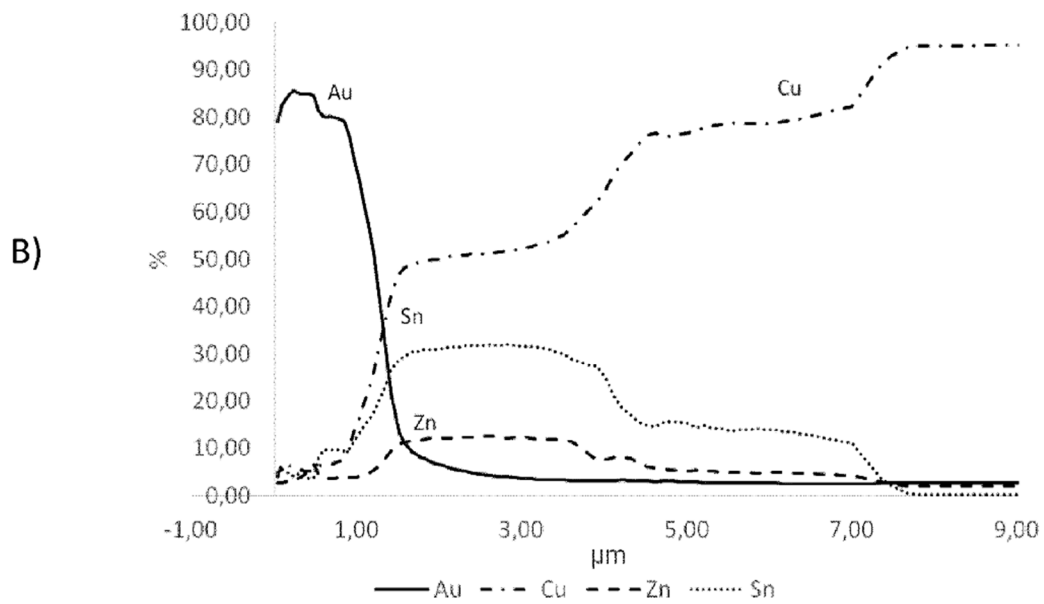
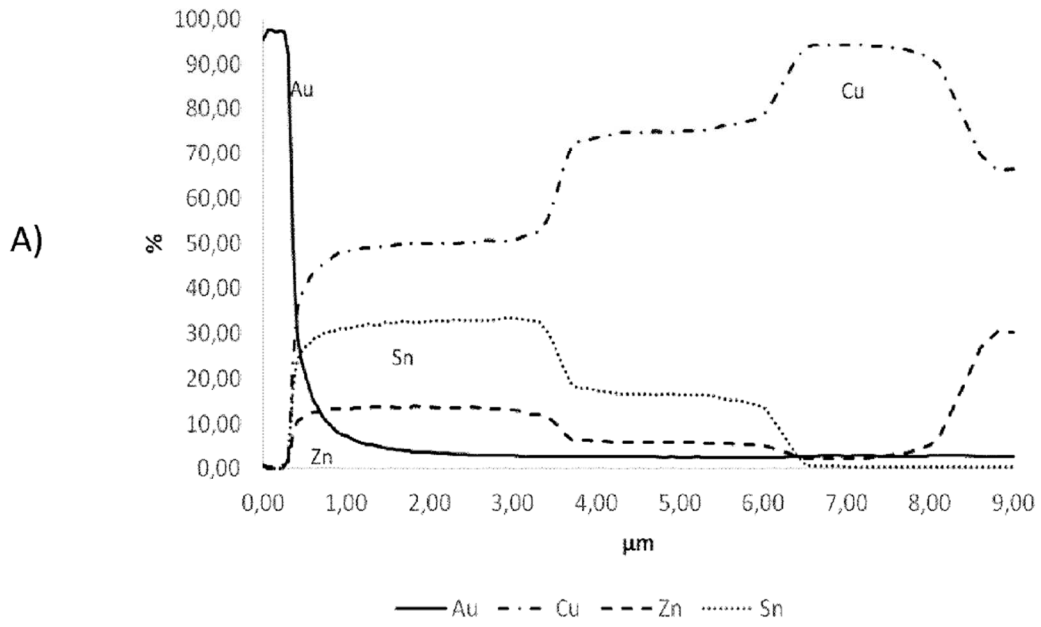


Figura 5

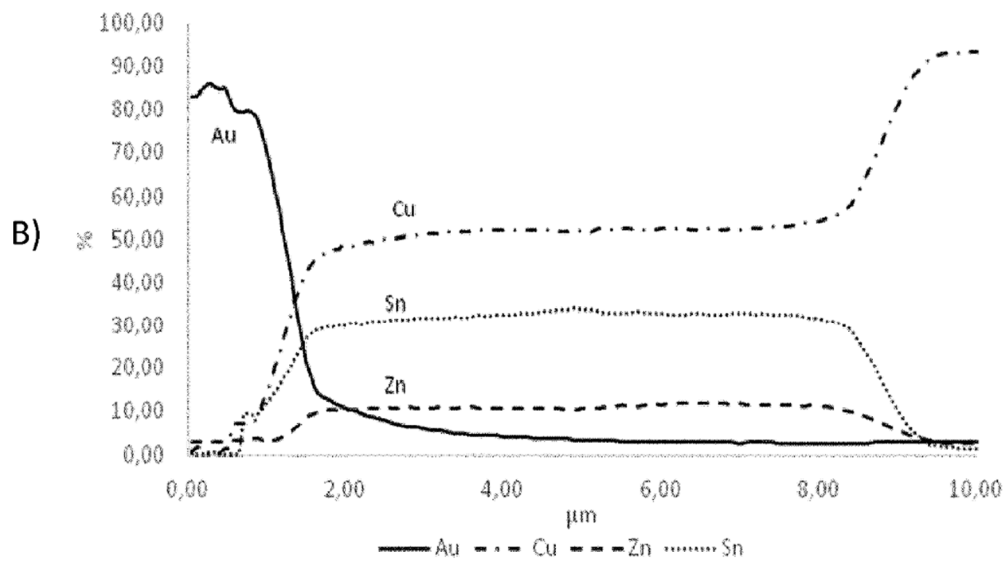
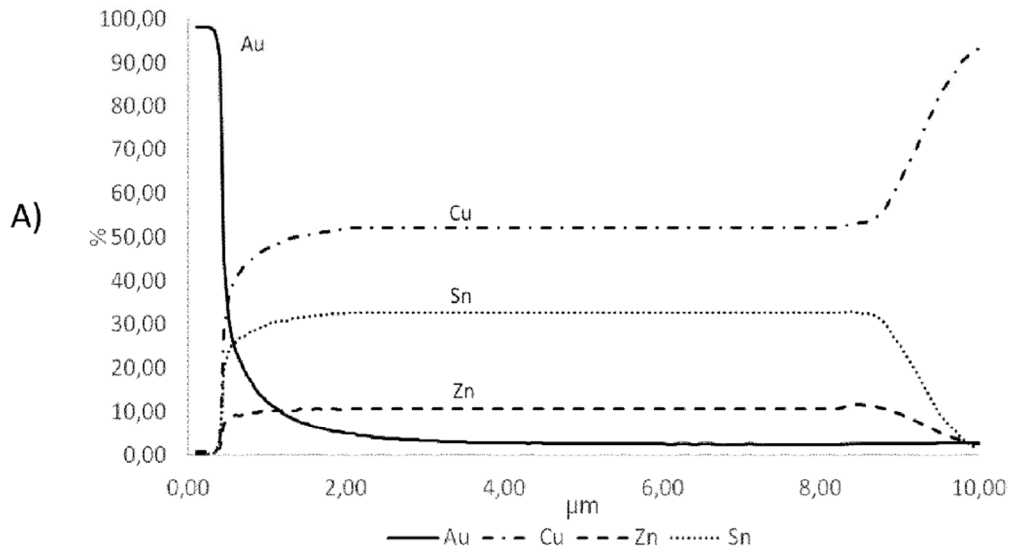


Figura 6

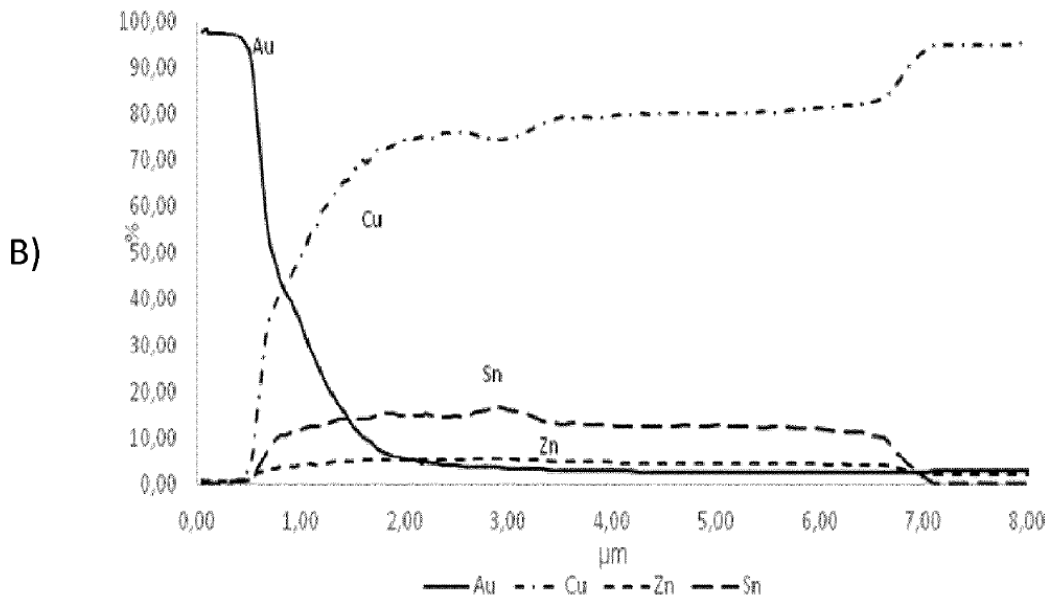
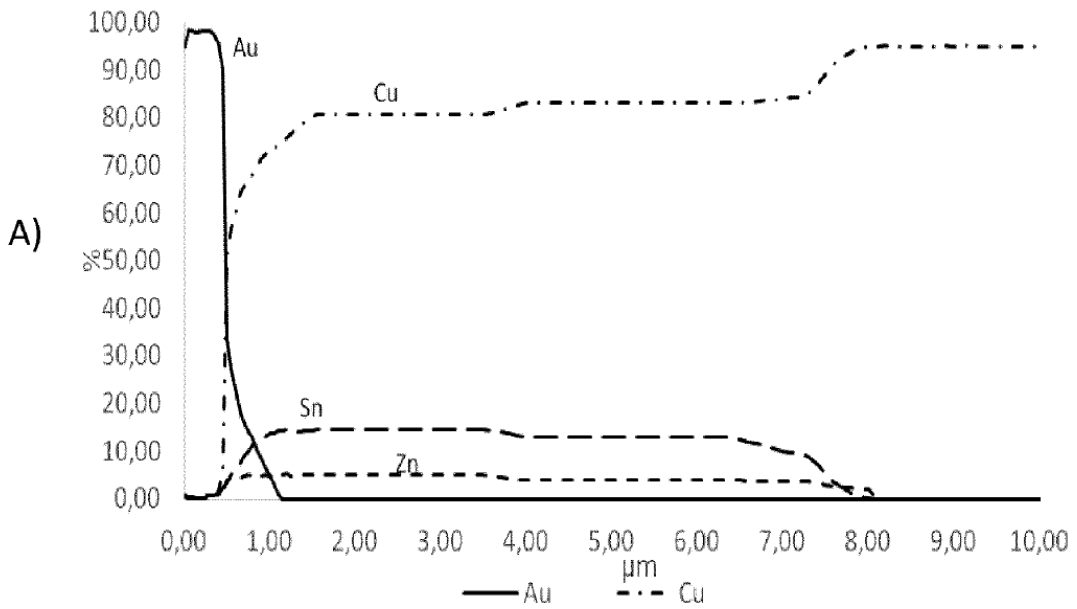


Figura 7

