(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 544 495**

(21) Número de solicitud: 201590044

(51) Int. CI.:

C25D 3/02 (2006.01)
C25D 5/50 (2006.01)
B32B 15/01 (2006.01)
A44C 21/00 (2006.01)

(12) PATENTE DE INVENCIÓN B1

(22) Fecha de presentación:

08.11.2012

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

31.08.2015

(88) Fecha de publicación diferida del informe sobre el estado de la técnica:
08.10.2015

Fecha de la concesión:

16.06.2016

(45) Fecha de publicación de la concesión:

23.06.2016

(73) Titular/es:

MONNAIE ROYALE CANADIENNE / ROYAL CANADIAN MINT (100.0%)
320, PROM. SUSSEX DRIVE
OTTAWA, ONTARIO K1A 0G8 CA

(72) Inventor/es:

JIANG, Taixiang ;
BUSHIGAMPALA, Sridhar y
LI, Xianyao

(74) Agente/Representante:

DURÁN MOYA, Luis Alfonso

(54) Título: **TECNICAS MEJORADAS PARA LA PRODUCCION DE BRONCE DORADO POR INTERDIFUSION DE ESTAÑO Y COBRE EN CONDICIONES CONTROLADAS**

(57) Resumen:

Técnicas mejoradas para la producción de bronce dorado por interdifusión de estaño y cobre en condiciones controladas.

Artículo con aspecto de bronce dorado, sustrato de múltiples capas, procedimientos relacionados y utilizaciones de los mismos. Los procedimientos incluyen el recocido de un sustrato de múltiples capas a una temperatura de recocido durante un tiempo de permanencia. El sustrato de múltiples capas comprende un núcleo, contiguo a una capa de cobre y una subsiguiente capa de estaño. La temperatura de recocido y el tiempo de permanencia son controlados uno con respecto al otro para permitir la difusión de la capa de estaño dentro de la capa de cobre. El grosor de la capa de estaño está de acuerdo con el grosor de la capa de cobre, de tal manera que la capa de bronce externa interdifundida tiene un contenido de estaño entre 8% en peso y 15,8% en peso.

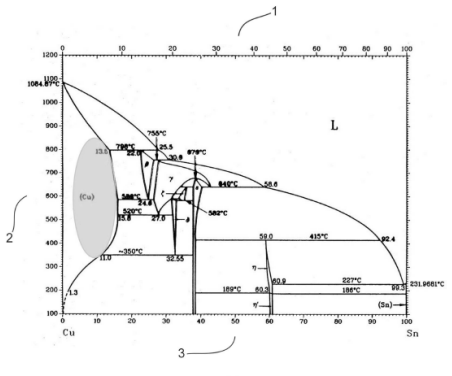

FIG. 2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

ES 2 544 495 B1

DESCRIPCIÓN

Técnicas mejoradas para la producción de bronce dorado por interdifusión de estaño y cobre en condiciones controladas

SECTOR TÉCNICO

El sector técnico de la invención se refiere de manera general a la producción de bronce, tal como bronce que tiene un aspecto dorado. Más particularmente, el sector técnico se refiere a la producción de una capa de aleación de bronce dorado aplicada sobre substratos.

ANTECEDENTES TÉCNICOS

El bronce se define habitualmente como aleación de cobre y estaño. No obstante, se pueden utilizar otros metales definiendo diferentes variantes de aleaciones de bronce, tales como bronce comercial (cobre, cinc), bronce de arquitectura (cobre, cinc, plomo) o bronce al aluminio (cobre, aluminio, níquel). El color del bronce depende de la composición de los diferentes materiales utilizados en la fabricación de la aleación. Por ejemplo, una aleación de bronce rica en cobre, puede tener un aspecto rojizo, mientras que una aleación de bronce rica en estaño puede tener un aspecto blanco plateado. El aspecto dorado del bronce es el resultado de una cierta composición metálica.

El bronce puede ser obtenido en forma de aleación sólida por pirometalurgia o como material dotado de recubrimiento. Como material dotado de recubrimiento, se obtiene tradicionalmente el bronce fabricado a base de cobre y estaño utilizando baños de recubrimiento de cianuro. El bronce puede ser depositado directamente como aleación si se utilizan productos químicos de cianuros. El producto se forma, por lo tanto, por co-depósito de cobre y estaño al tener lugar el recubrimiento. Más particularmente, se utilizan soluciones de recubrimiento de cianuro durante el recubrimiento electrolítico de piezas en bruto para la fabricación de monedas, para obtener una capa de aleación de bronce dorado. Por ejemplo, la patente U.S.A. No. 4.579.761 (Ruscoe y otros) describe un procedimiento para la fabricación de monedas, medallones y fichas y productos similares con un color dorado. El producto recibe un recubrimiento electrolítico en un baño de recubrimiento alcalino de cianuro de cobre-estaño siendo introducido a continuación en un horno de estabilización a una temperatura constante. Después de un tratamiento de limpieza adicional, Ruscoe y otros describen la obtención de un producto dotado de un recubrimiento de bronce con un

color dorado brillante.

La casi totalidad de procedimientos de recubrimiento de bronce que se disponen comercialmente utilizan soluciones de recubrimiento basadas en cianuros para obtener un acabado metálico de un color parecido al oro, dado que dichos procedimientos son relativamente simples y bien conocidos. No obstante, las soluciones de recubrimiento basadas en cianuros son tóxicas y esta toxicidad puede durar largo tiempo y puede presentar riesgos a la salud y a la seguridad de humanos, animales y peces más debajo de la fuente de vertidos y fugas no deseados. La eliminación de los desperdicios puede ser costosa y difícil dado que los productos químicos utilizados para la destrucción de cianuros pueden ser también tóxicos.

Se puede obtener bronce sin cianuro mediante procesos de recubrimiento que utilizan ciertas formulaciones comerciales, pero los resultados son habitualmente poco satisfactorios porque los productos dotados de recubrimiento tienden a proporcionar un color rojizo que se parece mucho al cobre, en vez del color dorado que se desea frecuentemente en la producción de un acabado de bronce. Las soluciones de recubrimiento sin cianuro tienden a ser inestables, costosas y difíciles de controlar para obtener resultados y color estables. Por lo tanto, el recubrimiento de bronces sin cianuro es poco aceptado constituyendo una técnica utilizada raramente, particularmente cuando el recubrimiento se lleva a cabo para grandes cantidades de productos industriales, tales como, piezas en bruto para monedas.

Además, a efectos de reducir los costes de acuñación, los metales puros tales como níquel, cobre o aluminio y aleaciones sólidas, tales como cuproníquel, latón de cartuchos o bronce al aluminio están siendo sustituidos gradualmente por monedas realizadas en un material menos costoso, tal como acero para el núcleo, dotado de un recubrimiento de níquel, cobre y bronce en una capa única, capa doble o capa triple, como capas externas que recubren el núcleo de acero. El acero para el núcleo es sustituido en algunos casos por cinc o cobre, o una aleación de bajo coste, tal como latón de cartuchos como variaciones del procedimiento. Las patentes U.S.A. No. 5.151.167 y No. 5.139.886 describen monedas dotadas de recubrimiento de níquel, cobre y a continuación níquel, así como un procedimiento para la fabricación de dichas monedas con utilización de soluciones de recubrimiento sin cianuro. Dichas patentes, dan a conocer que las monedas resultantes tienen una superficie regular exenta de caracteres superficiales, lo cual es habitualmente un problema asociado con el recubrimiento electrolítico de metales sucesivos seguido de una difusión por recocido. La utilización de una solución de recubrimiento sin cianuro ha sido descrita como factible en el

recubrimiento sucesivo de níquel, cobre y níquel. También se fabrica latón por un recubrimiento de cobre seguido de recubrimiento de cinc encima del cobre con soluciones de recubrimiento sin cianuro. El depósito sucesivo de cobre y cinc es seguido de la difusión de cinc en el cobre con elevada aportación de calor y elevada temperatura para obtener una aleación de latón. Este tipo de producción de aleaciones de latón sin cianuro se lleva a cabo comercialmente en la fabrica de moneda de Canadá ("Royal Canadian Mint."). No obstante, a diferencia del cinc en la difusión en el latón, el estaño no se difunde fácilmente en la matriz de cobre a causa del reducido punto de fusión del estaño. Por esta razón, la producción de bronce dorado con la combinación de cobre y estaño tiene varias distintas dificultades en comparación con la producción, a partir de cobre y cinc.

Un procedimiento general para el recubrimiento de diferentes aleaciones sin utilización de soluciones de cianuro se describe en la solicitud de Patente US publicada con el nº 2006/0286400 (McDaniel y otros). McDaniel y otros describen un procedimiento que incluye las etapas de aplicación electrolítica de una capa de un primer metal sobre un sustrato, aplicación electrolítica de una segunda capa de un segundo metal sobre la primera capa electrodepositada y calentando la combinación del sustrato para producir un acabado de aleación que incluye una aleación de bronce.

Se dan a conocer múltiples procedimientos de recubrimiento electrolítico para producir bronce dorado sin utilización de soluciones de cianuro en la solicitud de patente internacional publicada con el No. WO2012/075572 (Nguyen y otros). Nguyen y otros dan a conocer un procedimiento de recubrimiento múltiple que incluye el recubrimiento de un sustrato con, como mínimo, una capa de cobre y una capa de estaño dotada de una cierta proporción de grosor relativo y estabilizando el sustrato dotado de recubrimiento a una temperatura gradualmente creciente para producir una capa de bronce externa interdifundida que tiene un aspecto dorado.

No obstante, sigue existiendo la necesidad de técnicas que proporcionen una producción mejorada en artículos que tengan un acabado de bronce dorado.

CARACTERÍSTICAS DE LA INVENCIÓN

La presente invención obedece a la necesidad que se ha mencionado de conseguir técnicas para una producción mejorada de bronce dorado. Eso debe comprender que el bronce dorado incluye cualquier bronce que tenga un color amarillo dorado parecido al oro, en otras

palabras un tono dorado o aspecto de oro.

En algunos aspectos, las técnicas que se describen comprenden un procedimiento para mejorar la disponibilidad de estaño para interdifusión con cobre para formar bronce dorado. El procedimiento de recubrimiento electrolítico múltiple perfeccionado, facilita la producción de bronce dorado por la difusión de estaño en cobre en condiciones controladas.

Se ha descubierto que en la fabricación de bronce dorado por recocido de un sustrato dotado de un recubrimiento de una capa de cobre y capas de estaño, la presencia de una capa de níquel entre el núcleo del sustrato y la capa de cobre puede conducir, en ciertas condiciones operativas, a que se consuma el estaño por formación de compuestos intermetálicos. Debido a la presencia de níquel, se forman fases dendríticas intermetálicas ternarias, que comprende níquel, estaño y cobre, en una zona próxima a la interfaz de las capas de níquel y cobre y extendiéndose hacia adentro de la capa rica en cobre. Este fenómeno reduce la disponibilidad de estaño en la capa externa para formar bronce dorado por inter-difusión con el cobre. Además, dicho consumo de estaño puede conducir a dificultades en la producción de una capa externa de bronce dorado deseable cuando el grosor de la capa de cobre es reducida, lo que puede ser deseable para reducir el coste de las capas de recubrimiento gruesas de cobre que se pueden prever para conseguir ciertas características en los sustratos para la producción de propiedades tales como la Señal Electromagnética (EMS). Ciertas temperaturas de recocido y tiempos de permanencia pueden favorecer también en el consumo de estaño por el níquel. Un exceso de consumo de estaño reduce su disponibilidad para inter-difusión con el cobre y en caso de cantidades insuficientes de estaño, ello puede conducir a un bronce con un color rojizo no deseado en la zona externa. El aumento del grosor de la capa de estaño externa, puede aumentar el estaño disponible para inter-difusión con el cobre, pero las cantidades excesivas de estaño y/o ciertas condiciones operativas pueden conducir a pudelados no deseados de estaño sobre la superficie del bronce.

En un aspecto, se prevé un procedimiento para la fabricación de un artículo que tiene aspecto de bronce dorado. El procedimiento comprende el recocido de un sustrato de múltiples capas comprendiendo:

un núcleo que tiene un área de contacto externa;

una capa de cobre aplicada como recubrimiento sobre el área externa de contacto del

núcleo y que tiene un grosor de capa de cobre; y

una capa de estaño aplicada como recubrimiento sobre la capa de cobre;

en el que el área de contacto del núcleo tiene un contenido de níquel suficientemente bajo para reducir o prevenir la formación de compuestos intermetálicos comprendiendo estaño y níquel próximos al área de contacto externa durante el recocido;

en el que el recocido es llevado a cabo a una temperatura de recocido durante un tiempo de permanencia de recocido, siendo controlados, la temperatura de recocido y el tiempo de permanencia del recocido en correspondencia entre sí para permitir la difusión de la capa de estaño en la capa de cobre y producir un sustrato recocido que comprende una capa de bronce externa inter-difundida que tiene aspecto dorado; y

en el que la capa de estaño es aplicada como recubrimiento en forma de un grosor de capa de estaño de acuerdo con el grosor de la capa de cobre, de manera que la capa de cobre externa inter-difundida tiene un contenido de estaño comprendido aproximadamente entre 8% en peso y 15,8% en peso.

En un aspecto opcional del procedimiento, el grosor de la capa de estaño puede ser tal que la capa de bronce externa interdifundida tiene un contenido de estaño comprendido aproximadamente entre 10% en peso y 15% en peso.

En un aspecto opcional del procedimiento, el procedimiento puede incluir el control de la temperatura de recocido, de acuerdo con niveles de temperatura para permitir que el sustrato de múltiples capas permanezca a cada nivel de temperatura durante un periodo del tiempo de permanencia en recocido. El procedimiento puede incluir también el control de la temperatura de recocido para permitir que el sustrato de múltiples capas permanezca a un nivel de temperatura constante durante el tiempo de permanencia en el recocido.

En un aspecto opcional del procedimiento, la temperatura de recocido se puede encontrar aproximadamente entre 425ºC y 815ºC.

En un aspecto opcional del procedimiento, el recubrimiento puede incluir el paso del sustrato de múltiples capas a través de una serie de zonas de calentamiento que funcionan a la temperatura de recocido controlada para calentar el sustrato de múltiples capas a la

correspondiente temperatura de recocido. El recocido puede ser llevado a cabo en un aparato de recocido que comprende, la pluralidad de zonas de calentamiento. De manera opcional, el recocido puede ser llevado a cabo en un horno de recocido de retorta rotativa o un horno de cinta transportadora.

En un aspecto opcional del procedimiento, el tiempo de permanencia de recocido se puede encontrar entre unos 10 minutos y unos 90 minutos. Opcionalmente el tiempo de permanencia en recocido puede encontrarse aproximadamente entre unos 20 minutos y unos 30 minutos.

En un aspecto opcional del procedimiento, el recocido puede ser llevado a cabo bajo una atmósfera de recocido, que tiene una composición de recocido controlada. Opcionalmente, la composición de recocido puede comprende, como mínimo, un componente para producir una atmósfera reductora.

En un aspecto opcional del procedimiento, éste puede incluir además, el recubrimiento del núcleo con la capa de cobre para producir un sustrato con recubrimiento de cobre y recubrir el sustrato con recubrimiento de cobre con la capa de estaño para producir el sustrato de múltiples capas.

En un aspecto opcional del procedimiento, éste puede comprender además, el ataque químico sobre la capa de cobre con una solución ácida para producir una superficie de capa de cobre atacada químicamente antes de aplicar el recubrimiento de la capa de estaño, de manera que la adherencia de la capa de estaño se mejora sobre la superficie de la capa de cobre atacada químicamente.

Según un aspecto opcional del procedimiento, el recubrimiento de la capa de cobre se puede llevar a cabo por recubrimiento electrolítico con una solución de recubrimiento electrolítico de cobre no ácida y en la que el recubrimiento de la capa de estaño es llevado a cabo por recubrimiento electrolítico con una solución de recubrimiento electrolítico de estaño que comprende una solución ácida, de cianuro, sin cianuro, neutra, ligeramente básica o cualquier combinación de las mismas. Opcionalmente, la solución de recubrimiento electrolítico de cobre no ácida puede ser una solución sin cianuro y alcalina.

En un aspecto opcional del procedimiento, el grosor de la capa de cobre puede encontrarse aproximadamente entre 5 μm y 45 μm.

En un aspecto opcional del procedimiento, el grosor de la capa de estaño se puede encontrar entre aproximadamente 1 μm y 7 μm.

En un aspecto opcional del procedimiento, la capa de bronce externa interdifundida puede tener un grosor que se encuentra aproximadamente entre 6 μm y 35 μm.

En un aspecto opcional del procedimiento, la capa de cobre puede comprender una primera capa de cobre aplicada por recubrimiento que tiene un primer grosor de capa de cobre y una segunda capa de cobre aplicada por recubrimiento contigua a la primera capa de cobre y que tiene un segundo grosor de capa de cobre, y en el que el grosor de la capa de cobre es la suma del primer y segundo grosores de capa de cobre. Opcionalmente, el grosor de la primera capa de cobre puede encontrarse aproximadamente entre 3 μm y 10 μm, y el grosor de la segunda capa de cobre puede encontrarse aproximadamente entre 10 μm y 35 μm.

En un aspecto opcional del procedimiento, el sustrato de múltiples capas puede incluir además una capa metálica superior contigua a la capa de estaño, comprendiendo la capa metálica superior cobre y/o cinc y teniendo un grosor de capa superior. Opcionalmente, el grosor de capa superior puede ser suficiente para permitir la difusión de la capa de estaño con la capa metálica superior para producir la capa de bronce externa interdifundida y para reducir o prevenir la formación de pudelados de estaño en la superficie exterior durante el recocido. Opcionalmente, el grosor de capa superior se puede encontrar aproximadamente entre 0,1 μm y 4 μm.

En un aspecto opcional del procedimiento, el sustrato de múltiples capas puede consistir en una pieza en bruto para acuñación de monedas.

En un aspecto opcional del procedimiento, el núcleo puede estar compuesto por acero, aluminio, latón, cobre, aleaciones de los mismos o una combinación de los mismos.

En un aspecto opcional del procedimiento, el área de contacto externa del núcleo puede no incluir níquel.

En un aspecto adicional del procedimiento, él área de contacto externa puede no incluir metal o compuesto metálico capaz de formar fases dendríticas intermetálicas en combinación con el estaño. Opcionalmente, el área de contacto externa puede comprender

una cantidad suficientemente baja de cromo o carecer del mismo para evitar la formación de fases intermetálicas que comprenden cromo y estaño.

En un aspecto opcional del procedimiento, éste puede incluir además el enfriamiento rápido del sustrato recocido para interrumpir rápidamente la interdifusión metálica para producir un sustrato templado.

En un aspecto opcional del procedimiento, éste puede comprender además el bruñido de la capa de bronce externa interdifundida del sustrato templado para eliminar cualesquiera compuestos superficiales no deseados y producir un sustrato bruñido con un aspecto dorado.

En un aspecto opcional del procedimiento, éste puede comprender además la limpieza y secado del sustrato bruñido para mostrar o incrementar el aspecto dorado del bronce.

En otro aspecto, se consigue un artículo con aspecto de bronce dorado incluyendo:

un núcleo que tiene un área de contacto externa;

una zona contigua rosa con el área de contacto externa del núcleo y comprendiendo cobre y estaño inducidos por recocido e interdifundidos, teniendo la zona rosa un contenido de estaño por debajo de aproximadamente 8% en peso y teniendo un contenido suficientemente bajo de níquel para carecer sustancialmente de fases intermetálicas comprendiendo níquel y estaño; y

una zona de bronce dorado contigua a la zona rosa y comprendiendo cobre y estaño inducidos por recocido e interdifundidos, de manera que el estaño está completamente interdifundido con el cobre y se encuentra presente con una concentración de estaño comprendida aproximadamente entre 8% en peso y 15,8% en peso, teniendo la zona de bronce dorado externa una superficie externa con aspecto de bronce dorado libre de pudelados de estaño.

En un aspecto opcional del artículo, la superficie externa de la zona de bronce dorado puede ser bruñida quedando libre de compuestos superficiales no deseados.

En un aspecto opcional del artículo, la zona de bronce dorado y la zona rosa se pueden

producir por el recocido de dos capas de recubrimiento contiguas de (i) cobre y (ii) estaño que tienen una proporción de espesor de estaño-cobre suficiente para producir la zona de bronce dorado con una concentración de estaño comprendida aproximadamente entre 8% en peso y 15,8% en peso.

En un aspecto adicional del artículo, la zona de bronce dorado y la zona rosa pueden ser producidas por el recocido de una primera capa de cobre, una capa intermedia de estaño y una capa superior de cobre y/o cinc que tienen respectivos espesores suficientes para producir la zona de bronce dorado con una concentración de estaño comprendida aproximadamente entre 8% en peso y 15,8% en peso.

En un aspecto opcional del artículo, la capa superior de cobre y/o cinc puede tener un grosor comprendido aproximadamente entre 0,1 μm y 0,8 μm.

En un aspecto opcional del artículo, éste puede tener un contenido de estaño que varía desde la interfaz entre el núcleo y la zona rosa a la superficie externa de la zona de bronce dorado. Opcionalmente, el contendido variable de estaño puede aumentar desde la interfaz entre el núcleo y la zona rosa a la superficie externa de la zona de bronce dorado. También de modo opcional, el contenido variable de estaño puede aumentar desde la interfaz entre el núcleo y la zona rosa a un área intermedia de la zona de bronce dorado y disminuyendo desde el área intermedia de la zona dorada a la superficie externa de la zona de bronce dorado.

En un aspecto opcional del artículo, el núcleo puede comprender acero, aluminio, latón, cobre, aleaciones de los mismos o una combinación de los mismos.

En un aspecto opcional del artículo, la zona de bronce dorado puede comprender además cinc interdifundido con el cobre y el estaño.

En un aspecto opcional del artículo, éste puede tener la forma de una moneda, un disco, un objeto plano, o formas análogas.

En otro aspecto, se prevé un sustrato de múltiples capas a utilizar en la producción de un artículo con aspecto de bronce dorado. El sustrato de múltiples capas comprende

un núcleo que tiene un área de contacto externa;

una capa de cobre aplicada como recubrimiento sobre el área externa de contacto del núcleo y que tiene un grosor de capa de cobre; y

una capa de estaño aplicada como recubrimiento sobre la capa de cobre;

en el que el área de contacto externa del núcleo tiene un contenido suficientemente bajo de níquel para reducir o impedir la formación de compuestos intermetálicos que comprendan estaño y níquel en las proximidades del área de contacto externa durante un tratamiento de recocido; y

en el que la capa de estaño tiene un grosor de capa de estaño de acuerdo con el grosor de la capa de cobre de manera que la capa de estaño y la capa de cobre se interdifunden en el tratamiento de recocido formando una capa de cobre con un contenido de estaño comprendido aproximadamente entre 8% y 15,8% en peso.

En un aspecto opcional del sustrato, éste puede comprender además una capa metálica superior que incluye cobre y/o cinc aplicados como recubrimiento sobre la capa de estaño.

En otro aspecto, se prevé la utilización del procedimiento tal como se ha definido anteriormente para la producción de piezas en bruto para acuñación de monedas.

En otro aspecto, se prevé la utilización del artículo con aspecto de bronce dorado tal como se ha definido anteriormente como piezas para acuñación de monedas.

En otro aspecto, se prevé la utilización de un sustrato de múltiples capas tal como se ha definido anteriormente para producir un artículo con aspecto de bronce dorado por recocido.

En otro aspecto, se prevé un procedimiento para la producción de un artículo que tiene un aspecto de bronce dorado. El procedimiento incluye el recocido de un sustrato de múltiples capas incluyendo:

un núcleo que tiene un área de contacto externa;

una capa de cobre aplicada como recubrimiento sobre el área de contacto externa del núcleo y que tiene un grosor de capa de cobre;

una capa de estaño aplicada como recubrimiento sobre la capa de cobre y que tiene un grosor de capa de estaño; y

una capa metálica superior aplicada como recubrimiento sobre la capa de estaño, comprendiendo la capa metálica superior cobre y/o cinc y teniendo un grosor de capa superior;

en el que el recocido es llevado a cabo a temperaturas de recocido crecientes durante un tiempo de permanencia en el recocido, siendo controladas la temperaturas de recocido y el tiempo de permanencia en el recocido una con respecto a otra para permitir la difusión de la capa de estaño dentro de la capa de cobre y producir un sustrato recocido que comprende un capa de bronce externa interdifundida con aspecto dorado; y

en el que el grosor de capa de estaño y el grosor de capa superior son suficientes para permitir la difusión de la capa de estaño con la capa de cobre y la capa metálica superior para producir la capa de bronce externa interdifundida que tiene una concentración de estaño comprendida aproximadamente desde 8% en peso a 15,8% en peso, y para reducir o impedir la formación de pudelados de estaño durante el recocido.

Según otro aspecto, se prevé un procedimiento para la producción de un artículo que tiene un aspecto de bronce rojo. El procedimiento incluye el recocido de un sustrato de múltiples capas que incluye:

un núcleo que tiene un área de contacto externa;

una capa de cobre aplicada como recubrimiento sobre el área de contacto externa del núcleo y que tiene un grosor de capa de cobre; y

una capa de estaño aplicada como recubrimiento sobre la capa de cobre;

en el que el área de contacto del núcleo tiene un contenido suficientemente bajo de níquel para reducir o impedir la formación de un compuesto intermetálico que comprende estaño y níquel en las proximidades del área de contacto externa durante el recocido;

en el que el recocido es llevado a cabo a la temperatura de recocido para un determinado

tiempo de permanencia en el recocido, efectuándose el control de la temperatura de recocido y del tiempo de permanencia en recocido en correspondencia uno con otro para permitir la difusión de la capa de estaño dentro de la capa de cobre y producir un sustrato recocido que comprende una capa de bronce externa interdifundida que tiene aspecto dorado; y

en el que la capa de estaño es aplicada como recubrimiento con un grosor de capa de estaño de acuerdo con el grosor de la capa de cobre de manera que la capa de bronce externa interdifundida tiene un contenido de estaño por debajo de aproximadamente 8% en peso.

En otro aspecto, se prevé un artículo de bronce producido de acuerdo con los procedimientos anteriormente descritos.

Se debe observar que cualesquiera etapas o características de los procedimientos descritos anteriormente se pueden combinar y/o adaptar a cualesquiera características del artículo de bronce y sustrato de múltiples capas descritos anteriormente sin salir del alcance de la presente invención.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La figura 1 es un diagrama de bloques que muestra las etapas del procedimiento para la formación de una capa de aleación de bronce sobre piezas de acuñamiento de monedas de acuerdo con una realización preferente de la presente invención.

La figura 2 es el diagrama de fase binaria de la aleación Cu-Sn.

La figura 3 es una fotografía de la pieza para acuñación de monedas con pudelados de estaño.

La figura 4 es una fotografía de una pieza para acuñación de monedas con una superficie de bronce de color similar al oro producida por un procedimiento de acuerdo con una realización de la presente invención.

La figura 5 es un diagrama de fase binaria de equilibrio de Sn-Ni.

La figura 6 es un diagrama de fase ternaria de equilibrio Sn-Ni-Cu.

La figura 7 es una vista esquemática en sección de tres configuraciones de la difusión de estaño en cobre.

La figura 8 es una vista en sección de una pieza para acuñación de monedas con 1,5 μm de estaño, recocida hasta 750ºC durante 25 minutos de acuerdo con una realización de la presente invención.

La figura 9 es una fotografía de una pieza en bruto para la acuñación de monedas con acumulaciones de estaño.

La figura 10 es una fotografía de una pieza en bruto para la acuñación de monedas con una superficie de bronce de color similar al oro producida por un procedimiento según una realización de la presente invención.

La figura 11 es una vista en sección de la parte central de una pieza en bruto para la acuñación de monedas dotada de un recubrimiento de una capa de níquel de 5 μm, una capa de cobre de 20 μm y una capa de estaño de 2,5 μm y recocida a 650ºC durante 60 minutos de acuerdo con una realización de la presente invención.

La figura 12 es una vista en sección del borde de una pieza en bruto para la acuñación de monedas dotada de un recubrimiento de una capa de níquel de 5 μm, una capa de cobre de 20 μm y una capa de estaño de 2,5 μm y recocida a 650ºC durante 60 minutos de acuerdo con una realización de la presente invención.

La figura 13 es una vista en sección de la parte central de una pieza en bruto para la acuñación de monedas dotada de un recubrimiento de 25 μm de capa de cobre y una capa de estaño de 2,5 μm y recocida a 700ºC durante 30 minutos de acuerdo con una realización de la presente invención.

La figura 14 es una vista en sección del borde de una pieza en bruto para la acuñación de monedas dotada de un recubrimiento de 25 μm de una capa de cobre y de una capa de estaño de 2,5 μm y recocida a 700ºC durante 30 minutos de acuerdo con una realización de la presente invención.

La figura 15 es una fotografía de una pieza en bruto de acuñación de monedas con superficie de bronce de color similar al oro producida por un procedimiento según una realización de la presente invención.

La figura 16 es una vista en sección de la pieza en bruto para la acuñación de monedas de la figura 15.

La figura 17 es una vista en sección de la parte central de una pieza en bruto para la acuñación de monedas con un recubrimiento de una capa de cobre alcalino de 23 μm, una capa de estaño de 2,0 μm y una capa superior de cobre de 0,3 μm y recocida a 700ºC durante 30 minutos de acuerdo con una realización de la presente invención.

La figura 18 es un análisis EDS que indica estaño % en la capa de bronce de la pieza en bruto recocida de la figura 17.

La figura 19 es una vista en sección de la parte central de una pieza en bruto para la acuñación de monedas dotada de un recubrimiento de 5 μm de una capa de níquel, una capa de cobre ácido de 20 μm, una capa de estaño de 5.0 μm y una capa superior de cinc de 0,3 μm y recocida a 650ºC durante 60 minutos de acuerdo con una realización de la presente invención

La figura 20 es un análisis EDS que indica % estaño en la capa de bronce de la pieza en bruto recocida de la figura 19.

La figura 21 es una vista en sección de un borde de una pieza en bruto dotada de un recubrimiento de una capa de níquel de 5 μm, una capa de cobre ácido de 20 μm, una capa de estaño de 5.0 μm y una capa superior de cinc de 0,3 μm y recocida a 650ºC durante 60 minutos de acuerdo con una realización de la presente invención.

En algunas de las figuras se deben considerar las leyendas que se indican a continuación según correspondencia numérica:

Figura 1

Las leyendas corresponden a las sucesivas etapas.

1 Corte de las piezas en bruto para las monedas a partir de bobinas de metal
2 Rebordeado de las piezas en bruto
3 Pre-recocido, 750ºC a 900ºC en atmósfera protectora
4 Limpieza química de las piezas en bruto
5 Lavado
6 Electro-lavado de las piezas en bruto
7 Recubrimiento electrolítico con una capa metálica de acuñación
8 Lavado; ataque electroquímico
9 Recubrimiento electrolítico con cobre
10 Lavado
11 Ataque con ácido
12 Recubrimiento electrolítico con estaño
13 Lavado
14 Secado
15 Difusión de estaño en el cobre para formar bronce por tratamiento térmico bajo atmósfera protectora
16 Bruñido de las piezas en bruto
17 Secado
18 Pieza en bruto lista para utilizar

Figura 2

1 Porcentaje atómico estaño
2 Temperatura ºC
3 Porcentaje en peso estaño

Figura 5

1 Porcentaje en peso estaño
2 Temperatura ºC
3 Porcentaje atómico estaño

Figura 7

1 ALEACIÓN DE BRONCE CON UNA ZONA DE BRONCE DORADO Y UNA ZONA ROSA
2 CAPA DE COBRE RESIDUAL
3 CAPA DE ACUÑACIÓN

4 NÚCLEO
5 ALEACIÓN DE BRONCE DORADO CON PROPORCIONES VARIABLES DE ALEACIÓN DE COBRE Y ESTAÑO
6 CAPA DE ACUÑACIÓN
7 NÚCLEO
8 MENOS AMARILLA CON ASPECTO LIGERAMENTE ROSA
9 POSIBLE CAPA DE COBRE RESIDUAL
10 CAPA DE ACUÑACIÓN
11 NÚCLEO

Figura 11
1 6 a 1 en el centro, 1000X1

Figura 12
1 Recubrimiento de bronce 12B3, en el borde, 500X

Figura 13
1 Recubrimiento de bronce 55B2 70030, en el centro de la pieza en bruto

Figura 14
1 Recubrimiento de bronce 55B2 70030, en el borde, 500X

Figura 16
1 Recubrimiento directo SnCu sobre acero 57B1 en el centro, 1000X1

Figura 18
1 Elemento
2 % en peso
3 % atómico
4 Int. neto
5 Int. neto
6 Error

Figura 21
1 Bronce
2 Cobre

3 Níquel

4 Acero

Si bien la invención se describirá en relación con realizaciones a título de ejemplo, se comprenderá que no está destinada a limitar el alcance de la invención a estas realizaciones. Por el contrario, está destinada a cubrir todas las alternativas, modificaciones y equivalentes que se puedan incluir tal como se definen en las reivindicaciones adjuntas.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

La presente invención da a conocer técnicas para la producción mejorada de bronce dorado así como artículos que tienen el aspecto del bronce dorado. Si bien varios ejemplos que se describen a continuación se basan en la producción de una capa de bronce dorado sobre piezas en bruto para acuñación de monedas, se debe comprender que las técnicas descritas pueden referir también a otros artículos metálicos tales como artículos que se pueden recubrir por vía electrolítica y que se pueden recocer para proporcionar un aspecto dorado.

El bronce es una aleación de cobre y estaño. Una capa de bronce se puede aplicar en forma de recubrimiento sobre sustratos por recubrimiento electrolítico para formar artículos de bronce. Para llevar a cabo el recubrimiento electrolítico del metal se utiliza una célula electrolítica. La célula electrolítica incluye electrodos compuestos de un cátodo y un ánodo. El sustrato que se debe recubrir es el cátodo y el ánodo es realizado en el metal a aplicar como recubrimiento sobre el sustrato. Los electrodos están sumergidos en una solución de recubrimiento electrolítico que contiene iones, cationes y aniones y preferentemente los correspondientes cationes del metal a aplicar como recubrimiento. Por ejemplo, si se recubre electrolíticamente cobre, la solución de recubrimiento electrolítico contiene cationes Cu^{2+}. La solución de recubrimiento electrolítico conduce la corriente suministrada por un suministro de potencia conectado a los electrodos. El metal del ánodo es oxidado y libera correspondientes cationes metálicos que interaccionan con los aniones de la solución de recubrimiento electrolítico. Estos cationes son reducidos a continuación en el cátodo y forman sobre el mismo el depósito metálico deseado.

En un aspecto de la presente invención se da a conocer un procedimiento de recubrimiento de múltiples capas para producir bronce con aspecto dorado. A efectos de obtener bronce se recubre un sustrato con múltiples capas metálicas que incluyen como mínimo una capa de cobre y una capa de estaño, que se someterán a recocido para difusión del estaño dentro

del cobre y formación de una capa externa de bronce dorado.

El sustrato comprende un núcleo que tiene un área de contacto externa que puede incluir uno de una serie de materiales que pueden ser iguales o distintos que el resto del núcleo. Por ejemplo, el núcleo y su área de contacto externo se pueden realizar de forma completa de acero, o bien de acero recubierto con otro metal de manera tal que el área de contacto se compone del otro metal. El área de contacto puede incluir diferentes compuestos metálicos tales como acero, cinc, cobre o una aleación de bajo coste tal como latón para cartuchos. El área de contacto del núcleo del sustrato tiene un contenido suficientemente bajo de níquel para reducir o impedir la formación de compuestos intermetálicos que comprenden estaño y níquel en las proximidades del área de contacto durante el recocido. Opcionalmente, el área del contacto del núcleo excluye el níquel de forma completa. Más adelante se explicará en mayor extensión el efecto del níquel.

En otro aspecto, el procedimiento puede incluir el recubrimiento como mínimo de una capa de cobre sobre el área de contacto del núcleo para producir un sustrato recubierto de cobre. El área del contacto del sustrato está recubierto por lo tanto con cobre de manera que el área de contacto es contigua a la capa de cobre. Opcionalmente, el sustrato recubierto de cobre puede incluir un núcleo recubierto con dos o más capas subsiguientes de cobre que pueden tener diferentes grosores.

En otro aspecto, el procedimiento comprende el recubrimiento de una capa de estaño sobre un sustrato recubierto de cobre. La capa de estaño puede ser la capa externa del sustrato de múltiples capas sometido a recocido. También se debe comprender que la capa de estaño puede comprender dos o más capas de recubrimiento de estaño contiguas que forman una capa de estaño total. Se explicará más adelante en mayor detalle la capa de estaño.

En otro aspecto, la capa de estaño puede no ser la capa externa del sustrato de múltiples capas. Por ejemplo, otra capa metálica puede ser aplicada como recubrimiento encima de la capa de estaño y se puede hacer referencia a la misma como capa instantánea (“flash layer”) (que se designará también en esta descripción como capa metálica superior). La capa instantánea (“flash layer”) superior puede estar compuesta por cobre y/o cinc. De este modo, el sustrato recubierto de cobre puede estar recubierto de una capa de estaño y a continuación una capa instantánea superior puede ser aplicada como recubrimiento sobre la misma.

Haciendo referencia a la **figura 1**, el procedimiento puede incluir unas etapas de depósito sucesivo de cobre y estaño sobre piezas en bruto para la acuñación de monedas formadas a partir de bobinas metálicas. Las etapas 1 a 14 mostradas en la **figura 1** se pueden utilizar para producir el sustrato de múltiples capas. El procedimiento puede incluir el recubrimiento electrolítico de una capa metálica de acuñación sobre la pieza en bruto para acuñación de monedas (etapa 7), que puede estar compuesta por un metal que no es níquel o un metal en el que el níquel no esta disponible para consumir estaño para formar compuestos intermetálicos. La capa de acuñación puede formar el área de contacto sobre la que se aplica el recubrimiento de la capa de cobre. De manera alternativa, la capa de acuñación puede ser una capa de cobre. El sustrato de múltiples capas que tiene capas de cobre y de estaño puede ser sometido a continuación a recocido en la etapa 15. A continuación se pueden llevar etapas adicionales tales como bruñido y otras etapas posteriores al recocido, a efectos de producir el producto terminado.

Haciendo referencia adicionalmente a la **figura 1**, las etapas 2 a 8 son realizadas para obtener piezas en bruto limpias antes de proceder al recubrimiento electrolítico de cobre en la etapa 9. A continuación se efectúa el recubrimiento de estaño en la etapa12. Después de cada etapa de recubrimiento, las piezas en bruto dotadas de recubrimiento son sometidas preferentemente a lavado, tal como en las etapas 8, 10 y 13. La capa de cobre puede ser atacada tal como en la etapa 11 para fomentar y contribuir a la adherencia del estaño sobre el cobre durante el recubrimiento electrolítico de la etapa 12. Los sustratos de múltiples capas son sometidos a continuación a tratamiento térmico a temperaturas de recocido permitiendo la difusión del estaño en el cobre a efectos de formar una capa de bronce externa interdifundida sobre las piezas en bruto en la etapa 15. Las piezas en bruto son bruñidas a continuación en la etapa 16 y secadas en la etapa 17. El bronce dotado de recubrimiento obtenido por la difusión de la etapa 15, después de limpieza y bruñido, tiene un bello color de oro amarillo brillante o un color amarillo mate. Tal como se describe adicionalmente más adelante, se pueden utilizar condiciones controladas en relación con las etapas anteriormente mencionadas para facilitar que tenga lugar el equilibrio de la aleación cobre-estaño a efectos de producir bronce dorado.

Las soluciones de recubrimiento electrolítico de cobre incluyen soluciones ácidas, no ácidas, de cianuro, sin cianuro, neutras o ligeramente básicas de recubrimiento de cobre. Son preferible habitualmente, las soluciones de recubrimiento electrolítico de cobre ácidas y de cianuro a causa de su bajo coste y eficiencia. No obstante, las soluciones de recubrimiento

electrolítico de cianuro contienen aniones cianuro CN^- que pueden ser tóxicos en ciertas condiciones. De manera adicional, el área externa de contacto del núcleo del sustrato a recubrir de cobre puede estar realizada a base de acero, que es una aleación susceptible de corrosión en condiciones ácidas. Como respuesta al riesgo de corrosión del sustrato, algunos procedimientos de recubrimiento incluyen recubrimiento de una capa de acuñación de un metal de protección tal como níquel sobre el sustrato de acero antes de llevar a cabo recubrimiento ácido de cobre. De manera alternativa, algunas implementaciones del presente procedimiento utilizan soluciones de recubrimiento electrolítico no ácidas, sin cianuro, para el recubrimiento de cobre directamente sobre el área externa de contacto del núcleo del sustrato. Opcionalmente, la solución de recubrimiento electrolítico de cobre puede ser una solución alcalina de recubrimiento electrolítico de cobre. Opcionalmente, el presente procedimiento puede incluir el recubrimiento de una primera capa de cobre sobre el núcleo del sustrato utilizando una solución de recubrimiento electrolítico alcalina y efectuando el recubrimiento de una segunda capa de cobre utilizando una solución de recubrimiento electrolítico ácida para mayor efectividad y eficiencia. De manera ventajosa, la primera capa de cobre puede actuar como capa de acuñación protectora con respecto a cualquier riesgo de corrosión del núcleo del sustrato. La utilización de soluciones de recubrimiento electrolítico de cobre sin cianuro, no ácidas, posibilita no recubrir el núcleo del sustrato con una capa de acuñación metálica compuesta de un metal, tal como níquel, que puede ser cara y que puede interferir en el proceso de difusión del estaño dentro del cobre para formar una aleación de bronce dorado.

De manera más precisa, se ha descubierto (ver los ejemplos más delante) que la difusión entre la capa de cobre y la capa de estaño está limitada por la presencia de níquel en el área externa de contacto del núcleo que es contigua a la capa de cobre dotada de recubrimiento. De manera más precisa, en el recocido los compuestos intermetálicos incluyendo estaño y níquel, en forma de dendritas, se pueden formar en ciertas condiciones de recocido dentro de la zona interna rica en cobre y próxima a la zona de contacto externa, especialmente cuando la capa de cobre de recubrimiento no es suficientemente gruesa. Estas fases dendríticas intermetálicas están compuestas principalmente por estaño, cobre y níquel indicando que una cantidad significativa de estaño se puede interdifundir con el níquel y el cobre durante el recocido por formación de dichos compuestos intermetálicos en vez de participar con el cobre en la formación de la aleación de bronce en fase α. Durante el proceso de difusión y en ciertas condiciones de recocido, los átomos de la capa de estaño activados y móviles se pueden difundir dentro de la capa de cobre y, de manera simultánea, algunos átomos activados y móviles de níquel se pueden difundir hacia dentro de la capa de

cobre aplicada como recubrimiento a través de la interfaz entre la capa de cobre y la capa de contacto externa del núcleo. De manera sorprendente, tal como se comprenderá de los ejemplos siguientes y experimentos, la migración de los átomos de níquel parece ser favorecida preferentemente al encontrarse los átomos de níquel con átomos de estaño en las interfaces de difusión cuando la capa de cobre intermedia no es suficientemente gruesa. Los átomos de níquel son segregados activamente por átomos de estaño y son muy solubles en composiciones incluyendo níquel y cobre. Como resultado, los compuestos intermetálicos que incluyen estaño y níquel pueden segregarse y por lo tanto consumir una cantidad considerable de estaño que se suponía inicialmente que se interdifundiría con cobre para formar bronce. La cinética y termodinámica de la difusión del estaño y el níquel pueden favorecer la difusión entre el estaño y el níquel incluso para bajas temperaturas o también a temperatura ambiente.

Haciendo referencia a la **figura 2**, el diagrama de fases de la aleación de bronce muestra que el bronce puede existir en muchas combinaciones de composición dependiendo de la temperatura y de la proporción del cobre y el estaño. A efectos de formar una capa de bronce que tiene un color dorado uniforme y duradero, es deseable una sola fase α de la aleación Cu-Sn, tal como se ha hecho observar en el área contenida en el círculo del diagrama de fases de la **figura 2**. Para conseguir una fase única α de la aleación Cu-Sn se tienen que aplicar como recubrimiento un grosor adecuado de la capa de estaño y de la capa de cobre sobre el área de contacto del sustrato. De manera adicional, se pueden controlar diferentes condiciones del recocido (temperatura de recocido, tiempo de permanencia en el recocido y composición de la atmósfera de recocido) de manera que una cantidad incrementada de estaño participe en la formación de la fase α de la aleación Cu-Sn, es decir, mejorando la solubilidad del estaño en la fase α y reduciendo segundas fases en las que el contenido del estaño es más elevado que su solubilidad máxima (aproximadamente 15,8% en peso) en la fase α tal como se ha indicado en el diagrama de fases de la **figura 2**. Además, varias técnicas que se describen en esta descripción facilitan la reducción del estaño no utilizado en la fase α de la aleación Cu-Sn, en forma de acumulaciones residuales de estaño sobre la superficie externa del bronce y/o dentro de las dendritas intermetálicas de la subsuperficie o fases ternarias.

Haciendo referencia adicionalmente a la **figura 2**, a efectos de obtener el color similar al oro para el bronce, el procedimiento incluye el recubrimiento de una capa de estaño con suficiente grosor para obtener, después de recocido, una capa de bronce que tiene un contenido de estaño comprendido aproximadamente entre 8% en peso y 15,8% en peso.

Existe un desplazamiento del tono amarillo oro al aumentar la concentración de estaño: el color desplaza hacia el color metálico ligeramente “blancuzco” o estaño cuando la concentración de estaño se encuentra por encima aproximadamente de 15,8% en peso, dado que fases ricas en estaño, no deseadas tales como fase β se pueden formar en la capa de bronce difundido. El color es rosáceo oro cuando el contenido de estaño de la aleación se encuentra por debajo de 8% en peso aproximadamente.

Haciendo referencia a los diagramas de fase de las **figuras 5 y 6**, se pueden formar diferentes compuestos intermetálicos entre el sistema ternario (Cu, Sn, Ni) a ciertas composiciones y temperaturas. De acuerdo con el presente procedimiento, la formación de compuestos intermetálicos incluyendo estaño y níquel, se puede reducir o evitar reduciendo el contenido de níquel o eliminando el níquel del área de contacto externa del núcleo, a efectos de reducir o impedir el consumo de estaño para otros objetivos que formar una capa de bronce dorado sobre el substrato.

El incremento de la disponibilidad de estaño para formar bronce con la composición de aleación deseada puede ser difícil, especialmente a causa de que el estaño se puede consumir adicionalmente por la formación de los compuestos intermetálicos dependiendo de las condiciones de recocido y de la composición del área de contacto externa del núcleo. Por lo tanto, en un aspecto del presente procedimiento, el área de contacto del núcleo tiene un contenido de níquel suficientemente bajo para reducir o impedir la formación de compuestos intermetálicos incluyendo estaño y níquel incrementando de esta manera el grosor de la capa de bronce formada después de la difusión por recocido. Esto puede facilitar también una ventana más amplia de parámetros operativos, tales como grosores de las capas metálicas, temperaturas de recocido y tiempo de permanencia en el recocido.

Se debe comprender que una cantidad suficientemente baja de níquel incluye una cantidad de níquel en forma dispersada en el área de contacto del núcleo o en forma de una capa muy delgada sobre el núcleo del substrato que posibilita la formación de una aleación de bronce con una concentración de estaño comprendida aproximadamente entre 8% en peso y 15,8% en peso sin interferir con la difusión del estaño con el cobre y/o formación de fases intermetálicas incluyendo estaño y níquel. De forma adicional, con un núcleo del substrato de acero bajo ciertas condiciones de recocido, la aplicación como recubrimiento de una capa suficientemente delgada de níquel sobre el núcleo puede favorecer una buena difusión entre el núcleo de acero y el níquel que podría ser beneficiosa para la adherencia de las capas aplicadas como recubrimiento. Esta capa opcional de níquel es suficientemente delgada

para no interferir con la difusión de estaño, dado que el níquel se puede haber difundido ya, por ejemplo, en el acero. Se debe observar que cuando el núcleo y/o el área de contacto es susceptible de corrosión no se utilizan soluciones de recubrimiento de cobre no ácidas para aplicar el recubrimiento de la subsiguiente capa de cobre sobre el área de contacto cuando no hay capa de acuñación aplicada por recubrimiento sobre el núcleo o cuando existe una capa de acuñación con un grosor insuficiente para evitar la corrosión del acero.

Se debe comprender que el área de contacto del núcleo del substrato puede no solamente incluir una cantidad suficientemente baja de níquel, sino que puede incluir también una cantidad suficientemente baja de cualesquiera compuestos que consumen estaño para reducir o prevenir la formación de fases intermetálicas que incluyen estaño. Por ejemplo, también se puede excluir el cromo del área de contacto del substrato.

En algunos aspectos, después del recocido, las múltiples capas aplicadas como recubrimiento sobre el substrato han evolucionado en una capa recocida que incluye una capa difundida. De acuerdo con ciertas condiciones de recocido, la capa recocida puede ser una capa completamente difundida y, de acuerdo con otras condiciones de recocido, la capa recocida puede incluir una capa residual de cobre que es contigua al núcleo del substrato y la capa difundida que es contigua a la capa de cobre residual. En otros aspectos, de acuerdo con ciertas condiciones de recocido, la capa difundida puede ser una zona de bronce dorado única que tiene un contenido de estaño comprendido aproximadamente entre 8% en peso y 15,8% en peso, preferentemente entre 10% en peso aproximadamente y 15% en peso aproximadamente en toda la zona. De manera alternativa, de acuerdo con otras condiciones de recocido, la capa difundida pueda incluir una zona externa de bronce dorado y varias zonas de transición en las que el contenido de estaño puede variar desde un contenido elevado de estaño (aproximadamente 15,8% en peso) en las proximidades de la superficie exterior de la zona de bronce dorado, hasta un contenido bajo de estaño en las proximidades de la interfaz con el núcleo del substrato. Por ejemplo, la capa difundida puede comprender una zona rica en cobre (a la que se hará referencia también en esta descripción como zona rosa), que tiene un contenido de estaño por debajo de 8% en peso aproximadamente, que puede ser contigua al núcleo y una zona de bronce dorado que es contigua a la zona rica en cobre, incluyendo tanto la zona rica en cobre como la zona de bronce dorado cobre inducido por recocido e interdifundido y estaño con un contenido de estaño que aumenta desde el núcleo a la superficie externa de la zona de bronce dorado.

En otro aspecto, de acuerdo con las condiciones de recocido, pueden existir proporciones ventajosas entre los grosores de capa de cobre y de estaño. Para obtener una capa de bronce que tiene un contenido de estaño entre 8% en peso aproximadamente y 15,8% en peso aproximadamente después del recocido, los grosores relativos de las capas de cobre y de estaño a aplicar como recubrimiento puede ser objeto de control. Teóricamente, se puede utilizar cualquier grosor de la capa de cobre. En el sector de las piezas en bruto para acuñación de monedas la capa de cobre está recubierta preferentemente con un grosor aproximado entre 20 μm y 25μm. No obstante, siempre en el sector de las piezas en bruto para acuñación de monedas, el grosor de la capa de cobre puede ser delgado, del orden de 10μm y grueso del orden de 30μm. De manera más general, se debe observar que el grosor de la capa de cobre a recubrir se refiere al grosor total de las capas aplicadas como recubrimiento y al grosor deseado de la capa recocida. Por razones económicas, el grosor de la capa de estaño se puede controlar de manera que sea compatible con el grosor de la capa de cobre para formar una capa completamente difundida substancialmente constituida por una aleación binaria Cu-Sn. De manera más precisa, el grosor de la capa de estaño puede ser dispuesto de manera tal que la capa recocida incluya solamente una zona de bronce dorado que tiene el grosor deseado y en la que el contenido de estaño se encuentre entre 8% en peso aproximadamente y 15,8% en peso aproximadamente, preferentemente entre 10% en peso y 15% en peso aproximadamente.

Haciendo referencia a las **figuras 2 a 4**, la proporción del grosor de la capa de estaño con respecto al grosor de la capa de cobre se puede prever para aumentar la formación de una aleación de bronce dorado. Teóricamente, si el estaño es aplicado en forma de recubrimiento con un grosor demasiado reducido con respecto a la capa de cobre, la capa de bronce formada puede aparecer en un color rosáceo porque no se difunde suficiente estaño en el cobre de manera que se forme un color “bronce rojo” (también se hace referencia en esta descripción como zona rica en cobre) en ciertas condiciones de recocido. Por ejemplo, bajo ciertas condiciones de recocido, disponiendo una proporción de grosor T(Sn)/T(Cu) más reducida de aproximadamente 1,3 μm/10 μm podría conducir a obtener una capa difundida que puede tender a tener un contenido relativamente bajo de estaño tal como un contenido de estaño máximo de 6% en peso aproximadamente. Además, si el grosor de la capa de cobre es insuficiente o el grosor de la capa de cobre es excesivo, se forma el bronce como capa interna interdifundida pero el exceso de estaño puede formar acumulaciones de estaño sobre la superficie exterior de la capa difundida en ciertas condiciones de recocido. La **figura 3** muestra las acumulaciones residuales de estaño que quedan en la superficie exterior de la capa difundida después del recocido. Por ejemplo,

bajo ciertas condiciones de recocido, una relación de grosor T(Sn)/T(Cu) que es superior que aproximadamente 3,0 μm/10 μm podría conducir a obtener una capa difundida que puede tender a tener un contenido de estaño relativamente alto, tal como un contenido de estaño de un mínimo aproximado de 14% en peso, con acumulaciones residuales de estaño. Se debe observar que las condiciones de recocido se pueden prever de acuerdo con diferentes relaciones de grosor T(Sn)/T(Cu) para obtener una zona de bronce dorado difundida, por ejemplo, tal como se muestra en los Ejemplos a continuación.

La **figura 4** muestra el resultado satisfactorio en una pieza en bruto para la acuñación de monedas dotada de un recubrimiento de 1,5 μm de estaño y recocida a 750ºC durante 25 minutos de acuerdo con el presente procedimiento. Se obtiene una pieza en bruto de bronce dorado con una elevada composición de estaño y sin acumulaciones de estaño en la superficie. La sección de esta misma pieza en bruto se muestra en la **figura 8** en la que se observan fácilmente las múltiples capas.

En otro aspecto, el tiempo de permanencia en recocido en el horno y la temperatura de recocido se pueden prever y controlar para incrementar la formación de la aleación de bronce dorado. Un tiempo de permanencia en recocido apropiado permite que tenga lugar una difusión substancialmente completa del estaño a la temperatura de recocido (tal como la etapa 15 de la **figura 1**), formando de esta manera una capa externa de bronce interdifundida sobre el substrato de múltiples capas. Opcionalmente, el tiempo de permanencia en recocido puede estar comprendido entre 10 y 90 minutos, o de 20 a 50 minutos dependiendo del grosor requerido de la capa difundida. Se debe comprender que el tiempo de permanencia en recocido puede ser ajustado o controlado con una precisión de más o menos 5 minutos.

Por ejemplo, el presente procedimiento puede incluir el recubrimiento electrolítico de cómo mínimo una capa de cobre sobre un substrato de acero suave y recubrimiento electrolítico de una capa de estaño con un grosor de capa de estaño comprendido entre 1,0 y 5,0 μm aproximadamente. La como mínimo una capa de cobre puede incluir una o varias capas de cobre entre el núcleo y la capa de estaño que puede también incluir una capa de cobre externa encima de la capa de estaño. La como mínimo una capa de cobre puede ser una capa de cobre que tiene un grosor de la capa de cobre comprendido aproximadamente entre 3,0 μm y 45,0 μm para formar bronce dorado en ciertas condiciones de recocido. La como mínimo una capa de cobre puede incluir también una primera capa de cobre que tiene un primer grosor de la capa de cobre comprendido aproximadamente entre 3,0 μm y 10,0 μm,

preferentemente unas 5 μm y una segunda capa de cobre que tiene un grosor de la segunda capa de cobre comprendido aproximadamente entre 10 μm y 35 μm para formar bronce dorado en ciertas condiciones de recocido. De manera ventajosa, tal como se ha mencionado anteriormente, la primera capa de cobre puede ser aplicada como recubrimiento utilizando una solución alcalina de recubrimiento de cobre, especialmente cuando el núcleo y/o el área de contacto están realizados en un material susceptible de corrosión y la segunda capa de cobre puede ser aplicada como recubrimiento con una solución ácida de recubrimiento de cobre. La primera capa de cobre puede ser aplicada como recubrimiento a efectos de proporcionar propiedades deseadas de EMS al sustrato recubierto resultante para facilitar las etapas subsiguientes del proceso.

La presente invención puede contribuir a un control mejorado de la composición de la aleación de bronce de acuerdo con el grosor relativo del cobre y estaño aplicados como recubrimiento.

En otro aspecto, el control del grosor relativo de las capas de cobre y estaño aplicadas como recubrimiento se puede hacer conjuntamente con el control del tiempo de permanencia de recocido en el horno de recocido (etapa 15 en la **figura 1**). La **figura 7** muestra esquemáticamente tres sustratos dotados de recubrimiento que han sido recocidos durante tres tiempos de permanencia de recocido distintos correspondientes a los resultados A, B y C. Inicialmente, cada substrato es dotado de un recubrimiento de una capa de cobre y una capa de estaño. Opcionalmente, cada sustrato puede ser dotado de recubrimiento con una capa de acuñación que tiene un bajo contenido de níquel o excluyendo el níquel. Cuando el tiempo de permanencia en recocido y la temperatura son apropiados y cuando existe suficiente cobre y estaño en la proporción adecuada para conseguir una aleación de cobre con estaño en un rango de aproximadamente 8% en peso hasta 15,8% en peso, la capa difundida es una única zona de bronce que tiene color dorado con proporciones de aleación variables de cobre y estaño (B en la **figura 7**). Dependiendo de las condiciones de recocido y de la naturaleza de la capa de acuñación, la capa de acuñación puede participar en la formación de la zona única de bronce con diferentes proporciones de estaño y cobre. Puede encontrarse presente una capa residual de cobre cuando el cobre no se ha interdifundido completamente con el estaño y, por lo tanto, la capa difundida incluye zonas de transición desde una zona rosa a una zona de bronce dorado (A en la **figura 7**). Cuando el tiempo de permanencia es relativamente reducido y cuando no hay suficiente estaño en comparación con el cobre, la aleación formada en la superficie puede ser ligeramente menos amarilla y

una parte residual de cobre puede no haber sido aleada todavía con el estaño (C en la **figura 7**).

En otro aspecto, el procedimiento comprende el recocido del sustrato de múltiples capas durante un tiempo de permanencia de recocido suficiente para producir una capa de bronce dorado incluyendo cobre y estaño inducidos por recocido e interdifundidos. Se puede conseguir un equilibrio entre la temperatura de recogido, tiempo de permanencia de recocido (relacionado con la tasa de difusión) y la combinación de grosores de las capas de cobre y estaño, para formar una aleación de bronce con el color amarillo oro apropiado sin crear pudelados de estaño residuales sobre la superficie exterior del sustrato recocido.

En otro aspecto, el recocido puede ser llevado a cabo en un horno de recocido. Se debe comprender que el horno de recocido comprende cualquier horno que permita difusión entre capas metálicas en el tratamiento térmico. De forma opcional, el horno de recocido puede incluir una serie de zonas de calentamiento de manera que la temperatura de recocido se ajusta o se controla facilitando la difusión de estaño dentro del cobre para producir un bronce dorado. Se pueden utilizar diferentes controles de temperatura de recocido para regular la cantidad de energía disponible para calentamiento, lo que resulta en zonas de calentamiento definidas que tienen distintos niveles de temperatura. En cada zona de calentamiento, se puede adecuar el control de temperatura de recocido de manera que el sustrato es recocido a un nivel de temperatura de recocido durante un tiempo de permanencia de recocido suficiente para una difusión apropiada. Por ejemplo, la temperatura de recocido puede ser controlada de manera que aumente gradualmente desde la primera zona de calentamiento a la última. El incremento gradual se puede hacer linealmente o de forma escalonada. De manera alternativa, la temperatura de recocido puede ser controlada para que sea sustancialmente constante desde la primera zona de calentamiento a la última zona de calentamiento. Opcionalmente, la temperatura de recocido en zonas de calentamiento adyacentes puede ser igual o distinta. En un ejemplo, el horno de recocido puede incluir cinco zonas de calentamiento que tienen respectivamente una temperatura de recocido de 425ºC, 550ºC, 675ºC, 725ºC, 815ºC. Opcionalmente, el horno de recocido puede incluir múltiples zonas de calentamiento de manera que la temperatura de recocido se eleve linealmente de 425ºC a 815ºC. Opcionalmente, el horno de recocido puede incluir múltiples zonas de calentamiento de manera que la temperatura de recocido se ajusta o se controla de manera que sea sustancialmente constante y en un rango comprendido entre 425ºC y 810ºC en cada una de las zonas de calentamiento.

En otro aspecto, el horno de recocido puede incluir una cinta transportadora o una retorta rotativa. El transportador de cinta o retorta rotativa pueden también ser dispuestos o controlados a una velocidad de transporte o velocidad de rotación que se puede ajustar a una velocidad constante de transporte o de rotación. Opcionalmente, el transportador o la retorta se pueden ajustar o se pueden controlar a una velocidad constante de transporte o velocidad constante de rotación. El horno de recocido puede incluir también un sistema forzado de convección para asegurar una conducción y distribución regulares del calor. Opcionalmente, el horno de recocido puede incluir también un dispositivo de enfriamiento rápido dispuesto en la salida de la última zona de calentamiento y que está conectado al transportador o retorta a efectos de llevar a cabo un enfriamiento instantáneo brusco y detener la difusión en el color dorado deseado. Opcionalmente, el presente procedimiento puede incluir formas alternativas de enfriamiento, tales como la utilización de un transportador de cinta o retorta enfriados con agua para asegurar un enfriamiento indirecto de las piezas en bruto transportadas en condiciones secas.

En algunos aspectos, el horno de retorta rotativo puede ser preferible para llevar a cabo la etapa de recocido dado que los sustratos de múltiples capas son agitados por rotación de manera que la totalidad de la superficie exterior del sustrato es sometida a las condiciones de recocido, facilitando de esta manera la obtención de un aspecto dorado sustancialmente uniforme del bronce.

En otro aspecto, la composición de la atmósfera de recocido puede ser controlada preferentemente porque puede influir en la transformación del estaño disponible en óxido de estaño o una combinación de estaño y óxido de estaño, que a su vez puede afectar la efectividad del bruñido (etapa 16 de la **figura 1**) del producto final.

Por ejemplo, la composición de la atmósfera de recocido puede ser preferentemente un medio de protección reductor que incluye gases mezclados tales como H_2 y N_2, en una proporción de hasta 20% de H_2. De manera más general, la atmósfera de recocido puede incluir diferentes componentes que resultan en la reducción del entorno protector. El entorno protector reductor puede ser preferible para facilitar la producción de un aspecto amarillo dorado brillante de los estratos recocidos y reducir o impedir la oxidación durante el recocido. La atmósfera protectora puede ser además una atmósfera protectora exotérmica o una atmósfera protectora endotérmica. El horno de recocido puede tener opcionalmente una composición de la atmósfera de recocido controlada incluyendo aire, nitrógeno, o una mezcla de nitrógeno e hidrógeno.

La presente invención proporciona además un procedimiento que utiliza un horno de recocido que incluye una serie de zonas de calentamiento en las que se pueden disponer o controlar por lo menos tres parámetros para permitir la formación de bronce dorado: los grosores relativos del estaño aplicado como recubrimiento con respecto al grosor del cobre aplicado como recubrimiento, la temperatura de recocido y el tiempo de permanencia en el recocido. El procedimiento puede incluir además el control, por ejemplo, de la composición de la atmósfera de recocido.

En otro aspecto, el procedimiento puede incluir también una etapa de bruñido del bronce formado por difusión para eliminar óxidos que se pueden formar durante la etapa de recocido. La presencia de óxido de estaño residual u otros óxidos que forman impurezas metálicas puede provocar problemas durante la acuñación posterior de las piezas en bruto para la acuñación de monedas. La etapa de bruñido puede incluir el pulido de la superficie exterior de la capa exterior de bronce a efectos de mostrar el color amarillo oro brillante y resplandeciente.

Se debe observar que debido al efecto “hueso de perro” (“dog-bone”) durante el recubrimiento electrolítico, el grosor de las placas aplicadas como recubrimiento en el centro de los sustratos tales como las piezas en bruto para acuñación de monedas es diferente del existente en el borde del sustrato. La obtención de una capa de bronce externo difundida que tiene un grosor sustancialmente constante desde el centro a los bordes es un problema importante.

En otro aspecto, el procedimiento puede incluir el recubrimiento de una capa metálica superior (que también se designará como capa instantánea superior (“flash”)) sobre la capa de estaño para su interdifusión con el estaño disponible durante la etapa de recocido. La capa metálica superior puede ser una capa de cobre una capa de cinc para participar en la formación de una capa de aleación de bronce externa. La aplicación como recubrimiento de una capa metálica superior puede contribuir ventajosamente a la formación de la capa de bronce con un grosor sustancialmente constante desde el centro a los bordes del artículo.

Haciendo referencia a las **figuras 9 a 12**, se ha descubierto que una capa metálica superior de cobre o cinc puede ser aplicada como recubrimiento sobre la capa de estaño para reducir o eliminar acumulaciones residuales de estaño que pueden permanecer sobre la capa de bronce después de recocido en ciertas condiciones de recocido. La utilización de una capa

metálica superior puede ampliar la ventana operativa de las condiciones de recocido durante la etapa de recocido y el rango de posibles proporciones de grosor de las capas de recubrimiento de estaño y cobre. Durante el recocido en el que piezas en bruto dotadas de recubrimiento de múltiples capas (sustratos) se hacen pasar a través de las zonas de calentamiento del horno de recocido, las capas de estaño y de cobre están involucradas en dos fenómenos físicos competitivos que consisten en la fusión y la difusión. La competición empieza tan pronto como la temperatura de recocido sobre las piezas en bruto dotadas de recubrimiento aumenta hasta la temperatura de fusión del estaño, es decir, 231,15ºC, a esta temperatura, la mayor parte de la capa de estaño se ha difundido ya dentro de la capa de cobre. No obstante, al incrementar la temperatura de recocido por encima de 231,15ºC, el estaño restante de la capa de estaño que no se ha difundido puede fundirse y formar por coalescencia gotitas de estaño sobre la capa de bronce interdifundida. Después del enfriamiento cuando abandonan las zonas de calentamiento, las gotitas se solidifican y permanecen en forma de acumulaciones residuales de estaño sobre la superficie exterior de la capa de bronce externa. Incluso si estas acumulaciones son pequeñas, pueden ser visibles y no pueden ser eliminadas durante las etapas posteriores de bruñido y limpieza. Ciertamente, puede ser difícil e ineficaz la eliminación por bruñido de las acumulaciones de estaño de la superficie exterior de la capa de bronce externa.

Haciendo referencia a la **figura 9**, se ha obtenido una pieza en bruto por recocido de un sustrato metálico a una temperatura de recocido constante de 700ºC durante un tiempo de permanencia en el recocido de 20 minutos, habiéndose recubierto previamente el sustrato con una capa de cobre alcalino de 23 micras y una capa de estaño de 3 micras. Aparecen acumulaciones residuales de estaño sobre la superficie de bronce de la pieza en bruto.

De manera ventajosa, el recubrimiento de una capa superior adicional de cobre puede reducir o prevenir la formación de estaño fundido sobre la superficie exterior de bronce durante el recocido. Ciertamente, el cobre tiene un punto de fusión más elevado (1085ºC) que el estaño. Como consecuencia, por una parte, la capa superior de cobre puede proporcionar átomos de cobre disponibles para difusión dentro de la capa de estaño. Por otra, la capa superior de cobre permanece sólida bajo las condiciones de recocido y puede retener la capa de estaño restante fundida, minimizando, por lo tanto, la formación de gotitas de estaño.

La **figura 10** muestra un ejemplo de una pieza en bruto dotada de un recubrimiento de cobre-estaño-cobre, incluyendo una capa superior de cobre de 0,3 micras, que ha sido

recocida exactamente en las mismas condiciones que la pieza en bruto mostrada en la **figura 9**. Las acumulaciones residuales de estaño son eliminadas de la superficie exterior de bronce de la pieza en bruto porque la capa de estaño se ha difundido por completo dentro de la capa de cobre para formar una capa de aleación de bronce externa. De manera adicional, la presencia de la capa superior de cobre aplicada como recubrimiento puede posibilitar la obtención de un mayor grosor de la capa de bronce externa formada. Por ejemplo, añadiendo una capa superior “flash”, el grosor de la capa de estaño aplicada como recubrimiento se puede incrementar desde 3 μm aproximadamente hasta 4 μm aproximadamente, formando, por lo tanto, una capa de bronce más gruesa que la que se ha obtenido en la **figura 9**, como reduciendo al mismo tiempo o previniendo la formación de acumulaciones de estaño.

Al reducir o eliminar níquel del área de contacto externa del núcleo y añadir una capa superior metálica de cobre o cinc, el presente procedimiento proporciona soluciones para incrementar la disponibilidad de estaño para formar una aleación de bronce dorado. Ciertamente, el consumo no deseable de estaño disponible en la formación de fases dendríticas intermetálicas o acumulaciones de estaño se reduce o se previene por el presente procedimiento.

De acuerdo con diferentes realizaciones del presente procedimiento, se pueden seguir las siguientes realizaciones del procedimiento para producir sobre piezas en bruto (sustratos) una capa de bronce dorado.

Se debe comprender que diferentes etapas del procedimiento descrito anteriormente podrían ser asociadas con varias etapas adicionales de limpieza, aclarado y/o secado.

REALIZACIONES A TÍTULO DE EJEMPLO

Realización 1

1) Limpieza completa, decapado y ataque químico de piezas en bruto de acero bajo en carbono;

2) Recubrimiento electrolítico de la capa de cobre (Cu) directamente sobre las piezas en bruto de acero bajo en carbono utilizando una solución de cobre alcalina;

3) Recubrimiento electrolítico de estaño (Sn) sobre la pieza en bruto previamente dotada de recubrimiento de cobre alcalino. El grosor del estaño se encuentra en un rango aproximado de 1,0 μm a 5,0 μm dependiendo del grosor requerido para la capa de bronce;

4) A continuación se aplica como recubrimiento una capa muy delgada de cobre sobre el Sn/Cu aplicado como recubrimiento previamente. La capa delgada superior ”flash” de cobre es aproximadamente de 0,2 μm hasta 0,8 μm, siendo aplicada como recubrimiento para reducir o eliminar las acumulaciones residuales de estaño y conseguir un color superficial uniforme en el recocido; se obtiene una pieza en bruto con múltiples capas;

5) La pieza en bruto con múltiples capas es recocida con un cierto conjunto de condiciones de recocido (550ºC a 750ºC durante un tiempo de 20 a 80 minutos en atmósfera reductora en un horno de recocido);

6) La pieza en bruto recocida es enfriada de manera apropiada; y

7) La pieza en bruto enfriada es sometida a bruñido para producir una pieza en bruto preparada para acuñación (RTS).

Realización 2

1) Limpieza completa, decapado y limpieza por ataque químico de piezas en bruto de acero bajo en carbono;

2) Recubrimiento electrolítico mediante capa de cobre directamente sobre las piezas en bruto de acero bajo en carbono utilizando una solución de cobre alcalina;

3) Recubrimiento electrolítico sobre la pieza en bruto previamente dotada de recubrimiento de cobre alcalino. El grosor de estaño se encuentra en un rango aproximado de 1,0 μm hasta 5,0 μm dependiendo del grosor de la capa de bronce requerida;

4) Se aplica por recubrimiento una capa muy delgada de cinc sobre el Sn/Cu previamente aplicado como recubrimiento. Esta delgada capa de cinc tiene un grosor

aproximado de 0,2 μm hasta 0,8 μm siendo aplicada como recubrimiento para reducir o eliminar cualesquiera acumulaciones residuales de estaño y conseguir un color superficial uniforme en el recocido obteniéndose una pieza en bruto con múltiples capas;

5) La pieza en bruto con múltiples capas es recocida con un cierto conjunto de condiciones de recocido (550ºC a 750ºC durante un tiempo de 20 a 80 minutos en atmósfera reductora en un horno de recocido) de manera que se forma un bronce ternario de Sn, Zn y Cu;

6) La pieza en bruto recocida es enfriada de manera apropiada; y

7) La pieza en bruto enfriada es sometida a bruñido para producir una pieza en bruto preparada para acuñación (RTS).

Realización 3

1) Limpieza completa, decapado y limpieza por ataque químico de piezas en bruto de acero bajo en carbono;

2) Recubrimiento electrolítico mediante capa de cobre directamente sobre las piezas en bruto de acero bajo en carbono utilizando una solución de cobre alcalina;

3) Recubrimiento electrolítico sobre la pieza en bruto previamente dotada de recubrimiento de cobre alcalino. El grosor de estaño se encuentra en un rango aproximado de 1,0 μm hasta 5,0 μm dependiendo del grosor de la capa de bronce requerida; se obtiene una pieza en bruto con múltiples capas;

4) La pieza en bruto con múltiples capas es recocida con un cierto conjunto de condiciones de recocido (550ºC a 750ºC durante un tiempo de 20 a 80 minutos en atmósfera reductora en un horno de recocido);

5) La pieza en bruto recocida es enfriada de manera apropiada; y

6) La pieza en bruto enfriada es sometida a bruñido para producir una pieza en bruto preparada para acuñación (RTS).

Realización 4

1) Limpieza completa, decapado y limpieza por ataque químico de piezas en bruto de acero bajo en carbono;

2) Aplicar una capa de recubrimiento electrolítico directamente sobre las piezas en bruto de acero bajo en carbono utilizando una solución de cobre alcalina. La capa de cobre alcalina actúa como capa de acuñación y su grosor varía aproximadamente entre 3,0 y 8,0 μm;

3) A continuación se aplica como recubrimiento una capa de cobre más gruesa sobre las piezas en bruto previamente recubiertas. El recubrimiento de cobre tiene un grosor aproximado comprendido entre 10 μm y 35 μm. Este recubrimiento de cobre puede ser realizado utilizando cualquier tipo de solución de recubrimiento de cobre, tal como solución alcalina, ácida, de cianuro o sin cianuro, preferentemente utilizando una solución de cobre ácida;

4) Recubrimiento electrolítico de estaño sobre la pieza en bruto previamente dotada de recubrimiento de cobre alcalino. El grosor del estaño se encuentra en un rango aproximado de 1,0 μm a 5,0 μm dependiendo del grosor de la capa de bronce requerida;

5) A continuación, se aplica como recubrimiento una capa muy delgada de cobre sobre el Sn/Cu aplicado previamente como recubrimiento. La capa delgada de cobre tiene un grosor aproximado de 0,2 μm a 0,8 μm siendo aplicada para eliminar acumulaciones residuales de estaño y conseguir un color uniforme de la superficie después del recocido; se obtiene una pieza en bruto con múltiples capas;

6) La pieza en bruto con múltiples capas es recocida con un cierto conjunto de condiciones de recocido (550ºC a 750ºC durante un tiempo de 20 a 80 minutos en atmósfera reductora en un horno);

7) La pieza en bruto recocida es enfriada de manera apropiada; y

8) La pieza en bruto enfriada es sometida a bruñido para producir una pieza en bruto preparada para acuñación (RTS).

Realización 5

1) Limpieza completa, decapado y limpieza por ataque químico de piezas en bruto de acero bajo en carbono;

2) Recubrimiento electrolítico mediante capa de cobre directamente sobre las piezas en bruto de acero bajo en carbono utilizando una solución de cobre alcalina;

3) Recubrimiento electrolítico de una delgada capa de cobre con un grosor aproximado de 2 μm a 3 μm sobre cobre alcalino previamente aplicado utilizando una solución de cobre ácida;

4) Recubrimiento electrolítico de estaño sobre la pieza en bruto con recubrimiento de cobre previamente realizado. El grosor de estaño se encuentra en un rango aproximado de 1,0 μm a 5 μm dependiendo del grosor de la capa de bronce requerida;

5) A continuación, se aplica como recubrimiento una capa muy delgada de cobre sobre el Sn/Cu aplicado previamente como recubrimiento. La capa delgada de cobre tiene un grosor aproximado de 0,2 μm a 0,8 μm siendo aplicada para eliminar acumulaciones residuales de estaño y conseguir un color uniforme de la superficie después del recocido; se obtiene una pieza en bruto con múltiples capas;

6) La pieza en bruto con múltiples capas es recocida con un cierto conjunto de condiciones de recocido (550ºC a 750ºC durante un tiempo de 20 a 80 minutos en atmósfera reductora en un horno);

7) La pieza en bruto recocida es enfriada de manera apropiada; y

8) La pieza en bruto enfriada es sometida a bruñido para producir una pieza en bruto preparada para acuñación (RTS).

Se debe comprender que en la etapa 2 de cada una de las realizaciones anteriores la solución de recubrimiento alcalino de cobre puede estar sustituida por una solución de recubrimiento de cobre con cianuro o una solución no ácida para un sustrato de acero.

La influencia de los parámetros operativos antes mencionados del presente procedimiento se puede demostrar mediante los siguientes ejemplos.

EJEMPLOS

Se ha llevado a cabo una serie de experimentos para identificar la ventana operativa efectiva incluyendo parámetros, tales como el grosor relativo de cobre y estaño, la temperatura de recocido del horno, el tiempo de permanencia en el recocido y la composición de la atmósfera de recocido dentro del horno. Los ejemplos 1 a 4 se facilitan para mostrar las ventajas de eliminar el níquel del área de contacto externa del núcleo del sustrato, y añadir una capa metálica superior de cobre o cinc.

Las piezas en bruto que fueron utilizadas, tienen un núcleo de acero y están recubiertas con aproximadamente 4 a 8 μm de níquel y 14 a 25 μm de cobre en el centro de las piezas en bruto. Se utilizó recubrimiento en tambor basculante para los experimentos. Preferentemente, las piezas en bruto pueden tener un núcleo de acero y son dotadas de recubrimiento directamente con capas de cobre sobre el acero, y a continuación dotadas de recubrimiento con diferentes grosores de estaño y una capa superior “flash” de cobre.

Se debe observar que si no se indica de otro modo, los valores de grosor que se han indicado a lo largo de los ejemplos son los del centro del sustrato de múltiples capas (pieza en bruto para acuñación de monedas).

Se utilizaron técnicas de recubrimiento en tambor con las siguientes condiciones para producir las piezas en bruto.

<u>Recubrimiento alcalino de cobre</u>

La composición de la solución alcalina de recubrimiento de cobre es la siguiente:

E-Brite Ultra Cu: 40% en volumen
E-Brite Ultra Cu-E: 10% en volumen

E-Brite Ultra Cu-pHA: 10% en volumen

El recubrimiento electrolítico de cobre fue llevado a cabo en las siguientes condiciones:

Valor pH: 9,8 ± 0,2
Temperatura: 49ºC ± 2º C
Densidad de corriente: 0,2 – 0,5 A/dm^2

Recubrimiento de estaño

La composición de la solución de recubrimiento de estaño es la siguiente:

Sulfato estannoso: 20,0 gramos/litro
Ácido sulfúrico: 8,0% en volumen
Portador Stannolume NF: 2,0% en volumen
Aditivo Stannolume NF: 0,1% en volumen

El recubrimiento electrolítico fue llevado a cabo en las siguientes condiciones:

Temperatura: 20ºC ± 2ºC
Densidad de corriente: 0,25 A/dm^2

EJEMPLO 1

1.1 Condiciones experimentales

Una pieza en bruto para monedas con recubrimiento múltiple incluyendo una capa de níquel de 5 μm, una capa de cobre de 20 μm y una capa de estaño de 2,5 μm fue recocida a 650ºC durante 60 minutos en un ambiente reductor. Se debe observar que estos grosores han sido medidos en el centro de la pieza en bruto dotada de recubrimiento. Durante el recubrimiento debido a diferentes distribuciones de corriente eléctrica en el centro y en el borde de la pieza en bruto, el grosor de recubrimiento de las diferentes capas varía sobre la totalidad de la superficie de la pieza en bruto. Este es el que se llama efecto de hueso de perro, es decir, el recubrimiento es más grueso en el borde que en el centro.

1.2 Resultados

Las figuras 11 y 12 son vistas con microscopio óptico de la sección de la pieza en bruto respectivamente en su centro y en un borde. En la **figura 11**, se aprecia que cuando tiene lugar la difusión se forma una capa difundida con color de bronce dorado hasta una profundidad de 12,36 μm, por debajo de la cual existe una capa rosa. La capa rosa incluye fases ricas en cobre y fases ricas en níquel. Las fases ricas en cobre incluyen una cantidad más reducida de estaño y una cantidad más elevada de cobre. Las fases ricas en níquel se pueden observar en forma de fases dendríticas de color gris oscuro, que se extienden desde el núcleo a través de la capa rosa hasta las proximidades de la interfaz entre la capa de bronce dorado y de la capa rosa. Estas fases dendríticas están distribuidas de forma relativamente uniforme en una profundidad comprendida aproximadamente entre 12 μm y 20 μm desde la superficie superior. No obstante, en la **figura 12,** en el borde de la misma pieza en bruto, no se pueden observar dichas fases dendríticas de color gris oscuro, si bien se encuentran claramente presentes, la capa superior de bronce y la capa rosa. Se debe observar que se observaron algunos productos pequeños difundidos de color gris en la interfaz entre el cobre y el níquel, indicando una ligera interdifusión del níquel dentro del cobre.

EJEMPLO 2

2.1 Condiciones experimentales

Una pieza en bruto para monedas dotada de un recubrimiento múltiple comprendiendo una capa de cobre de 25 μm y una capa de estaño de 2,5 μm fue recocida a una temperatura constante de recocido de 700ºC durante un tiempo de permanencia en recocido de 30 minutos en un ambiente reductor. Se debe observar que estos grosores han sido medidos en el centro de la pieza en bruto dotada de recubrimiento.

2.2 Resultados

Se muestran en las **figuras 13 y 14** las secciones de la parte central y del borde de una pieza en bruto sometida a ataque químico. Las figuras 13 y 14 muestran que no se formaron fases dendríticas de color gris oscuro en la zona rosa de la capa difundida. El grosor de la capa de bronce dorado, tanto en el centro como en el borde de la pieza en bruto dotada de recubrimiento es relativamente uniforme y la capa de bronce dorado difundida es

aparentemente más gruesa que en el caso en el que la pieza en bruto había sido dotada inicialmente de un recubrimiento de una capa de níquel (Ejemplo 1).

EJEMPLO 3

3.1 Condiciones experimentales

Una pieza en bruto para monedas dotada de recubrimiento múltiple comprendiendo una capa de cobre alcalina de 23 μm, una capa de estaño de 2,0 μm y una capa de cobre superior de 0,3 μm fue recocida a una temperatura de recocido constante de 700ºC durante un tiempo de permanencia en el recocido de 30 minutos con un medio reductor compuesto de 15% de H_2 y 85% de N_2.

3.2 Resultados

La figura 15 muestra la pieza en bruto obtenida después del recocido. La pieza en bruto tiene una capa de bronce dorado uniforme. **La figura 16** muestra una vista al microscopio óptico de la sección de la pieza en bruto recocida de la **figura 17**. Se puede apreciar también que, sin níquel, no se formó fase dendrítica de color gris oscuro. También se debe observar que el grosor del bronce dorado con respecto a la capa rosa es mayor que en el caso en el que la pieza en bruto no estaba dotada de recubrimiento con una capa superior de cobre (ver Ejemplo 2). La relación del espesor de la capa de bronce dorado con respecto al grosor de la capa rosa es superior a 1 y se observa que la capa superior de cobre participó de manera completa en una difusión uniforme en la capa de bronce dorado. Como consecuencia, la ausencia de una capa de níquel y la utilización de una capa superior de cobre pueden promover la difusión entre el estaño y el cobre en ciertas condiciones de recocido del presente procedimiento. Del análisis, mediante Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) mostrado en las **figuras 16 y 17** se puede formar una capa de bronce dorado uniforme sobre la pieza en bruto incluyendo 11% de estaño en la capa superior de bronce, tal como se ha mostrado por el análisis EDS (Espectroscopia de Rayos X con energía dispersiva) de la **figura 18**.

EJEMPLO 4

4.1 Condiciones experimentales

Una pieza en bruto para monedas dotada de recubrimiento múltiple incluyendo una capa de níquel de 5 μm, una capa de cobre alcalina de 20 μm, una capa de estaño de 5,0 μm y una capa superior de cinc de 0,3 μm fue recocida a una temperatura constante de recocido de 650ºC durante un tiempo de recocido de 60 minutos en un medio reductor. Se debe observar que estos grosores han sido medidos en el centro de la pieza en bruto dotada de recubrimiento.

4.2 Resultados

La vista en sección tomada con microscopio electrónico con retrodispersión ("back scattering") del centro de la pieza en bruto recocida mostrada en la **figura 19** incluye fases dendríticas en una subregión de la pieza en bruto. El análisis SEM mostrado en la **figura 20** muestra que estas fases dendríticas contienen una cantidad significativa de níquel, incluso a una distancia de 10 a 14 μm de la capa de níquel, en contraste con las fases circundantes ricas en cobre en las que se observa mucho menos níquel. De manera más precisa, el contenido de níquel en estas fases dendríticas es elevado del orden de 20% en peso, mientras que el contenido de níquel en el área circundante rica en cobre es mucho menor de 2% en peso. Estos resultados sugieren que se pueden formar nuevas fases que contienen estaño, níquel y cobre como resultado de difusión entre estos elementos, que una considerable cantidad de átomos de níquel pueden desplazarse hacia arriba, y que una considerable cantidad de átomos de estaño pueden ser consumidos por formación de compuestos intermetálicos ternarios de Ni-Cu-Sn. Estos resultados implican, por lo tanto, que el estaño puede participar de manera insuficiente en la formación de la capa de bronce.

Tal como se aprecia en la **figura 21**, cuando la capa intermedia de cobre es suficientemente gruesa antes del recocido, por ejemplo, en el borde de la pieza en bruto, no se observan después del recocido compuestos intermetálicos ternarios que contengan níquel y estaño. El análisis EDS de la **figura 21** muestra que el níquel se ha difundido dentro de la capa de cobre pero que el contenido de níquel era inferior al que se encontraba en las fases dendríticas de la **figura 19**. En general, puede ser difícil que el cobre se difunda en el níquel, lo que ha sido confirmado también por el análisis EDS. Esta es una de las razones

principales por las que el níquel puede ser utilizado como capa barrera para impedir que el cobre se difunda en otros metales, tales como el oro.

Se debe comprender que se pueden adaptar realizaciones del procedimiento descrito para producir una capa difundida de bronce rojo, es decir, por recubrimiento de estaño con una capa de estaño con un grosor tal que el bronce rojo difundido tiene una concentración de estaño por debajo de 8% en peso aproximadamente.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de un artículo que tiene aspecto de bronce dorado, cuyo procedimiento comprende:

recocido de un sustrato de múltiples capas que comprende:

un núcleo que tiene un área de contacto externa;

una capa de cobre aplicada como recubrimiento sobre el área de contacto externo del núcleo y que tiene un grosor de capa de cobre; y

una capa de estaño aplicada como recubrimiento sobre la capa de cobre;

en el que el área de contacto externa del núcleo no comprende níquel para impedir la formación de compuestos intermetálicos que comprenden estaño y níquel en las proximidades del área del contacto externa durante el recocido;

en el que el recocido es llevado a cabo a una temperatura de recocido durante un tiempo de permanencia en el recocido, siendo controlados la temperatura de recocido y el tiempo de permanencia en el recocido uno de acuerdo uno con el otro, para permitir la difusión de la capa de estaño dentro de la capa de cobre y producir un sustrato recocido que comprende una capa externa de bronce interdifundida que tiene aspecto dorado; y

en el que la capa de estaño es aplicada como recubrimiento con un grosor de la capa de estaño de acuerdo con el grosor de la capa de cobre, de manera que la capa de bronce externa interdifundida tiene un contenido de estaño comprendido aproximadamente entre 8% en peso y 15,8% en peso.

2. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que el grosor de la capa de estaño es tal que la capa de bronce externa interdifundida tiene un contenido de estaño comprendido aproximadamente entre 10% en peso y 15% en peso.

3. Procedimiento, según la reivindicación 2 ó 3, que comprende el control de la temperatura de recocido de acuerdo con diferentes niveles de temperatura para permitir que el sustrato de múltiples capas permanezca a cada nivel de temperatura durante un período del tiempo

de permanencia en el recocido.

4. Procedimiento, según la reivindicación 2 ó 3, que comprende el control de la temperatura de recocido para permitir que el sustrato de múltiples capas permanezca a un nivel de temperatura constante durante el tiempo de permanencia en el recocido.

5. Procedimiento, según la reivindicación 3 ó 4, en el que la temperatura de recocido se encuentra aproximadamente entre 425ºC y 815ºC.

6. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, en el que el recocido comprende hacer pasar el sustrato de múltiples capas por una serie de zonas de calentamiento que funcionan a la temperatura de recocido controlada para el calentamiento del sustrato de múltiples capas a la temperatura de recocido correspondiente.

7. Procedimiento, según la reivindicación 6, en el que el recocido es llevado a cabo en un aparato de recocido que comprende la pluralidad de zonas de calentamiento.

8. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el recocido es llevado a cabo en un horno de recocido de retorta rotativa o en un horno de cinta transportadora.

9. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el tiempo de permanencia en el recocido está comprendido aproximadamente entre 10 minutos y 90 minutos.

10. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el tiempo de permanencia en el recocido está comprendido aproximadamente entre 20 minutos y 30 minutos.

11. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el recocido es llevado a cabo en una atmósfera de recocido que tiene una composición de recocido controlada.

12. Procedimiento, según la reivindicación 11, en el que la composición de recocido comprende como mínimo un componente para producir una atmósfera reductora.

13. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, que comprende además:

efectuar el recubrimiento del núcleo con la capa de cobre para producir un sustrato con recubrimiento de cobre; y

producir el recubrimiento del sustrato recubierto de cobre con la capa delgada de estaño para producir el sustrato de múltiples capas.

14. Procedimiento, según la reivindicación 13, que comprende además:

atacar químicamente la capa de cobre con una solución ácida para producir una superficie con capa de cobre atacada antes del recubrimiento de la capa de estaño, de manera que queda favorecida la adherencia de la capa de estaño sobre la superficie de la capa de cobre atacada.

15. Procedimiento, según la reivindicación 13 ó 14, en el que el recubrimiento de la capa de cobre se lleva a cabo por recubrimiento electrolítico con una solución de recubrimiento electrolítico de cobre no ácida y en el que el recubrimiento de la capa de estaño se lleva a cabo por recubrimiento electrolítico con una solución de recubrimiento electrolítico de estaño que comprende una solución ácida, de cianuro, sin cianuro, neutra, básica o cualquier combinación de las mismas.

16. Procedimiento, según la reivindicación 15, en el que la solución de recubrimiento electrolítico de cobre no ácida es una solución sin cianuro y alcalina.

17. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en el que el grosor de la capa de cobre está comprendido entre 5 μm y 45 μm aproximadamente.

18. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en el que el grosor de la capa de estaño está comprendido entre 1 μm y 7μm aproximadamente.

19. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, en el que la capa de bronce externa interdifundida tiene un grosor comprendido entre 6 μm y 35 μm aproximadamente.

20. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, en el que la capa de cobre comprende una primera capa de cobre aplicada como recubrimiento, que tiene un primer grosor de capa de cobre y una segunda capa de cobre aplicada como recubrimiento contigua a la primera capa de cobre, y que tiene un segundo grosor de capa de cobre y en el que el grosor de la capa de cobre es la suma del primer y segundo grosores de capa de cobre.

21. Procedimiento, según la reivindicación 20, en el que el primer grosor de capa de cobre está comprendido entre 3 μm y 10 μm aproximadamente, y en el que el segundo grosor de capa de cobre está comprendido entre 10 μm y 35 μm aproximadamente.

22. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, en el que el sustrato de múltiples capas comprende además:

una capa metálica superior contigua a la capa de estaño, comprendiendo la capa metálica superior cobre y/o cinc y teniendo un grosor de capa superior.

23. Procedimiento, según la reivindicación 22, en el que el grosor de la capa superior es suficiente para permitir la difusión de la capa de estaño con la capa metálica superior para producir la capa de bronce externa interdifundida y para reducir o impedir la formación de acumulaciones de estaño sobre la superficie exterior durante el recocido.

24. Procedimiento, según la reivindicación 22 ó 23, en el que el grosor de la capa superior está comprendido entre 0,1 μm y 4 μm, aproximadamente.

25. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 24, en el que el sustrato de múltiples capas es una pieza en bruto para acuñación de monedas.

26. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 25, en el que el núcleo está compuesto de acero, aluminio, latón, cobre, aleaciones de los mismos o una combinación de los mismos.

27. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 26, en el que el área de contacto externa no comprende metal o compuesto metálico capaz de formar fases dendríticas intermetálicas en combinación con el estaño.

28. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 26, en el que el área de

contacto externa no comprende cromo, para evitar la formación de fases intermetálicas que comprenden cromo y estaño.

29. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 28, que comprende además:

enfriar con rapidez el sustrato recocido, para parar la interdifusión metálica para producir sustrato templado.

30. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 29, que comprende además:

bruñido de la capa de bronce externa interdifundida del sustrato templado para eliminar cualesquiera compuestos superficiales no deseados y producir un sustrato bruñido que tiene aspecto dorado.

31. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 30, que comprende además:

limpieza y secado del sustrato bruñido para mostrar o incrementar el aspecto dorado del bronce.

32. Artículo con aspecto de bronce dorado que comprende:

un núcleo que tiene un área externa de contacto;

una zona rosa contigua al área de contacto externa del núcleo y que comprende cobre y estaño inducidos por recocido e interdifundidos, teniendo la zona rosa un contenido de estaño por debajo de 8% en peso aproximadamente y no comprendiendo níquel para evitar que no existan fases intermetálicas que comprendan níquel y estaño; y

una zona de bronce dorado contigua a la zona rosa y que comprende cobre y estaño inducidos por recocido e interdifundidos, de manera que el estaño está completamente interdifundido con el cobre y se encuentra presente con una concentración de estaño comprendida aproximadamente entre 8% en peso y 15,8% en peso, teniendo la zona externa del bronce dorado una superficie externa con aspecto de bronce dorado libre de

acumulaciones de estaño.

33. Artículo con aspecto de bronce dorado, según la reivindicación 32, en el que la superficie externa de la zona de bronce dorado está bruñida y se encuentra libre de compuestos superficiales no deseados.

34. Artículo con aspecto de bronce dorado, según la reivindicación 32 ó 33, en el que la zona de bronce dorado y la zona rosa son producidas por recocido de dos capas de recubrimiento contiguas de (i) cobre y (ii) estaño, con una proporción de grosor estaño-cobre suficiente para producir la zona de bronce dorado con una concentración de estaño comprendida entre 8% en peso y 15,8% en peso aproximadamente.

35. Artículo con aspecto de bronce dorado, según la reivindicación 32 ó 33, en el que la zona de bronce dorado y la zona rosa son producidas por el recocido de una primera capa de cobre, una capa intermedia de estaño y una capa superior de cobre y/o cinc que tienen grosores respectivos suficientes para producir la zona de bronce dorado con una concentración de estaño comprendida entre 8% en peso y 15% en peso aproximadamente.

36. Artículo con aspecto de bronce dorado, según la reivindicación 35, en el que la capa superior de cobre y/o cinc tiene un grosor comprendido entre 0,1 μm y 0,8 μm aproximadamente.

37. Artículo con aspecto de bronce dorado, según cualquiera de las reivindicaciones 32 a 36, que comprende un contenido variable de estaño desde una interfaz entre el núcleo y la zona rosa a la superficie externa de la zona de bronce dorado.

38. Artículo con aspecto de bronce dorado, según la reivindicación 37, en el que el contenido variable de estaño aumenta desde la interfaz entre el núcleo y la zona rosa a la superficie externa de la zona de bronce dorado.

39. Artículo con aspecto de bronce dorado, según cualquiera de las reivindicaciones 32 a 38, en el que el núcleo comprende acero, aluminio, latón, cobre, aleaciones de los mismos o una combinación de los mismos.

40. Artículo con aspecto de bronce dorado, según cualquiera de las reivindicaciones 32 a 39, en el que la zona de bronce dorado comprende además cinc interdifundido con el cobre

y el estaño.

41. Artículo con aspecto de bronce dorado, según cualquiera de las reivindicaciones 32 a 40, que tiene la forma de una moneda, un disco, un objeto plano, o análogos.

42. Sustrato con múltiples capas para utilización en la producción de un artículo con aspecto de bronce dorado, comprendiendo el sustrato con múltiples capas:

un núcleo que tiene un área de contacto externa;

una capa de cobre aplicada como recubrimiento sobre el área de contacto externa del núcleo y que tiene un grosor de capa de cobre; y

una capa de estaño aplicada como recubrimiento sobre la capa de cobre;

en el que el área de contacto externa del núcleo no comprende níquel para impedir la formación de compuestos intermetálicos que comprenden estaño y níquel en las proximidades del área externa de contacto durante un tratamiento de recocido; y

en el que la capa de estaño tiene un grosor de capa de estaño de acuerdo con el grosor de la capa de cobre de manera que la capa de estaño y la capa de cobre se interdifunden en el tratamiento de recocido formando una capa de bronce que tiene un contenido de estaño comprendido entre 8% en peso y 15,8% en peso aproximadamente.

43. Sustrato con múltiples capas, según la reivindicación 42, que comprende además:

una capa metálica superior que comprende cobre y/o cinc aplicados como recubrimiento sobre la capa de estaño.

44. Utilización del procedimiento definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 31 para la producción de piezas en bruto para la acuñación de monedas.

45. Utilización del artículo con aspecto de bronce dorado, según cualquiera de las reivindicaciones 32 a 42, como material para la acuñación de monedas.

46. Utilización del sustrato de múltiples capas definido en las reivindicaciones 42 ó 43 para

producir un artículo con aspecto de bronce dorado mediante recocido.

47. Procedimiento para la fabricación de un artículo que tiene aspecto de bronce dorado, cuyo procedimiento comprende:

recocido de un sustrato de múltiples capas que comprende:

un núcleo que tiene un área de contacto externa;

una capa de cobre aplicada como recubrimiento sobre el área de contacto externa del núcleo y que tiene un grosor de capa de cobre;

una capa de estaño aplicada como recubrimiento sobre la capa de cobre y que tiene un grosor de capa de estaño; y

una capa metálica superior aplicada como recubrimiento sobre la capa de estaño, comprendiendo la capa metálica superior cobre y/o cinc y teniendo un grosor de capa superior;

en el que el recocido es llevado a cabo a temperaturas crecientes de recocido durante un tiempo de permanencia en el recocido, siendo controlados las temperaturas de recocido y el tiempo de permanencia en el recocido de acuerdo uno con otro para permitir la difusión de la capa de estaño dentro de la capa de cobre y producir un sustrato recocido que comprende una capa de bronce externa interdifundida que tiene aspecto dorado; y

en el que el grosor de la capa de estaño y el grosor de la capa superior se seleccionan para permitir la difusión de la capa de estaño con la capa de cobre y la capa metálica superior para producir la capa de bronce externa interdifundida que tiene una concentración de estaño comprendida entre 8% en peso y 15,8% en peso aproximadamente, y para reducir o impedir la formación de acumulaciones de estaño durante el recocido.

48. Procedimiento para la producción de un artículo que tiene un aspecto de bronce rojo, cuyo procedimiento comprende:

recocido de un sustrato de múltiples capas que comprende:

un núcleo que tiene un área de contacto externa;

una capa de cobre aplicada como recubrimiento sobre el área de contacto externa del núcleo y que tiene un grosor de capa de cobre; y

una capa de estaño aplicada como recubrimiento sobre la capa de cobre;

en el que el área de contacto del núcleo no comprende níquel para impedir la formación de compuesto intermetálico que comprenda estaño y níquel en las proximidades del área de contacto externa durante el recocido;

en el que el recocido es llevado a cabo a una temperatura de recocido durante un tiempo de permanencia en el recocido, estando controlados la temperatura de recocido y el tiempo de permanencia en el recocido uno de acuerdo con otro para permitir la difusión de la capa de estaño en la capa de cobre y producir un sustrato recocido que comprende una capa de bronce externa interdifundida que tiene aspecto dorado; y

en el que la capa de estaño es aplicada como recubrimiento con un grosor de capa de estaño de acuerdo con el grosor de la capa de cobre de manera que la capa de bronce externa interdifundida tiene un contenido de estaño por debajo de 8% en peso aproximadamente.

49. Procedimiento, según la reivindicación 48, que comprende además una o varias etapas o características tal como se definen en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 31.

50. Artículo producido de acuerdo con el procedimiento de la reivindicación 49.

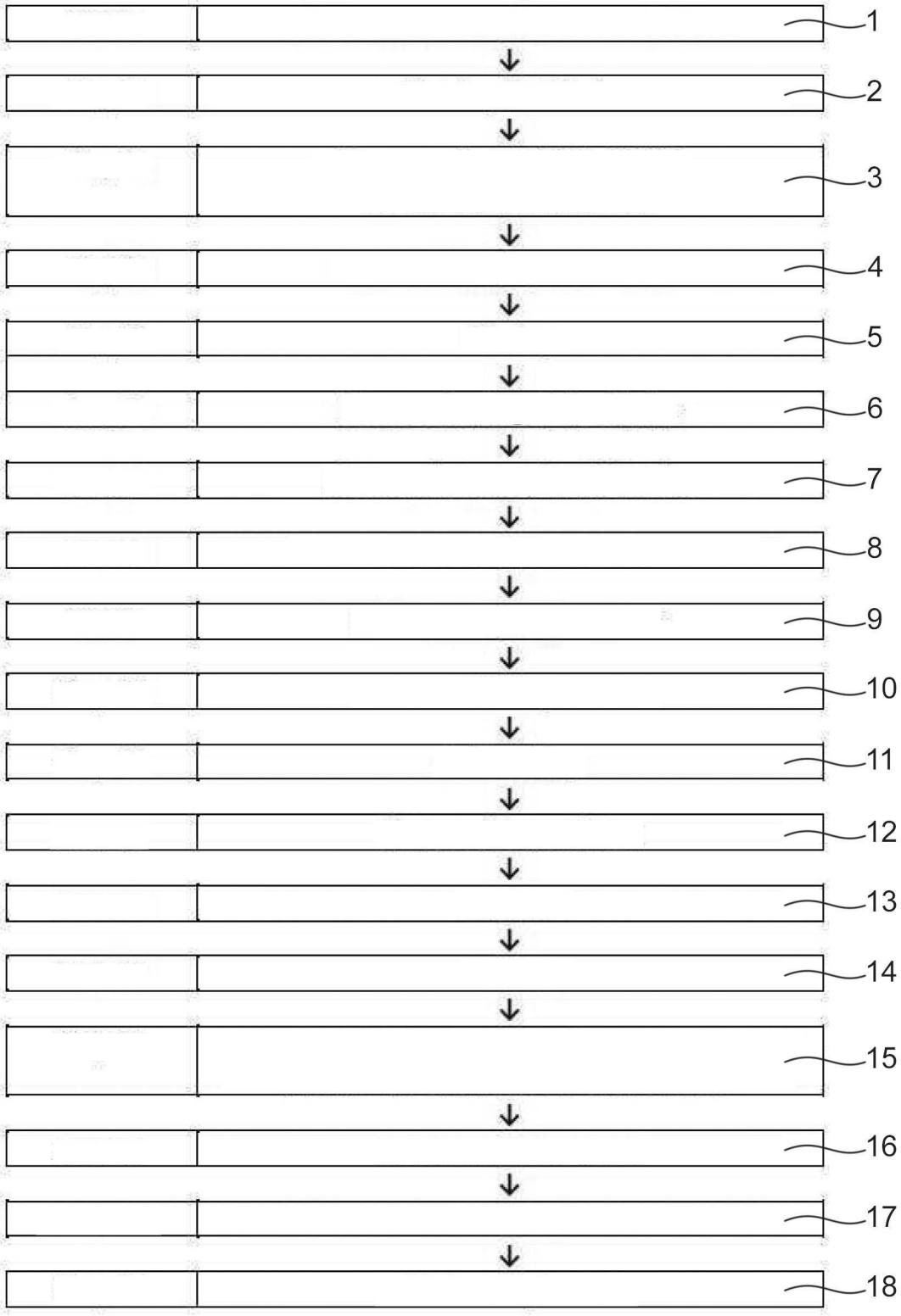

FIG. 1

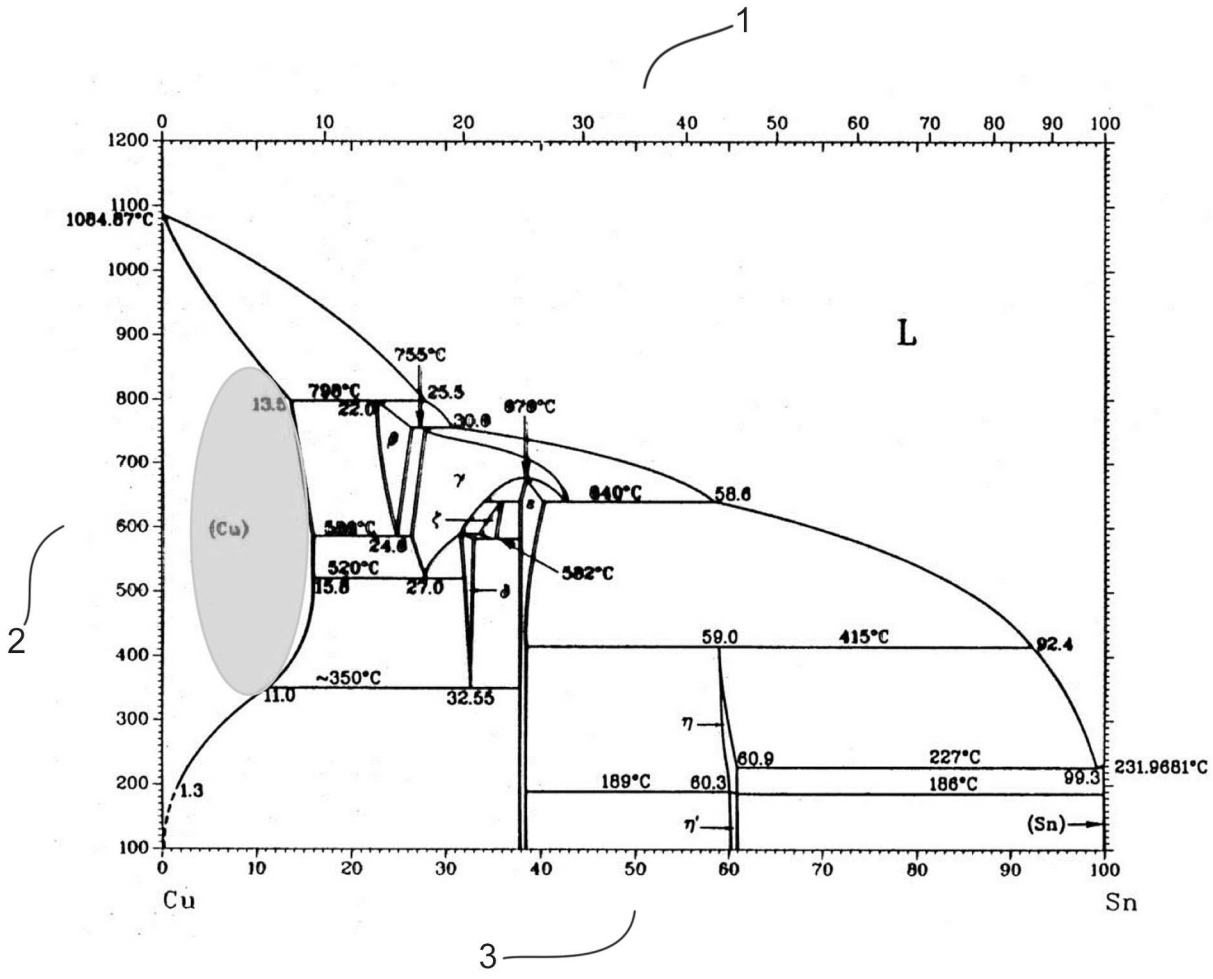
1
2
3
L
1084.87°C
755°C
798°C
25.5
13.5
22.0
30.0
670°C
640°C
58.6
(Cu)
24.6
520°C
15.8
27.0
582°C
59.0
415°C
92.4
~350°C
11.0
32.55
60.9
227°C
231.9681°C
189°C
60.3
186°C
99.3
1.3
(Sn)
Cu
Sn

FIG. 2

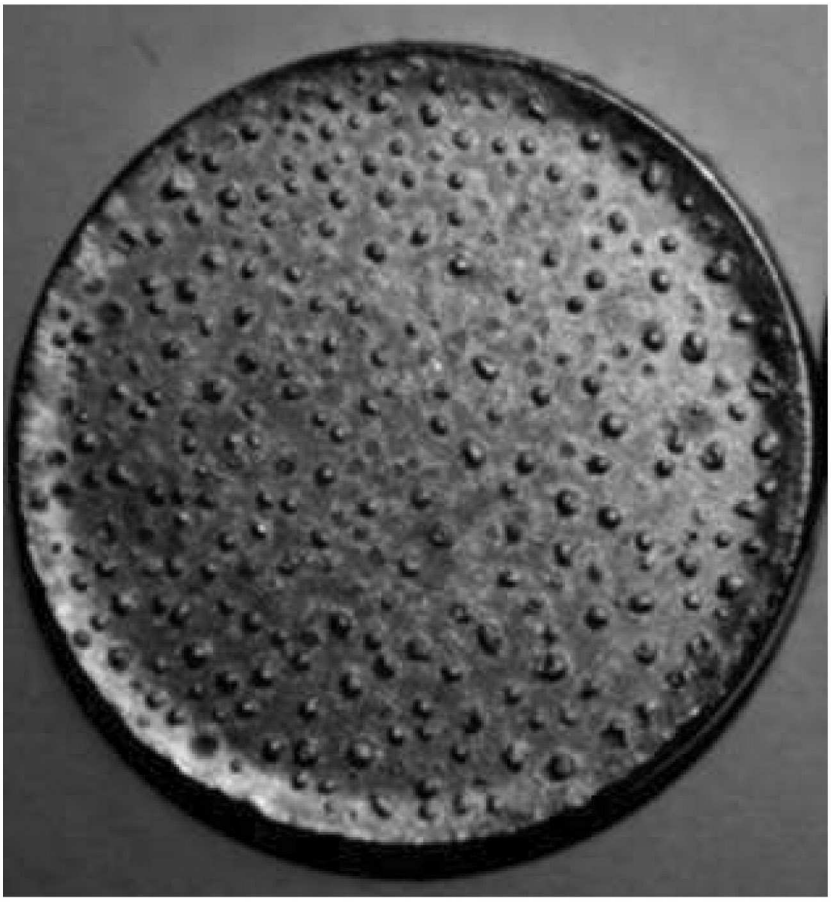

FIG. 3



FIG. 4

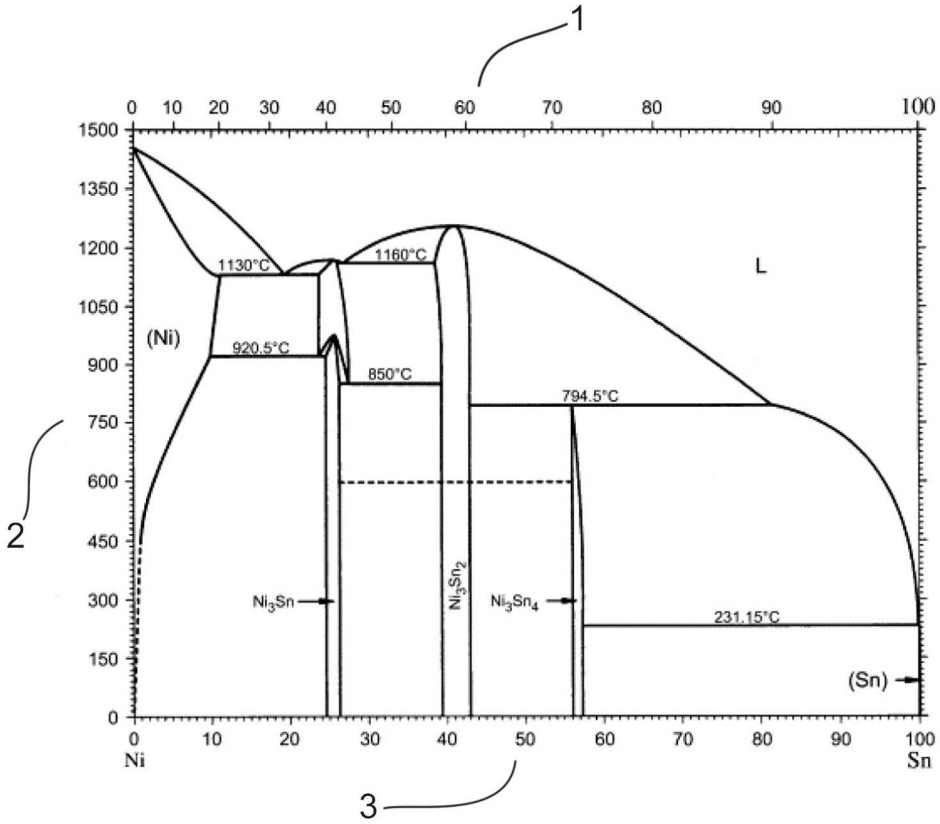
1
2
3
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100
1500
1350
1200
1050
900
750
600
450
300
150
0
1130°C
1160°C
L
(Ni)
920.5°C
850°C
794.5°C
Ni3Sn
Ni3Sn2
Ni3Sn4
231.15°C
(Sn)
Ni
Sn

FIG. 5

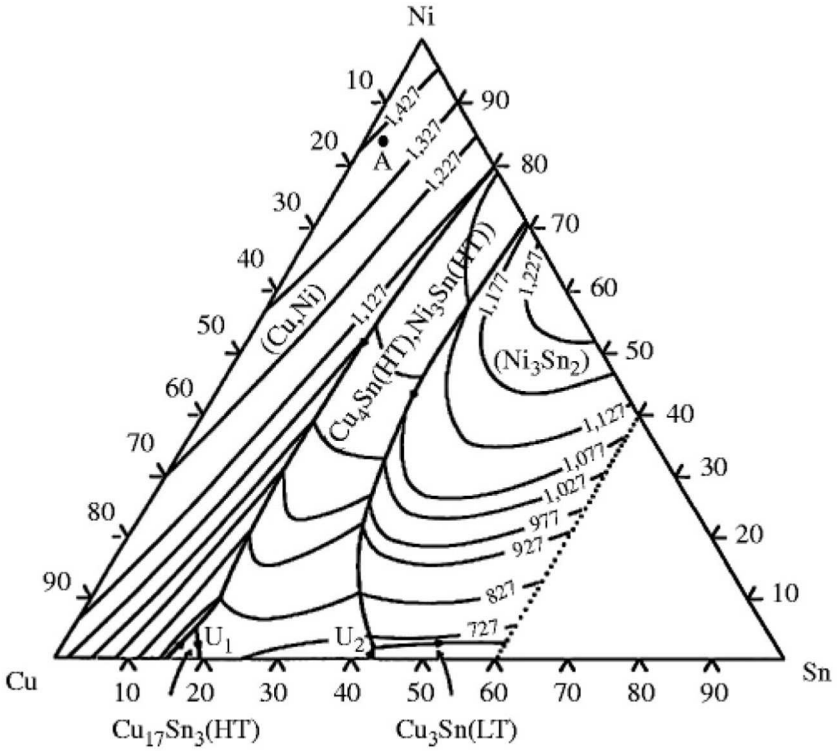
Ni
Cu
Sn
10
20
30
40
50
60
70
80
90
1,427
1,327
1,227
1,177
1,127
1,077
1,027
977
927
827
727
A
(Cu,Ni)
Cu4Sn(HT),Ni3Sn(HT))
(Ni3Sn2)
U1
U2
Cu17Sn3(HT)
Cu3Sn(LT)

FIG. 6

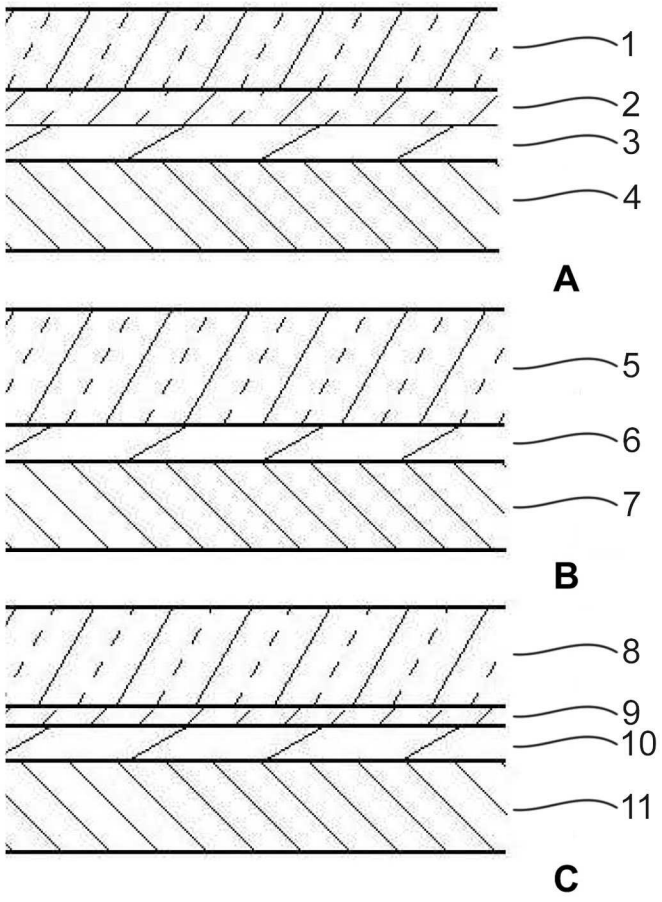

FIG. 7

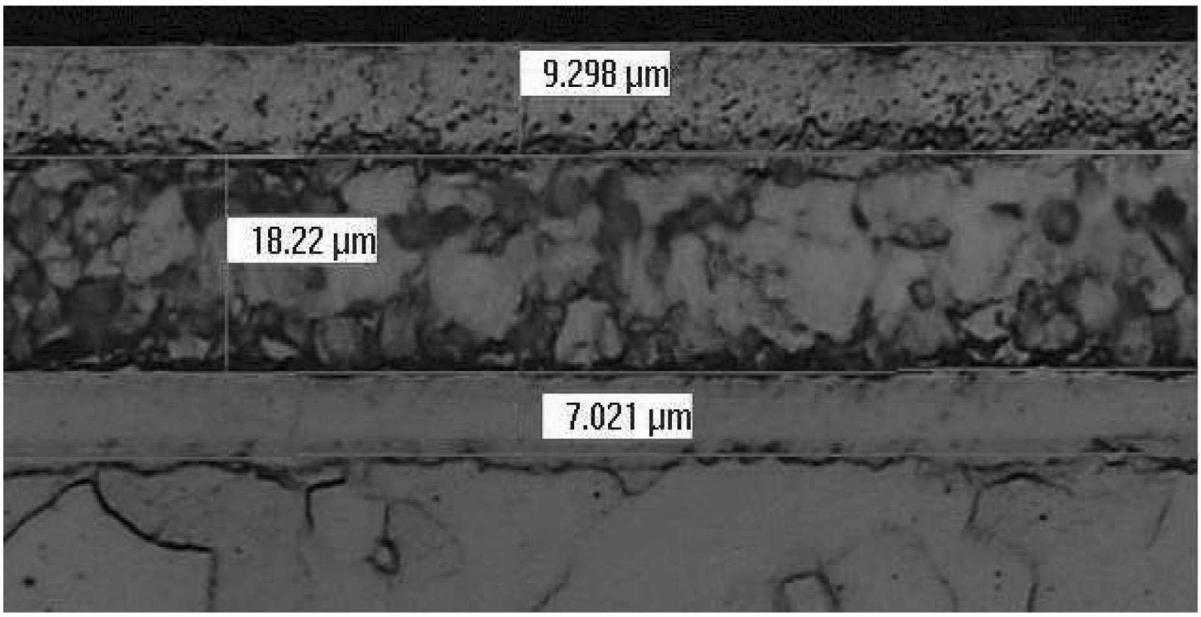

FIG. 8

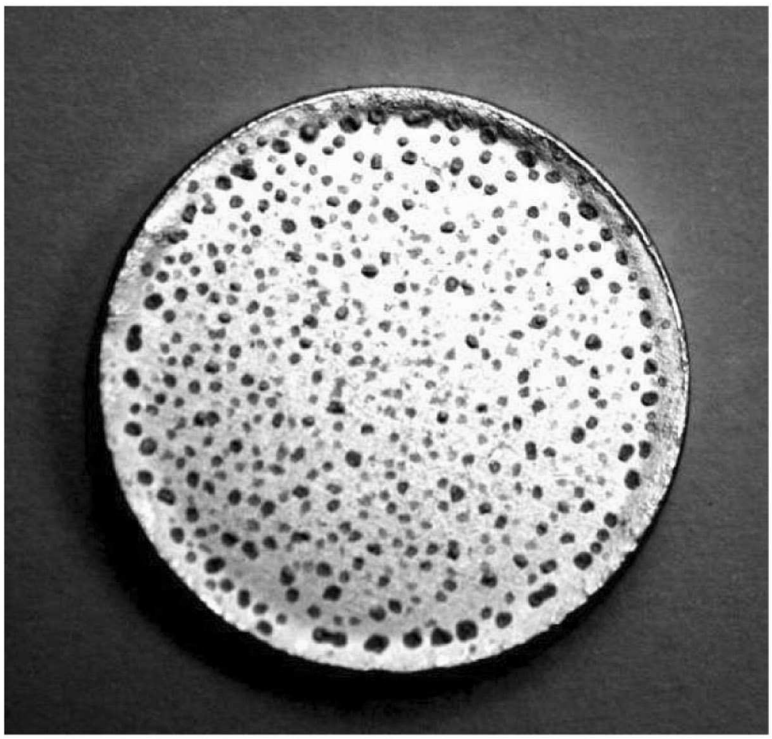

FIG. 9

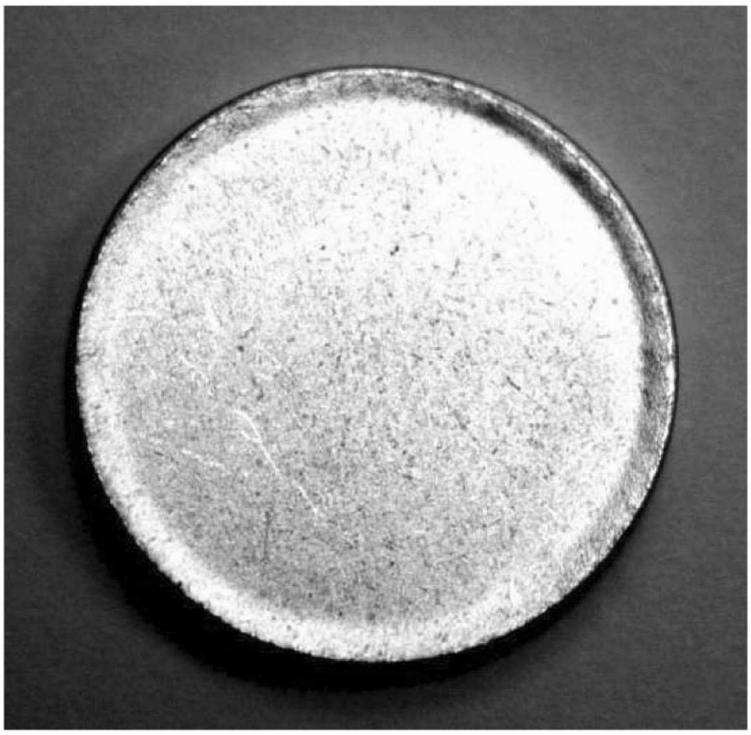

FIG. 10

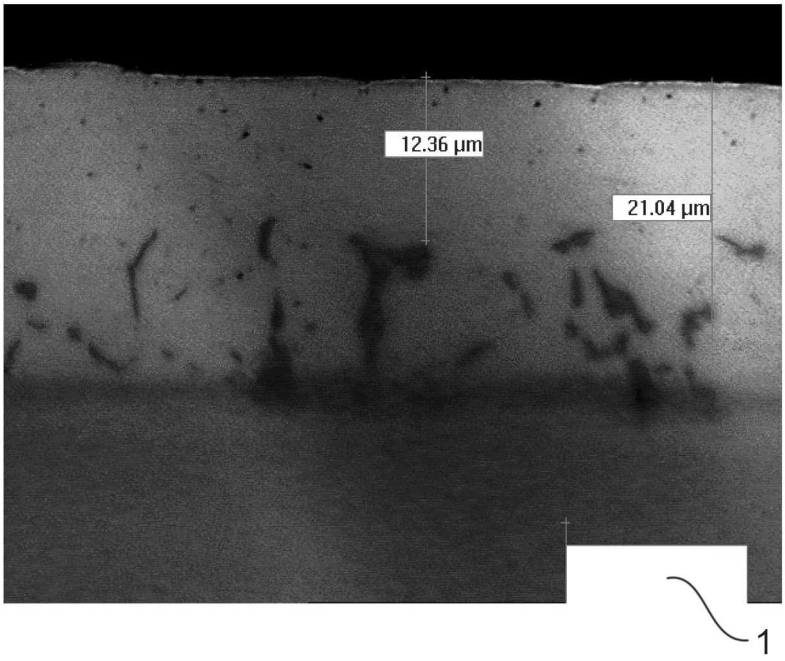

FIG. 11

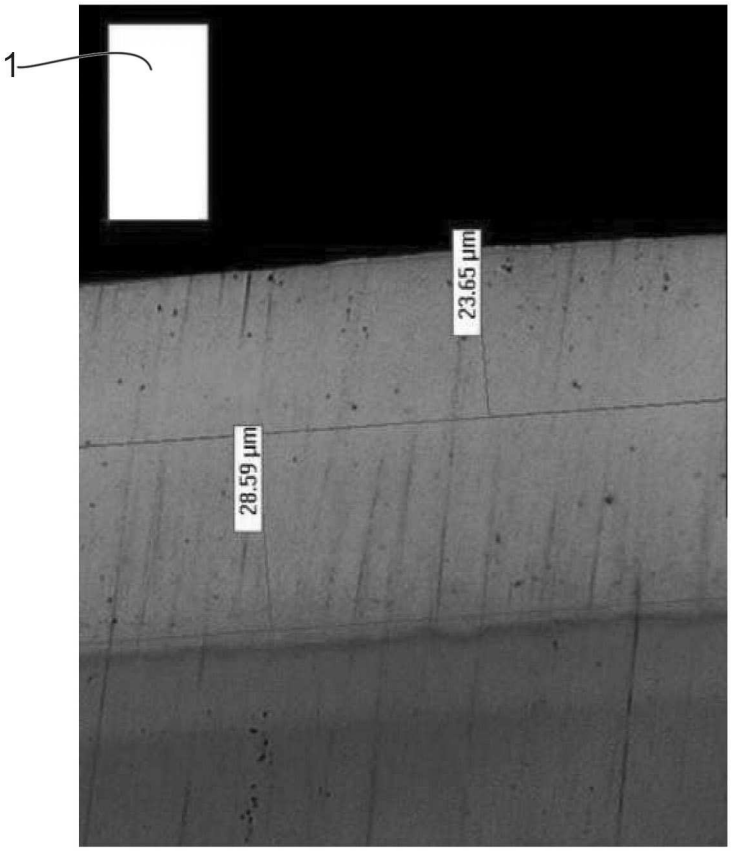

FIG. 12

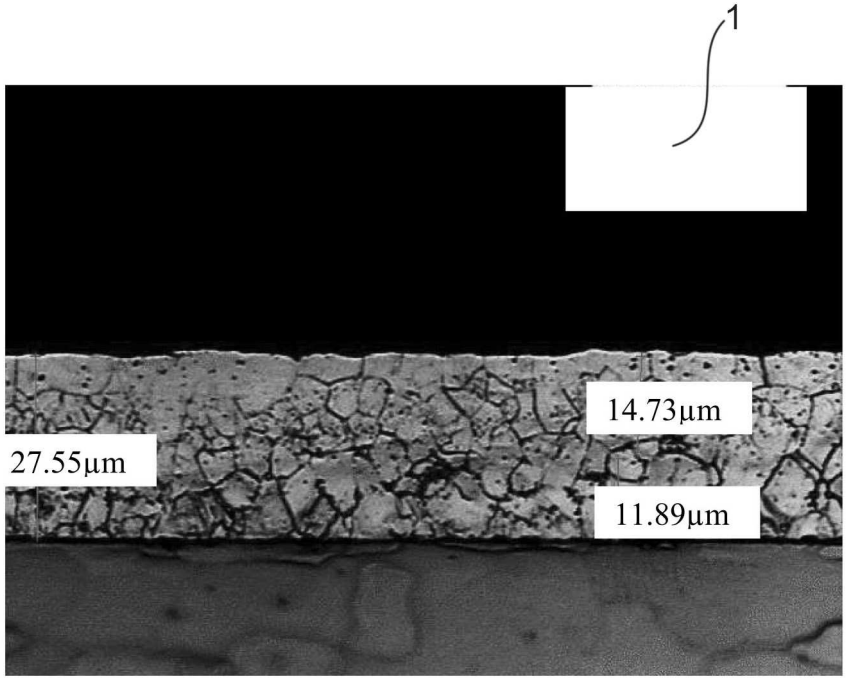

FIG. 13

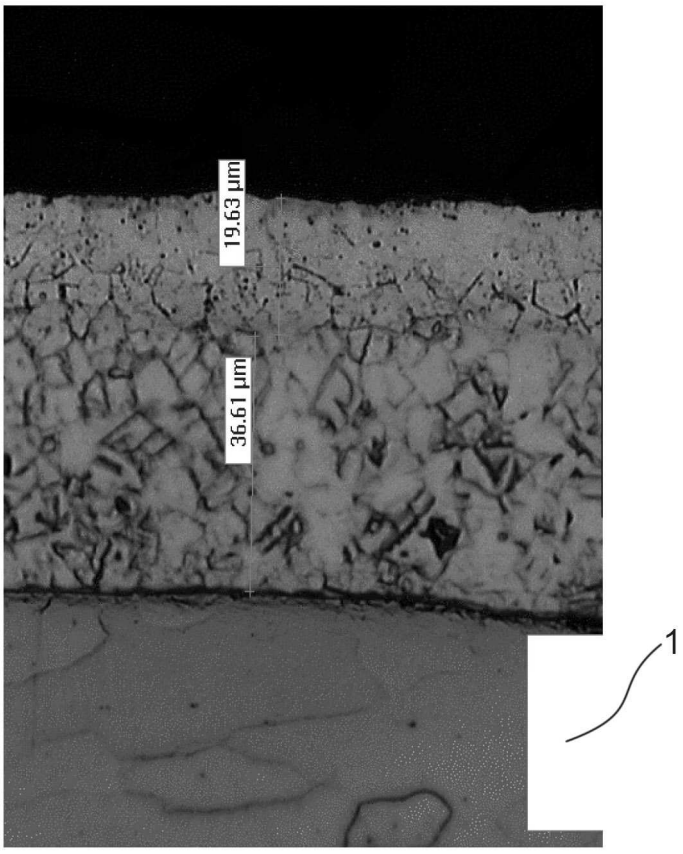

FIG. 14

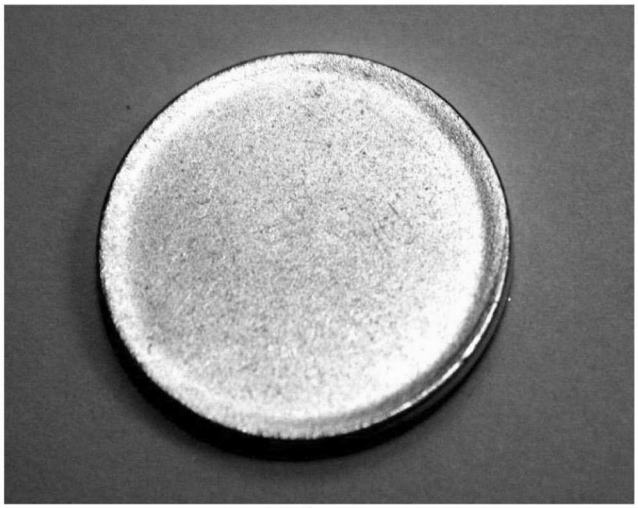

FIG. 15

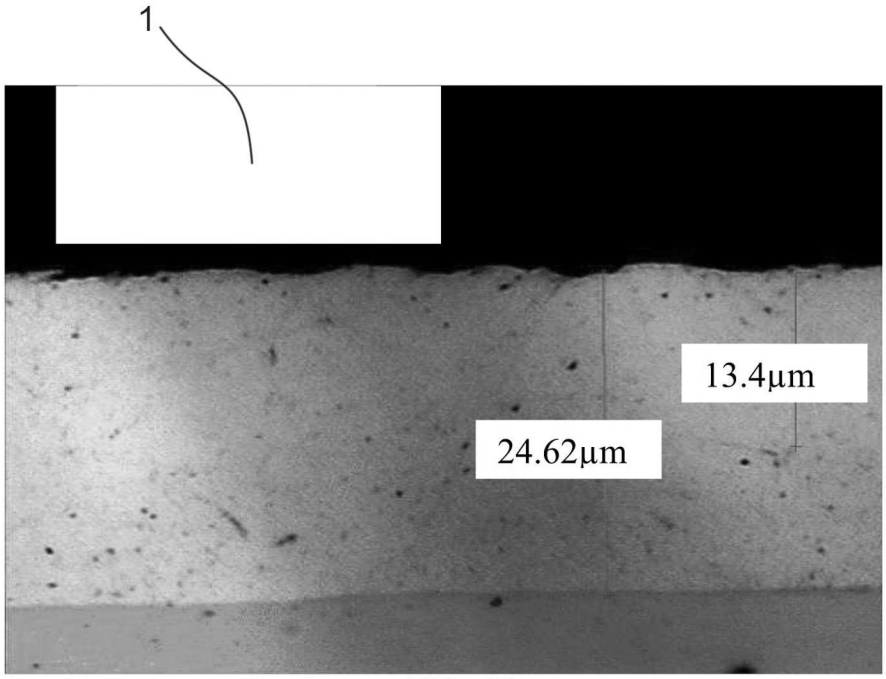

FIG. 16

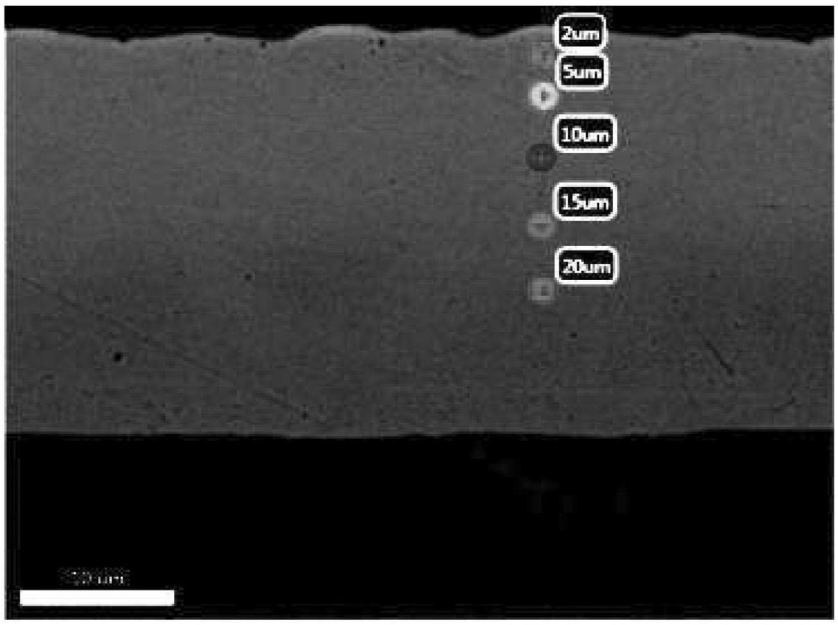
2um
5um
10um
15um
20um

FIG. 17

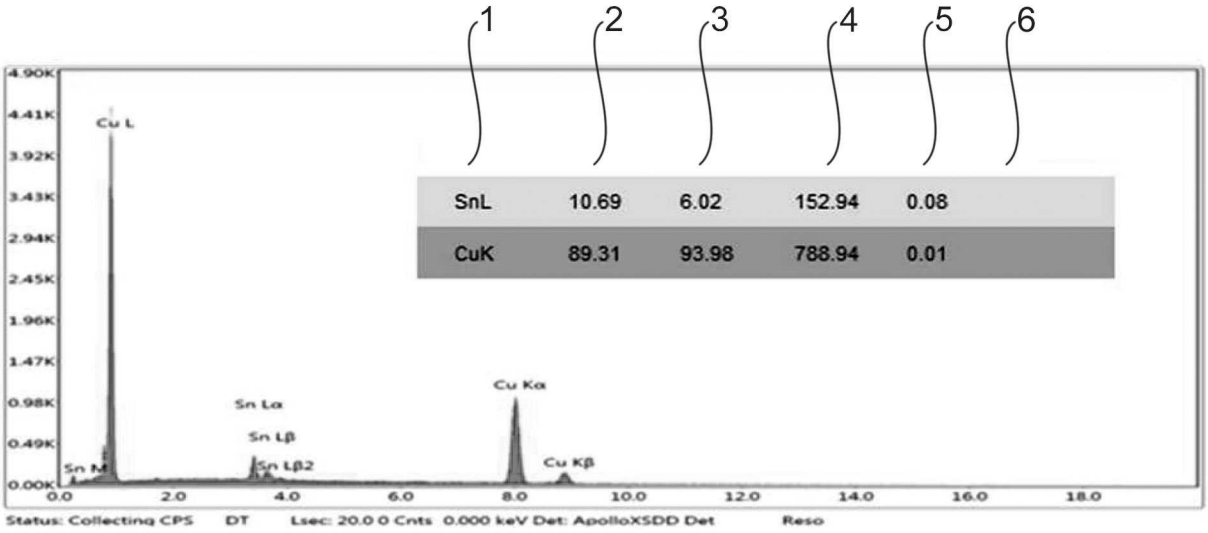
1
2
3
4
5
6
SnL 10.69 6.02 152.94 0.08
CuK 89.31 93.98 788.94 0.01
Cu L
Sn La
Sn Lβ
Sn Lβ2
Sn M
Cu Kα
Cu Kβ
4.90K
4.41K
3.92K
3.43K
2.94K
2.45K
1.96K
1.47K
0.98K
0.49K
0.00K
0.0
2.0
4.0
6.0
8.0
10.0
12.0
14.0
16.0
18.0
Status: Collecting CPS DT Lsec: 20.0 0 Cnts 0.000 keV Det: ApolloXSDD Det Reso

FIG.18

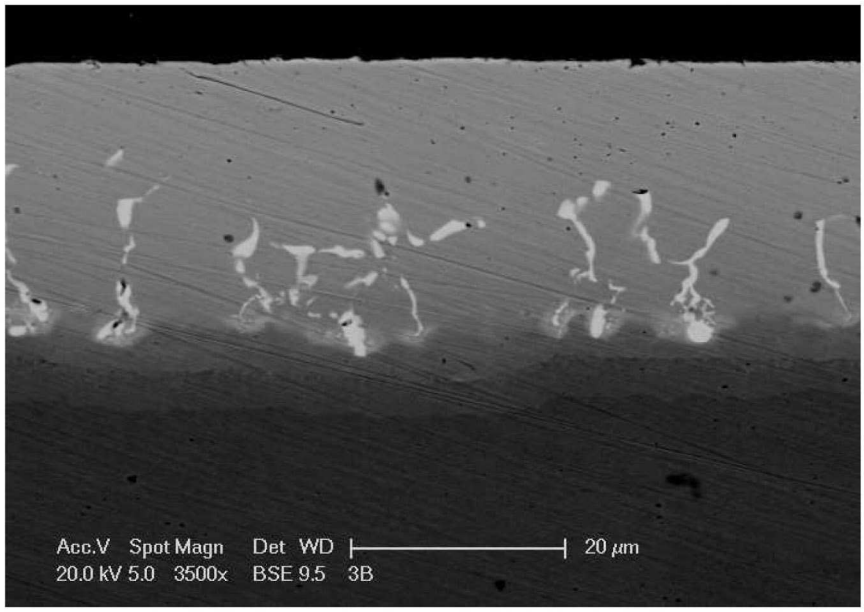
Acc.V Spot Magn Det WD 20 μm
20.0 kV 5.0 3500x BSE 9.5 3B

FIG. 19

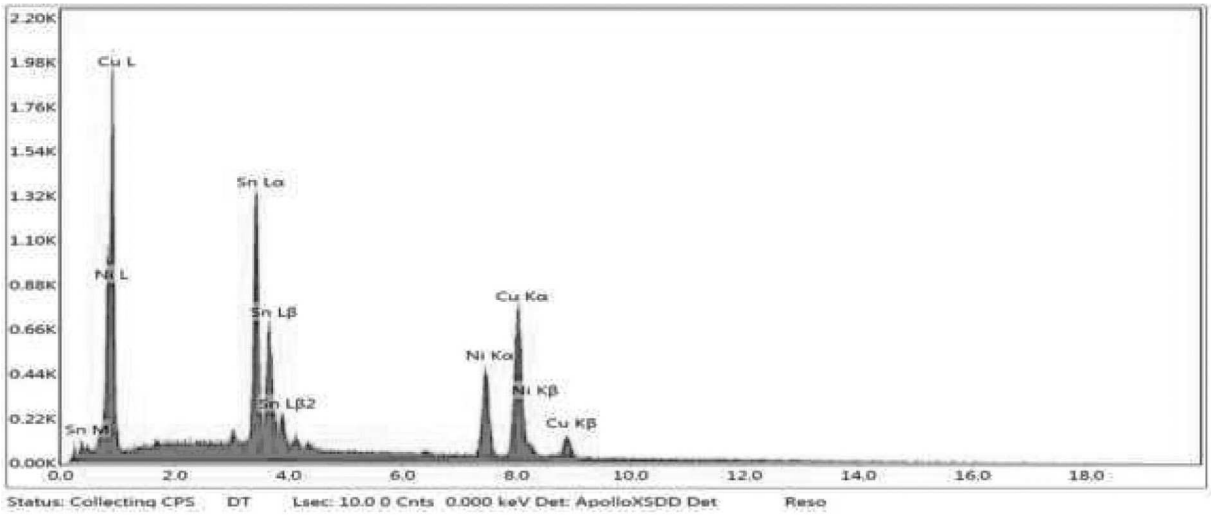
2.20K
1.98K
1.76K
1.54K
1.32K
1.10K
0.88K
0.66K
0.44K
0.22K
0.00K
Cu L
Ni L
Sn Lα
Sn Lβ
Sn Lβ2
Sn M
Cu Kα
Ni Kα
Ni Kβ
Cu Kβ
0.0
2.0
4.0
6.0
8.0
10.0
12.0
14.0
16.0
18.0
Status: Collecting CPS DT Lsec: 10.0 0 Cnts 0.000 keV Det: ApolloXSDD Det Reso

FIG. 20

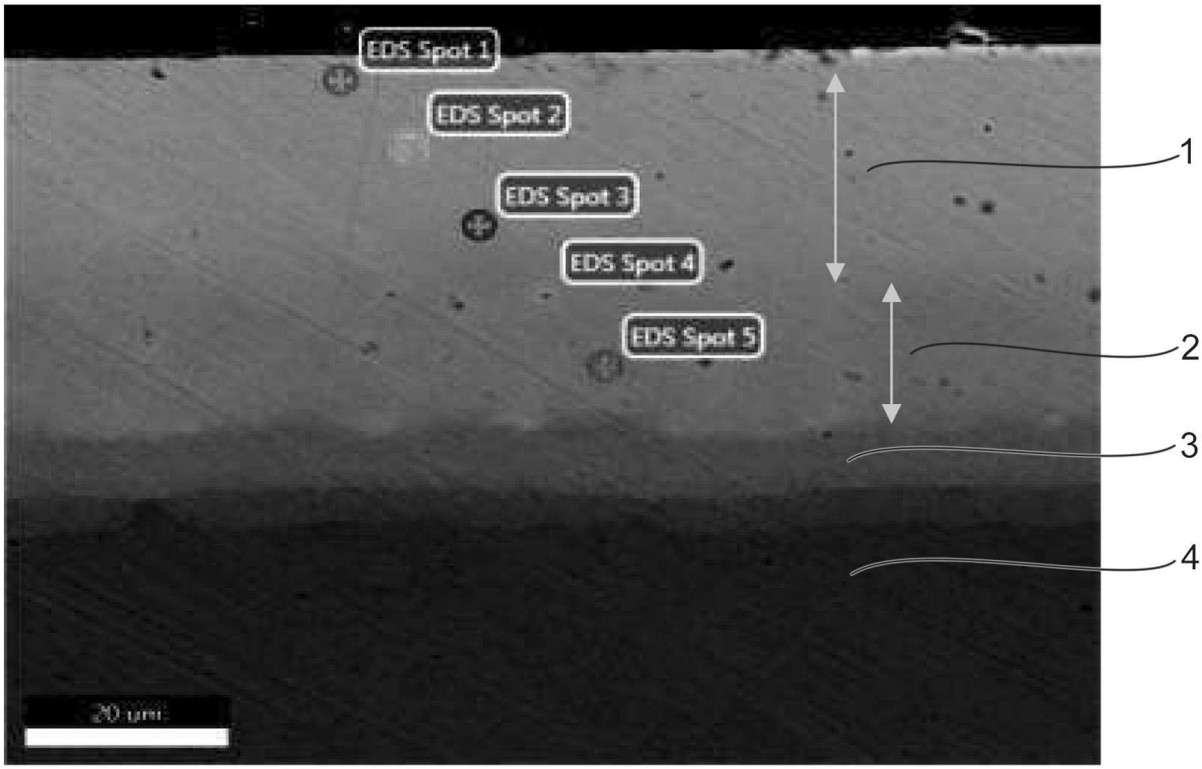

FIG. 21

OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(21) N.º solicitud: 201590044

(22) Fecha de presentación de la solicitud: 08.11.2012

(32) Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

(51) **Int. Cl. :** Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	(56) **Documentos citados**	**Reivindicaciones afectadas**
A	WO 2012075572 A1 (ROYAL CANADIAN MINT) 14.06.2012, página 3, línea 16 – página 4, línea 4; página 7, líneas 3-20.	1-50
A	CN 102108533 B (SHANGAI MINT CO LTD) 29.06.2011, (resumen) [en línea] Resumen de la base de datos WPI. Recuperado de EPOQUE.	1-50
A	US 2006286400 A1 (MCDANIEL et al.) 21.12.2006	1-50

Categoría de los documentos citados
X: de particular relevancia
Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría
A: refleja el estado de la técnica
O: referido a divulgación no escrita
P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones ☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe	**Examinador**	**Página**
30.09.2015	A. Rúa Aguete	1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C25D3/02 (2006.01)
C25D5/50 (2006.01)
B32B15/01 (2006.01)
A44C21/00 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C25D, B32B, A44C

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, TXTE

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 30.09.2015

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	1-50	**SI**
	Reivindicaciones		**NO**
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	1-50	**SI**
	Reivindicaciones		**NO**

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	WO 2012075572 A1 (ROYAL CANADIAN MINT)	14.06.2012
D02	CN 102108533B B (SHANGAI MINT CO LTD)	29.06.2011
D03	US 2006286400 A1 (MCDANIEL et al.)	21.12.2006

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es un procedimiento para la fabricación de un artículo que tiene aspecto de bronce dorado por recubrimiento electrolítico de un núcleo que no comprende níquel en su cara externa con múltiples capas metálicas que incluyen como mínimo una capa de cobre y una capa de estaño, que se someten a recocido para la difusión del estaño en cobre en condiciones controladas de tiempo y temperatura. También es objeto de la invención la utilización de dicho procedimiento para la producción de piezas en bruto para la acuñación de monedas y el artículo obtenido mediante dicho procedimiento.

El documento D1 divulga un procedimiento para el recubrimiento de un núcleo con múltiples capas metálicas que incluyen como mínimo una capa de cobre y una capa de estaño que se someten a recocido para la difusión del estaño en cobre en condiciones controladas de tiempo y temperatura para la obtención de una capa externa de bronce dorado. (Ver página 3, párrafos 4 y 6) Este documento no divulga la eliminación de la capa de níquel sobre el núcleo, siendo un factor fundamental debido a los efectos negativos que conlleva su presencia al producir un consumo no deseado de estaño y reduciendo su disponibilidad para la formación de una aleación de bronce dorado.

El documento D2 divulga un procedimiento para el recubrimiento electrolítico de un núcleo con múltiples capas metálicas que incluyen una capa de cobre y una capa de una aleación de cobre y estaño y sometiendo al conjunto a recocido en condiciones controladas de temperatura y tiempo. No se encuentra divulgada la influencia negativa de la presencia de níquel ni el color resultante en la capa externa del artículo fabricado. (Ver resumen WPI).

El documento D3 divulga un procedimiento para el recubrimiento electrolítico de un núcleo con múltiples capas metálicas que incluyen una capa de cobre y una capa de estaño o una capa de cobre, una capa de estaño y una capa de zinc y calentando el conjunto para producir un acabado de bronce (ver párrafos 28 y 29). No se encuentra divulgado el efecto negativo de la presencia de níquel entre el núcleo y la capa de cobre para el consumo no deseado de estaño.

Por lo tanto, ni los documentos D1 a D3 citados ni cualquier combinación relevante de los mismos divulga un procedimiento para la fabricación de un artículo que tiene aspecto de bronce dorado por recubrimiento electrolítico de un núcleo con múltiples capas metálicas que incluyen al menos una capa de cobre y una capa de estaño, en el que la ausencia de una capa de níquel entre el núcleo del sustrato y la capa de cobre impide el consumo no deseado de estaño por la formación de compuestos intermetálicos. Este fenómeno reduce la disponibilidad de estaño en la capa externa para formar bronce dorado por interdifusión con el cobre y en el caso de que la cantidad de estaño no sea suficiente, el color de la capa externa no es el bronce dorado deseado.
Por lo tanto, la invención tal y como se recoge en las reivindicaciones 1 a 50 de la solicitud es nueva e implica actividad inventiva. (Art. 6 y 8 LP).