

440262

11 NOV 1975
CONCEDIDA

Int. Cl. C23C

PATENTE DE INVENCION

5 que por veinte años se solicita a favor de MESSERSCHMITT-BOLKOW-BLOHM GmbH., de nacionalidad alemana, con domicilio en 8 München 80 (Alemania) y que ha de recaer sobre: "PROCEDIMIENTO PARA APLICAR SOBRE PIEZAS DE TITANIO O DE ALEACIONES DE TITANIO UN RECUBRIMIENTO METALICO FIJAMENTE ADHERIDO".

Memoria Descriptiva

10 El registro de Patente de Invención que se solicita tiene por objeto garantizar la explotación exclusiva en todo el territorio nacional y sus posesiones de un procedimiento para aplicar sobre piezas de titanio o de aleaciones de titanio un recubrimiento metálico fijamente adherido, conforme se describe a continuación.

POOR
QUALITY

El invento se refiere a un procedimiento para aplicar recubrimientos metálicos adheridos fijamente sobre titanio y aleaciones de titanio.

5 El titanio y las aleaciones de titanio se caracterizan por una serie de propiedades excelentes, que han traído consigo que su utilización en la técnica, sobre todo en la aviación y navegación espacial, hayan ganado sustancialmente importancia. Ahora bien, el titanio y sus aleaciones adolecen también de una serie de inconvenientes, que no son tolerables precisamente en los casos especiales citados anteriormente, tales como, por ejemplo, la mala propiedad de deslizamiento, la fuerte abrasión y la tendencia al desgaste con un rozamiento seco. En las piezas de titanio se produce además la corrosión por rozamiento, provocada por una alta presión superficial en uniones mediante tornillos, pernos y similares.

10 Han sido propuestos ya toda una serie de procedimientos encaminados a eliminar, o por lo menos a reducir las citadas características negativas. Así, por ejemplo, para mejorar las propiedades de desgaste de piezas de titanio se recomienda someterlas a un tratamiento térmico en baños de sales, o bien llevar a cabo separaciones de metal galvánicas y respectivamente sin corriente.

15 Muchos de estos procedimientos pueden prevalecer de manera ventajosa únicamente cuando las cargas a que son sometidas las piezas de construcción son relativamente pequeñas. Si se producen cargas mayores, resulta precisa la aplicación de otros materiales adicionales, tal como, por ejemplo, la aplicación de una capa de acero. Ahora bien, las favorables relaciones de peso alcanzables mediante el titanio sufren con ello un fuerte menoscabo -con frecuencia ya no tolerable- sobre todo en atención al hecho de que en la aplicación de capas metálicas adheridas fuertemente se presentan dificultades considerables, debido a que el titanio presenta una fuerte tendencia a combi-

narse con el oxígeno y el nitrógeno. Ya a la temperatura ambiente se forman sobre superficies de titanio recién limpiadas nuevas capas de óxido y de nitruro, con una gran rapidez. Estas capas muy delgadas son conductoras eléctricamente, de modo que si bien se pueden obtener recubrimientos galvánicos, su adherencia es en cambio insatisfactoria y con frecuencia no reproducible.

Esta afinidad del titanio y de las aleaciones de titanio respecto al oxígeno y el nitrógeno, y la formación a ello inherente de capas cubridoras no metálicas, dificultan la aplicación de recubrimientos metálicos adheridos fijamente sobre los materiales mencionados.

La solicitud de patente alemana publicada y examinada n.º 1.072.860 ha dado a conocer a este respecto un procedimiento para limpiar las superficies de metales y aleaciones que tengan una gran afinidad con relación al oxígeno y el nitrógeno, procedimiento por el cual las superficies que han de ser limpiadas se exponen a la acción de un líquido orgánico, por ejemplo, ésteres y alcoholes. Con ello se pretende que no se produzca una reacción de los halógenos con el líquido, por la que se produzcan compuestos que estorben la metalización. Ahora bien, tal como ha demostrado la práctica, también con ello resulta muy difícil aplicar capas de deslizamiento más gruesas, para conseguir superficies desgastables.

Para unir una capa metálica aplicada por proyección, con una superficie metálica relativamente lisa, ha sido dado a conocer un proceso de soldadura de fusión, en el que un electrodo de níquel deposita trocitos pequeños de níquel sobre la superficie del metal básico, fundiéndose éstos entonces sobre éste. Mientras se funde el níquel sobre el metal básico, las capas aplicadas a continuación por proyección se unen tan solo mecánicamente con el metal básico y las anteriores partículas de níquel. La resistencia mecánica de esta -

unión es en absoluto insuficiente, sobre todo para fines de la aviación y de la navegación espacial.

Otro procedimiento conocido hasta ahora para aplicar capas adicionales, es el llamado procedimiento de soldadura por inyección. Aquí se proyecta sobre la superficie del metal básico una capa de molibdeno. Con ello, si bien se consigue una unión buena entre la capa de metal básico y el metal proyectado encima, en cambio se requieren para la unión entre el molibdeno y el metal básico -si esta unión ha de ser suficiente para las más frecuentes aplicaciones- medidas adicionales considerables, tal como, por ejemplo, la aplicación de una red de ranuras en la superficie del metal básico, con lo que adicionalmente a la unión por adherencia, se viene a sumar el enlace mecánico entre la capa de soporte y el molibdeno proyectado encima. Otro gran inconveniente de los procedimientos de unión citados anteriormente estriba en que requieren un gran calor, con lo que originan una deformación del metal básico.

Por la solicitud de patente alemana publicada y examinada nº. 1.293.515 ha sido dado a conocer un procedimiento para mejorar la adherencia de capas metálicas mediante una asperización previa de la superficie del metal básico, procedimiento en virtud del cual la asperización de la superficie se preactiva mediante chispas eléctricas, empleando para ello un electrodo que no se consume, y formándose pequeñas cavidades y agujeros. Después de asperizada la superficie, se proyecta encima una delgada capa intermedia de metal, que asimismo se asperiza mediante chispas eléctricas empleando un electrodo metálico que no se consume, y que al mismo tiempo queda fundido sobre el metal básico. A este respecto se emplea como capa intermedia un metal de un punto de fusión más bajo que el del metal de la capa definitiva proyectada encima. Después del tratamiento con las chispas eléctricas, la superficie se somete en un soplador a un ligero tratamiento con un abrasivo,

con objeto de eliminar las deposiciones carboníferas dejadas por las chispas. Ahora bien, este procedimiento no resuelve los problemas de la aplicación de capas fijamente adheridas sobre titanio y aleaciones de titanio, puesto que incluso las capas de molibdeno aplicadas por el procedimiento de plasma mostraron en la práctica una adherencia insuficiente sobre titanio.

Hasta ahora se ha pretendido evitar la oxidación entre el proceso de limpieza y el de metalización mediante una humectación continua con agua. Ahora bien, como en el agua se encuentran disueltos casi siempre aire y otros gases, tampoco por medio de este procedimiento se pueden evitar totalmente las indeseables reacciones superficiales, de modo que este método es aprovechable únicamente cuando tiene lugar un ennoblecimiento de la superficie por vía galvánica. En recubrimientos mediante proyección de metales, la pieza constructiva de titanio tendría que ser secada al menos inmediatamente antes de la operación, y quedaría expuesta con ello al aire, dando comienzo inmediatamente el proceso de oxidación.

Para acrecentar las propiedades de deslizamiento se aplican, por ejemplo, capas con cojinetes autolubricantes de bronce sinterizado con reserva de aceite en los poros, y aleaciones de titanio en calidad de materiales antagonistas. Ahora bien, también aquí ha demostrado la práctica que este bronce proyectado sobre titanio y aleaciones de titanio queda adherido tan malamente, incluso después de tratada la superficie al chorro de arena, que las capas sinterizadas encima se desprenden fácilmente incluso ante un esfuerzo relativamente mínimo, por lo que no son aprovechables como capas de deslizamiento.

El invento se ha propuesto crear un procedimiento que elimine las dificultades mencionadas anteriormente en la aplicación de capas metálicas adheridas fijamente sobre titanio y sus aleaciones,

por el procedimiento de proyección de metales.

Este problema halla su solución en el hecho de que las piezas constructivas se dotan de una película protectora a base de un agente reductor fuerte, tal como soluciones de derivados de la hidracina o de la hidroxilamina, proyectándose encima una delgada capa intermedia de níquel, para una mejor adherencia de la capa resistente al desgaste que ha de aplicarse encima. Gracias a esta medida es ahora ya posible que las superficies limpias del titanio puedan ser expuestas al aire durante un tiempo limitado, sin que se produzcan los procesos de oxidación que reducen la adherencia, incluso a las temperaturas elevadas de la pulverización de metales.

Asimismo prevé el procedimiento conforme al invento que ya en la desoxidación y limpieza en baños ácidos de decapado se agreguen sales fuertemente reductoras, en forma de fluoruros de los derivados de la hidracina o de la hidroxilamina. Con ello se disuelven los óxidos y nitruros del titanio, formando complejos como hexafluotitanato de hidrazonio $(N_2H_5)_2/TiF_6^-$ y respectivamente hexafluotitanato de hidroxilamonio $(NH_3OH)_2/TiF_6^-$. Al mismo tiempo se elimina también con ello el oxígeno del aire disuelto en los baños de decapado, de modo que se impide una nueva formación de óxido.

En diversas aleaciones de titanio prevé el invento que la adherencia de la capa resistente al desgaste se mejore mediante bonificación a temperaturas de unos 300° C, por formación del compuesto intermetálico TiNi en la superficie límite. Las capas de deslizamiento aplicadas de este modo están tan bien adheridas, que pueden ser mecanizadas con arranque de virutas, sin que se desprendan.

El procedimiento conforme al invento prevé asimismo que se proyectadas encima capas sinterizadas muy porosas, que en el vacío se impregnan con aceite u otros líquidos reductores del rozamiento.

Para mejorar las propiedades de deslizamiento, se prevé que

al ser proyectada la capa de deslizamiento se incluyan en ella, mediante sinterización, lubricantes sólidos en forma de disulfuro de molibdeno o de grafito.

5 En la descripción siguiente se indican datos comprobados efectivamente, pero que han de ser considerados tan solo como ejemplos dentro del marco del procedimiento conforme al invento, sin que se limite la extensión de este último a los ejemplos descritos.

10 Pernos y cojinetos consistentes en la aleación Ti6Al4V - han de ser provistos de una capa de deslizamiento autolubrificante a base de bronce. Para ello dichos elementos constructivos de aleación de titanio se someten primeramente al conocido tratamiento previo de superficies mediante desengrasado y chorro de arena. Inmediatamente después de este tratamiento se proyecta sobre los elementos construc-
15 tivos una solución de dimetilhidracina asimétrica en dioxano -ascendiendo la relación a aproximadamente 1 : 80- con lo que rápidamente se forma sobre la superficie de los elementos constructivos una delgada película protectora cerrada, que durante por lo menos tres minutos impide cualquier oxidación por la acción del aire de la superficie metálica desnuda. En el transcurso de estos tres minutos después
20 de la proyección de la solución, se aplica encima la capa de níquel, en calidad de capa intermedia. Sobre estos elementos así preparados, todavía calientes, se proyecta inmediatamente a continuación, por - ejemplo, bronce de estaño SnBz6 conforme a DIN 17662, hasta formar una capa de 1 mm. de grosor. Esta capa se adhiere entonces tan fuerte-
25 mente sobre el elemento constructivo de titanio, que el tratamiento - de la superficie con arranque de virutas puede llevarse a cabo sin dificultades. La capa porosa de bronce conseguida se impregna a continuación, en el vacío y a 50° C, con un aceite con adiciones de alta presión (aceite hipoidal), consiguiéndose con ello una capa de desli-
30 zamiento de bronce que trabaja de manera irreprochable y que puede -

ser sometida a esfuerzos.

La aplicación de la delgada capa de níquel entre la superficie de titanio y el metal de cojinetes que ha de ser aplicado en ca
pa gruesa, demuestra ser aquí el agente adherente apropiado. Para la
5 consecución de una buena adherencia entre el titanio o la aleación de
titanio y la capa de níquel, es preciso que mediante la difusión del
níquel en el elemento constructivo, se forme el compuesto intermetálico
TiNi. Tal es también el caso al proyectarse encima la capa de níquel,
10 puesto que dicha difusión se produce ya a la temperatura de trabajo.

Las propiedades de deslizamiento del material para cojinetes aplicado encima pueden entonces mejorarse todavía más, empleando en la proyección del metal polvos metálicos con adiciones de lubricantes sólidos, tales como, por ejemplo, sulfuro de molibdeno o grafito.

15 Si para la eliminación de la capa de óxido ha de ser aplicado un procedimiento de decapado en húmedo, ha demostrado en la práctica ser especialmente apropiada para la formación de la película protectora contra la oxidación, una solución de ácido fluorhídrico al 40% y fluoruro de dimetilhidrozonio asimétrico, en la correspondiente cantidad de agua. En contra de la opinión sostenida hasta ahora en el estado actual de la técnica, según la cual las soluciones de decapado que contienen ácido fluorhídrico no permiten por lo general que las superficies decapadas de un elemento constructivo de titanio puedan ser provistas de un recubrimiento metálico fijamente adherido, el procedimiento propuesto aquí conforme al invento ha venido a demostrar justa
20 mente lo contrario.

Los términos en que se ha redactado esta memoria deberán ser tomados siempre en sentido amplio, no limitativo.

70 NOTA DE REIVINDICACIONES

Se reivindica como de propia y nueva invención, a favor de MESSERSCHMITT-BOLKOW-BLOHM GmbH., con domicilio en 8 München 80 (Alemania), lo especificado en las siguientes reivindicaciones:

5 1.- Procedimiento para aplicar sobre piezas de titanio o de aleaciones de titanio un recubrimiento metálico fijamente adherido, caracterizado porque, después de un tratamiento de las superficies al chorro de arena o por tratamiento químico de decapado, según técnicas ya conocidas, las piezas constructivas se dotan de una película protectora a base de un agente reductor fuerte, tal como soluciones de derivados de la hidracina o de la hidroxilamina, y porque, para una mejor adherencia de la capa resistente a la abrasión que ha de ser aplicada encima, se proyecta previamente una delgada capa intermedia de níquel.

10 2.- Procedimiento para aplicar sobre piezas de titanio o de aleaciones de titanio un recubrimiento metálico fijamente adherido, de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque ya en la decoloración y limpieza en baños ácidos de decapado, se emplean derivados de la hidracina o de la hidroxilamina formadores de complejos, en forma de sus sales.

20 3.- Procedimiento para aplicar sobre piezas de titanio o de aleaciones de titanio un recubrimiento metálico fijamente adherido, de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque la adherencia de la capa resistente al desgaste se mejora mediante bonificación a temperaturas de unos 300° C, al formarse el compuesto intermetálico TiNi en la capa de contacto.

25 4.- Procedimiento para aplicar sobre piezas de titanio o de aleaciones de titanio un recubrimiento metálico fijamente adherido, de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque las capas metálicas se aplican de la manera conocida por procedimientos de proyección de metales, siendo posible una mecanización con arranque de virutas de la capa cubriente.

30

5.- Procedimiento para aplicar sobre piezas de titanio o de aleaciones de titanio un recubrimiento metálico fijamente adherido, de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se aplican por proyección capas sinterizadas muy porosas, que en el vacío se impregnan con aceite u otros líquidos reductores del rozamiento.

6.- Procedimiento para aplicar sobre piezas de titanio o de aleaciones de titanio un recubrimiento metálico fijamente adherido, de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque, al proyectarse la capa de deslizamiento, se incluyen mediante sinterización lubricantes sólidos, en forma de sulfuro de molibdeno o de grafito.

7.- "PROCEDIMIENTO PARA APLICAR SOBRE PIEZAS DE TITANIO O DE ALEACIONES DE TITANIO UN RECUBRIMIENTO METALICO FIJAMENTE ADHERIDO".

Tal y como se deja descrito en la memoria precedente, que consta de diez hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

Madrid, 6 de Agosto de 1975

P.A. de MESSERSCHMITZ-WOLKOW-BLOHN GmbH.

Victor Gil Vega:

