

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 711 205**

21 Número de solicitud: 201731271

51 Int. Cl.:

C23C 18/32 (2006.01)
C23C 18/36 (2006.01)
C25D 3/12 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

31.10.2017

43 Fecha de publicación de la solicitud:

30.04.2019

71 Solicitantes:

GARCÍA FERNÁNDEZ, Ana María (100.0%)
C/ Morcín nº 6, 2º B
33206 Oviedo (Asturias) ES

72 Inventor/es:

GARCÍA FERNÁNDEZ, Ana María

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **Procedimiento para recubrir el interior de tubos de cañón basado en la deposición de níquel**

57 Resumen:

Procedimiento para recubrir el interior de tubos de cañón basado en la deposición de níquel.

La presente invención se refiere a un procedimiento para recubrir el interior de los tubos de cañón que comprende una etapa de deposición de una capa de níquel a partir de una solución que contiene sales de níquel, preferiblemente sulfato de níquel, y que puede ser por un proceso autocatalítico o por un proceso de electrodeposición. Opcionalmente se puede aplicar adicionalmente un tratamiento térmico posterior. Este procedimiento es una alternativa con menor impacto medioambiental al proceso de cromado actualmente utilizado. Además, la invención se refiere también a los recubrimientos niquelados obtenidos mediante dicho procedimiento que mejoran las propiedades del tubo.

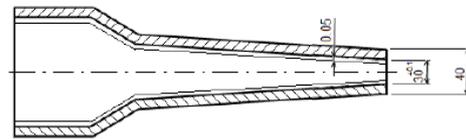


FIG. 1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para recubrir el interior de tubos de cañón basado en la deposición de níquel

5

La presente invención se refiere a un procedimiento para el niquelado del interior de los tubos de cañón y al recubrimiento obtenido por este procedimiento.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10

Los sistemas de armas actuales y en desarrollo tienen tubos (tubos cañón) de armas de fuego que utilizan cromo electrodepositado como una capa protectora en la superficie interior del tubo. Este recubrimiento protege la superficie interior del tubo contra el duro ambiente de los gases propulsores calientes, y los efectos mecánicos del proyectil aumentando así la vida del tubo del cañón. El recubrimiento interior de los tubos cañón con Cr (VI) cumple con las altas exigencias requeridas en su uso como son:

15

- Una elevada dureza y resistencia a la abrasión.

20

- Buena resistencia al calor, agentes químicos y a la corrosión.

- Bajo coeficiente de fricción.

- Efecto decorativo y buena apariencia.

- Mecanizable por rectificado, capacidad para reparar si se daña la capa de cromo.

25

Sin embargo, el cromo es un metal pesado que se deposita sobre la superficie del tubo mediante un proceso electrolítico que se denomina cromado duro, empleando una solución acuosa a base de una concentración de ácido crómico (CrO_3) de entre 228-250 gr/l. El ácido crómico, EC number 1333-82-0, CAS number 215-607-8 utilizado en el proceso de deposición es una sustancia peligrosa, ya que contiene cromo

30

hexavalente.

35

El Artículo 59(10) de la Normativa REACH, legislación de la Unión Europea para el uso seguro de sustancias y productos químicos, cuenta en su lista de sustancias químicas altamente preocupantes para la Salud Humana y el Medioambiente (Candidate List) el ácido crómico, todas sus sales y oligómeros (Cromo hexavalente), las cuales se prohíbe su uso, según el Anexo XIV de dicha normativa (La revisión del

17 de Enero de 2013, Reglamento Comisión (UE) nº 348/2013), a partir del 21 de Septiembre de 2017, y es ahí, a menos que haya una exención para Defensa por no haber una alternativa técnica posible, dónde puede afectar al proceso de cromo duro interior de los tubos cañón, pues no se podrá realizarse más.

5

El Cr (VI), procedente del (CrO_3) (Trióxido de cromo), que interviene en el proceso de cromado duro es considerado en el artículo 57 de dicha normativa como una sustancia CMR. Las CMR son sustancias clasificadas como cancerígenas (C), mutagénicas (M) o tóxicas para la reproducción (R), categorías 1 y 2 de acuerdo con la Directiva
10 67/584/CEE. En concreto el Trióxido de cromo es considerado Carcinógeno (categoría 1A) y Mutágeno (categoría 1B). Tiene según las disposiciones transitorias de la normativa REACH, fecha límite de solicitud de autorización de uso el 21 de Marzo de 2016 y fecha de expiración de uso 21 de septiembre de 2017.

En el cromo (VI), el valor de límite de exposición profesional, no existe aunque se cree
15 que por debajo de $0,05 \text{ mg/m}^3$ los riesgos para la salud humana disminuyen pero no desaparecen.

Desde el punto de vista medioambiental el Cr (VI), los baños desgastados del proceso de cromado duro se tratan hasta alcanzar concentraciones de Cr (VI) $0,05 \text{ mg/m}^3$,
20 dependiendo de los límites establecidos por la ley de residuos en cada comunidad. Los residuos pueden contaminar las aguas subterráneas, de hecho se considera el segundo metal más abundante en ellas, y causa daños genéticos hereditarios en los organismos mientras que el Níquel (Ni^{2+}) no tiene estos efectos nocivos sobre los organismos.

25

Por tanto, teniendo en cuenta la alta toxicidad del Cr (VI), sería necesaria una alternativa al recubrimiento usado actualmente que solvete los problemas actuales de contaminación de este metal y que a su vez mantenga las propiedades requeridas para este uso concreto.

30

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención proporciona una alternativa técnica al recubrimiento de cromo, que consiste en un recubrimiento interior de los tubos cañón a base de níquel que ha
35 sido depositado y opcionalmente sometido a un tratamiento térmico posterior (de

ahora en adelante, recubrimiento de la invención). Este recubrimiento por tanto debe cumplir o superar las altas exigencias requeridas para el cromado duro para esta aplicación específica de los tubos cañón.

- 5 Por tanto, un primer aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para el recubrimiento del interior de tubos de cañón que comprende una etapa de deposición de una capa de níquel en el interior del cañón.

10 En una realización preferida, la etapa de deposición de la capa de níquel es un proceso autocatalítico de níquel que comprende el uso de un baño de sales de níquel como fuente de níquel ²⁺ metal y un agente reductor de níquel. Con la condición de que dicho recubrimiento del interior no contiene cromo.

15 En una realización más preferida la sal de níquel se selecciona de entre sulfato de níquel, acetato de níquel, carbonato de níquel y cloruro de níquel. En una realización aun más preferida, la sal de níquel es el sulfato de níquel. La concentración de sales utilizada es preferiblemente 5,4 a 6,6 g/l y más preferiblemente 6 g/l.

20 En una realización más preferida, el agente reductor del níquel es hipofosfito sódico entre otros. La concentración del agente reductor en el baño es preferiblemente 24 a 42 g/l y más preferiblemente mayor de 30 g/l.

25 En otra realización más preferida, el proceso autocatalítico de níquel se realiza a un pH de entre 4 a 6. En una realización aun más preferida, el proceso autocatalítico de níquel se realiza a un pH de entre 4,6 y 5,0.

30 En otra realización más preferida, el proceso autocatalítico de níquel se realiza a una temperatura de entre 80 a 100°C. En una realización aun más preferida, el proceso autocatalítico de níquel se realiza a una temperatura de entre 82 y 91°C.

35 En una realización todavía más preferida el proceso autocatalítico comprende la inmersión del tubo de cañón en una solución que comprende sulfato de níquel e hipofosfito sódico, a un pH de entre 4,6 y 5,0 y se lleva a cabo a la temperatura de entre 82-91°C y preferiblemente a una velocidad de deposición de entre 14-22 µm/h.

En una realización más preferida la solución utilizada en el proceso autocatalítico del

níquel además comprende sustancias acelerantes de la reacción, agentes complejantes o inhibidores de la reacción.

5 En otra realización preferida, la etapa de deposición de la capa de níquel es un proceso de electrodeposición que comprende el uso de un baño de sulfato de níquel y una sal de wolframio/tungsteno.

10 En una realización más preferida, el proceso de electrodeposición se realiza a un pH de entre 8 y 9,8. En una realización aun más preferida, el proceso de electrodeposición se realiza a un pH de entre 9,3 y 9,5.

15 En otra realización más preferida, el proceso de electrodeposición se realiza a una temperatura de entre 50 y 70°C. En una realización aun más preferida, el proceso de electrodeposición se realiza a una temperatura de entre 60-65°C.

20 En otra realización todavía más preferida, la etapa de deposición de la capa de níquel es una electrodeposición mediante la inmersión del cañón en una solución que comprende tungstato sódico, sulfato de níquel, citrato sódico, cloruro de amonio y bromuro sódico a un pH 8-9,8 y a una temperatura de 50-70°C.

25 El tubo del cañón sobre el que es aplicable el proceso de depositado, tanto el autocatalítico como el de electrodepositado, está generalmente fabricado de acero, preferiblemente acero aleado, aunque puede ser de otros metales habitualmente empleados en este campo.

30 En una realización preferida, anterior a la etapa de deposición de la capa de níquel se lleva a cabo un pretratamiento de los tubos. Preferiblemente el pretratamiento comprende las subetapas:

- i. desengrasar y lavar la superficie interior del tubo, y
- 30 ii. decapar mecánicamente mediante con óxido de aluminio a una presión de entre 4-6kg/mm² o decapado con una solución de HCl.

35 Los métodos de desengrasado aplicables pueden ser cualquiera de los conocidos en el estado de la técnica, como inmersión en soluciones acuosas de NaOH, de silicofluoruros, de mezclas de glicoles, aminas, silicatos y tensioactivos, etc. Además de los métodos de desengrase, desengrase-desoxidante y lavado con agua pueden

ser sustituidos por el desengrase en fase vapor con un disolvente orgánico que puede ser el percloroetileno.

5 En otra realización preferida, posteriormente a la etapa de deposición de la capa de níquel, se lleva a cabo una etapa de tratamiento térmico a una temperatura de entre 365-410°C durante al menos 60 min en una atmósfera de N₂.

10 Este tratamiento térmico da lugar a un aumento de la dureza y la resistencia al desgaste al interior de los tubos cañón. En una realización preferida, la duración del tratamiento térmico deberá ser de un mínimo de una hora después de que las piezas hayan alcanzado la temperatura especificada para el tratamiento térmico, es decir, una vez sobrepasado el tiempo del calentamiento. El tratamiento térmico también sirve para mejorar la adherencia de la capa de níquel al sustrato.

15 En otra realización preferida del procedimiento de la invención, entre la etapa de deposición y la etapa de tratamiento térmico se lavan y secan los tubos una o varias veces.

20 La capa de recubrimiento de níquel presenta un espesor que viene dado por los requerimientos de diseño del tubo cañón, preferiblemente de entre 8,50 a 150 micras y más preferiblemente de entre 40-60 micras, y todavía más preferiblemente 50 micras. El espesor de capa requerido se obtiene variando el tiempo de proceso de níquel químico.

25 El recubrimiento de níquel tendría un contenido en fósforo medio 5-9 % o un porcentaje de tungsteno de un 40-45%, dependiendo el proceso de deposición utilizado. Este recubrimiento confiere al interior del tubo cañón dureza, resistencia a la abrasión y al desgaste, buena resistencia al calor, a los agentes químicos y a la corrosión, bajo coeficiente de fricción, efecto decorativo y buena apariencia.

30

Después de comparar las propiedades mecánicas de los productos obtenidos por ambos procesos se observó lo siguiente:

- Dureza: en ambos es muy similar, se puede decir 1000 HV 0,1.
- 35 - Resistencia a la corrosión: la resistencia es buena en ambos casos.
- Coeficiente de rozamiento: es bajo en ambos casos.

- Resistencia al desgaste y a la abrasión: es muy similar en ambos casos.
- Ambos son mecanizables por rectificado y en ambos es posible retirar el recubrimiento y volver a aplicarlo, característica muy importante desde el punto de vista de la fabricación. La condición de ser mecanizable hace que si se excede en la aportación de capa de cromo o níquel se puede rectificar para meterlo en tolerancias.
- Ambos tienen resistencia a altas temperaturas de hasta 250°C.

Las ventajas que posee el recubrimiento obtenido por el procedimiento de la invención se resumen en que posee las mismas propiedades mecánicas que las de cromado duro para la aplicación específica de recubrimiento interior de los tubos cañón. Supera ligeramente al cromado duro en la resistencia a la corrosión.

Además, se eliminan los problemas medioambientales y de seguridad y salud laboral que presenta el cromado duro debido a la legislación REACH, pues la fuente de Ni(Ni²⁺) es el sulfato de níquel (NiSO₄, CAS number 7786-81-4, CE number 028-009-00-5) presente en los baños de Ni, no está incluida en la lista de sustancias candidatas del REACH como sustancias SVHC (*Substance of Very High Concern*), por lo tanto, no peligrosa. Tampoco el resto de sales consideradas como fuentes posibles de níquel metálico (acetato de níquel, cloruro de níquel, carbonato de níquel), están incluidas como SVHC.

Con el procedimiento de la invención se eliminan los riesgos para la salud humana si se instala una aspiración adecuada. Respecto a seguridad y salud laboral la normativa española sobre límites de exposición profesional para agentes químicos de 2015, establece para el sulfato de níquel (Ni²⁺) un valor de 0,1 mg/m³ (para una jornada laboral de 8 horas al día, 5 días a la semana) por debajo del cual los riesgos para la salud humana desaparecen, con una aspiración adecuada se pueden alcanzar valores por debajo 0,1 mg/m³.

El coste del procedimiento de la invención no supera el coste de proceso de cromado duro en lo que respecta a la formación de los baños, en las adiciones, es decir, el mantenimiento del baño y renovación es similar al proceso de cromado duro, económicamente el proceso es rentable y no es superior su coste al del cromado duro.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o

pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

5

BREVE DESCRIPCIÓN DEL DIBUJO

FIG. 1: Muestra el recubrimiento de níquel sobre el material base en el interior de un tubo cañón de 30 mm de diámetro. Un espesor de capa de níquel es de 50 micras o 10 0,05 mm.

EJEMPLOS

1. Procedimiento de recubrimiento del interior de los tubos cañón mediante niquelado autocatalítico.

15

En una primera etapa, se colocaron los tubos cañón de acero aleado en los útiles adecuados para realizar el proceso. Para ello se montaron los tubos cañón en bastidores diseñados para ellos, según sus dimensiones.

20 Se procedió a desengrasar los tubos mediante varias etapas tal y como se expone a continuación:

- desengrasar por inmersión en solución acuosa compuesta por $\text{Na}(\text{OH}) > 20\%$ ($2\text{mg}/\text{m}^3$), $\text{Na}_2\text{SiO}_3 > 40\%$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 > 20\%$, a una temperatura de entre $75^\circ\text{-}85^\circ\text{C}$ durante 5-10 minutos;
- 25 - desengrasar por inmersión en solución acuosa de silicofluoruro de Na $> 40\%$ a una concentración de 30- 45 gr/l, a una temperatura de $75^\circ\text{-}85^\circ\text{C}$, durante 5-10 minutos;
- desengrasar por inmersión en solución acuosa de glicoles, aminas, silicatos y agentes tensoactivos a una concentración de 10-12 % en volumen, a una temperatura de entre $75^\circ\text{-}85^\circ\text{C}$ y durante 5-10 minutos
- 30 - desengrasar y desoxidar los tubos mediante su inmersión en solución acuosa que contiene $\text{Na}(\text{OH}) > 50\%$ y disolventes alifáticos de petróleo $< 1\%$ en una concentración de 10-12 gr/l, a una temperatura de entre $75^\circ\text{-}85^\circ\text{C}$ y durante 5-10 minutos. (Puede ser que haya hidrogenación con las piezas en este baño, pero se elimina calentado por encima de $190\text{-}210^\circ\text{C}$)

35

ES 2 711 205 A1

Tras las diferentes etapas de desengrasado se lavaron las piezas mediante su inmersión en baño de agua de red durante un tiempo de 2-5 minutos a temperatura ambiente. Posteriormente se lavaron las piezas mediante su inmersión en baño de agua desmineralizada durante un tiempo de 3-5 minutos a temperatura ambiente.

5

En el siguiente paso, se protegió el interior de los tubos que posteriormente van a ser niquelado mediante tapones de PTFE o de silicona y se sumergieron en un baño de lacado. Las propiedades de la laca fueron las siguientes

	Viscosidad en poises a 25°C	14+/- 2 Brookfield a 21°C/60 rpm
10	Punto de inflamación	4.4 °C a 7.2°C copa cerrada
	Contenido en sólidos en peso:	34.5%
	Densidad:	1.00 +/- 0.03
	Color:	Rojo
	Temperatura autoignición:	480°C

15

La laca debe tener la viscosidad que recomienda el fabricante para su aplicación, si por algún motivo fuese demasiado viscosa, se puede diluir con el diluyente SF66072 o SF66095.

20 En una balsa de las dimensiones adecuadas se sumerge la pieza a tratar en la solución. Al retirar la pieza sumergida, se debe hacer lentamente, pues el goteo de la laca puede introducir burbujas de aire en el baño. Se deja secar a temperatura ambiente la parte revestida hasta llegar a una condición superficial de secado al tacto, luego se gira a 180° en posición vertical y se sumerge otra vez para dar una segunda
25 capa. Tras estos pasos se seca durante un tiempo de 30-60 min. a temperatura ambiente.

Se procedió a retirar la protección del interior de los tubos y a decaparlos previamente desengrasadas mediante su inmersión en solución acuosa de HCl al 40-50% en
30 volumen a temperatura ambiente durante 2-5 minutos. Tras este decapado se lavaron las piezas mediante su inmersión en baño de agua de red durante 3-5 minutos a temperatura ambiente y en agua desmineralizada mediante su inmersión en baño de agua desmineralizada durante 3-5 minutos a temperatura ambiente.

35 Esta fase de decapado en ácido clorhídrico se sustituye con objeto de dar una mejor adherencia de la capa de níquel al sustrato base(acero)por el chorreado interior de los

tubos cañón con óxido de aluminio a una presión de entre 4-6 kg/mm². La fase se incluye en el proceso después del proceso de desengrase y antes de proteger los tubos con laca.

- 5 Tras todas las etapas de preparación descritas, se procedió a niquelar químicamente todas las piezas mediante su inmersión en solución autocatalítica compuesta por una fuente de níquel que fue sulfato de níquel (NiSO₄), un agente reductor que suministra los electrones necesarios para la reducción del níquel, y resto: agentes complejantes, sustancias acelerantes, inhibidores (estabilizadores) tal y como se especifican en la
- 10 tabla 2, en las condiciones siguientes:

Parámetro		Rango	Óptimo
Níquel metal (g/L)	Ni ²⁺	5.4 - 6,6	6
Hipofosfito sódico (g/L)	Agente reductor	24 - 42	>30
Temperatura de trabajo (°C)		82 - 91	88
pH		4,6 - 5,	4,9
Relación Superficie/Volumen (dm ² /L)		0,5 - 2,5	1,5
Ratio de deposición (µm/h)		14-22	20

Tabla 1.

Constituyentes: composición química		
Sulfato de Níquel(gr/L)	21-45	Fuente de Ni
Hipofosfito de sodio(gr/L)	10-35	Agente reductor
Ácido amino –acético(gr/L)	40	resto
Ácido acético(gr/l)	10	resto
Ácido Láctico(gr/l)	28	resto
Ácido Propionico (gr/l)	2,2	resto
Ácido Succínico(gr/l)	10	resto
Ácido málico(gr/l)	35	resto

Tabla 2.

- 15 El equipo que se usó fueron balsas de PVDF o acero inoxidable (tipo 316/1.4571 con un potencial anódico de aproximadamente 600-800 mV), con utillaje de acero inoxidable. La agitación se realizó con serpentín de acero inoxidable.

Tras la deposición del níquel en el interior del tubo cañón para obtener el

recubrimiento, se lavaron los tubos en baño de agua de red durante 2-6 minutos a temperatura ambiente y con baño de agua desmineralizada durante 2-6 minutos a temperatura ambiente.

- 5 Se secaron las piezas mediante su inmersión en baño de agua caliente durante 5 minutos como mínimo a una temperatura mínima de 80°C. El tiempo entre los baños de lavado y secado será el mínimo posible para evitar problemas de aspecto final en las superficies niqueladas. Finalmente se sopló con aire comprimido limpio y seco los tubos hasta asegurar la completa eliminación de residuos de solución en el proceso y
- 10 se retiró la laca.

Para mejorar la adherencia de la capa de níquel al metal base, el interior de los tubos puede ser decapado mecánicamente con Al_2O_3 , corindón a una presión de 5 kg/mm².

- 15 Antes de tratar térmicamente los tubos se procedió a hacer una inspección de la apariencia y del espesor del recubrimiento de níquel obtenido:

a) Apariencia: el recubrimiento de níquel debe ser brillante, y al inspeccionar visualmente deberá estar exento de picaduras, ampollas, exfoliación, crecimientos

20 nodulares, grietas y otros defectos perjudiciales al acabado final, a menos que se especifique otra cosa. Se deben emplear probetas patrón con la apariencia especificada para comparar.

b) Espesor: el espesor de capa especificado será el mínimo espesor local. El espesor

25 local mínimo de la capa será el medido en cualquier punto de la superficie tratada que puede ser palpado por una bola de 20 mm de diámetro, a menos que se especifique otra cosa.

Tras la deposición del recubrimiento de níquel se realiza un tratamiento térmico

30 posterior de la superficie que consiste en mantener el tubo a una temperatura de 400 °C durante un tiempo de 1 hora mínimo.

2. Comprobación de las propiedades de los tubos cañón recubiertos mediante el procedimiento descrito en el ejemplo 1.

35

Para estudiar las propiedades del recubrimiento obtenido mediante el procedimiento

de la invención descrito en el ejemplo 1, se realizaran ensayos especiales con probetas, que se trataron junto los tubos cañón para medir/ensayar adherencia, espesor de capa, porosidad, resistencia a la corrosión, dureza y otras propiedades cuando las piezas a tratar son de un tamaño, forma o material que no es el adecuado para hacer los ensayos, o cuando no es práctico someter los artículos tratados a ensayos destructivos debido a que los mismos son pocos o muy caros como es el caso de los tubos cañón. Las probetas de ensayo deben ser del mismo material, deben estar en la misma condición metalúrgica y deben ser tratadas en la misma carga junto con el resto de artículos a los que representan.

5

Las propiedades del níquel químico autocatalítico con un contenido en fósforo medio son:

Densidad: 7,75 gr/cm³

Punto de fusión: 890°C

15

Resistividad eléctrica: 90 $\mu\Omega$.cm

Conductividad térmica: 4 W/m.K

Coefficiente de expansión térmica (22-100°C o 72-212°F): 12 $\mu\text{m}/^\circ\text{C.m}$

Propiedades magnéticas: no es magnético

Resistencia a la tracción: 700

20

Ductilidad, % Elongación: 1.0

Módulo de elasticidad: 200 GPa

Dureza después de deposición: 500 HV100

Dureza después del Tratamiento térmico (precipitado) a 400°C durante 1 hora mínimo: 1100 HV100

25

Coefficiente de fricción versus acero lubricado: 0,13

Resistencia al desgaste después de deposición: Taber 18 mg/1000 ciclos

Resistencia al desgaste después de Tratamiento térmico (precipitado) durante 1 hora mínimo: Taber 9 mg/1000 ciclos.

30

3. Procedimiento de recubrimiento del interior de los tubos cañón mediante electrodeposición de con Ni-W.

Otra realización para depositar níquel sobre el interior del tubo cañón sería mediante un proceso de electrodeposición de aleaciones de níquel-wolframio (NiW) que se describe a continuación:

35

La etapa que cambia con respecto al procedimiento anterior descrito en el ejemplo 1 sería la fase de electrodeposición del recubrimiento. El baño de electrólisis estaba constituido por tungstato de sodio, sulfato de níquel, citrato de sodio, cloruro de amonio y bromuro de sodio, con un pH de 9,5. La temperatura de trabajo fue 65°C y la
5 solución fue agitada magnéticamente.

Se obtuvieron recubrimientos de NiW, a nivel de laboratorio, con un porcentaje de tungsteno de un 40-45%, a partir de un electrolito de amonio-citrato. Estos recubrimientos fueron posteriormente caracterizados en cuanto a morfología y
10 estructura, y se analizaron sus propiedades más relevantes como dureza, resistencia a la corrosión y resistencia a la abrasión.

Además, se comprobó que la aplicación de un tratamiento térmico posterior puede mejorar notablemente propiedades como la dureza, al igual que el proceso
15 autocatalítico.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el recubrimiento del interior de tubos de cañón que comprende una etapa de deposición de una capa de níquel en el interior del cañón.
5
2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde la etapa de deposición de la capa de níquel es un proceso autocatalítico de níquel que comprende el uso de al menos una sal de níquel y un agente reductor de níquel.
- 10 3. Procedimiento según la reivindicación 2, donde la sal de níquel se selecciona de entre sulfato de níquel, acetato de níquel, carbonato de níquel o cloruro de níquel.
4. Procedimiento según la reivindicación anterior donde la sal de níquel es sulfato de níquel.
15
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4 donde la concentración de la sal de níquel es de entre 5,4 a 6,6 g/l.
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5 donde la
20 concentración del agente reductor es de 24 a 42 g/l.
7. Procedimiento según la reivindicación anterior donde la concentración del agente reductor es de mayor de 30 g/l.
- 25 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 7, donde el agente reductor de níquel es hipofosfito sódico.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 8 donde la etapa de niquelado se realiza a un pH de entre 4 a 6.
30
10. Procedimiento según la reivindicación anterior donde la etapa de niquelado se realiza a un pH de entre 4,6 y 5,0.
11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 10 donde la etapa
35 de niquelado se lleva a cabo a una temperatura de entre 80 a 100°C.

12. Procedimiento según la reivindicación anterior donde la etapa de niquelado se lleva a cabo a una temperatura de entre 82 a 91°C.
13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 12, donde la solución además comprende sustancias acelerantes de la reacción, agentes complejantes o inhibidores de la reacción.
14. Procedimiento según la reivindicación 1 donde la etapa de niquelado es una etapa de electrodeposición que comprende el uso de un baño de sulfato de níquel y una sal de tungsteno.
15. Procedimiento según la reivindicación anterior donde el tubo de cañón se sumerge en una solución que comprende sulfato de níquel, tungstato sódico, citrato sódico, cloruro de amonio y bromuro sódico.
16. Procedimiento según la cualquiera de las reivindicaciones 14 o 15 donde la electrodeposición se realiza a un pH de entre 8 y 9,8.
17. Procedimiento según la reivindicación anterior donde la electrodeposición se realiza a un pH de entre 9,3 a 9,5.
18. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 17 donde la electrodeposición se realiza a una temperatura de 50-70°C.
19. Procedimiento según la reivindicación anterior donde la electrodeposición se realiza a una temperatura de entre 60-65°C.
20. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el tubo de cañón es de acero.
21. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde posteriormente a la etapa de deposición de níquel se lleva a cabo una etapa de tratamiento térmico a una temperatura de entre 365-410°C durante al menos 60 min en una atmósfera de N₂.
22. Procedimiento según la reivindicación anterior donde entre la etapa de

deposición de níquel y la etapa de tratamiento térmico se lavan y se secan los tubos.

23. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde previamente a la etapa de deposición se lleva a cabo un pretratamiento de los tubos.

5

24. Procedimiento según la reivindicación anterior donde el pretratamiento comprende las siguientes subetapas:

- i. desengrasar y lavar la superficie interior del tubo, y
 - ii. decapar mecánicamente mediante óxido de aluminio a una presión de entre 4-6kg/mm² o decapado con una solución de HCl.
- 10

25. Recubrimiento de tubos de cañón que comprende una capa de níquel obtenida mediante el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 24.

15 26. Recubrimiento según la reivindicación 25 que además comprende fósforo en una proporción de 5 a 9 % en peso.

27. Recubrimiento según la reivindicación 26 que además comprende wolframio.

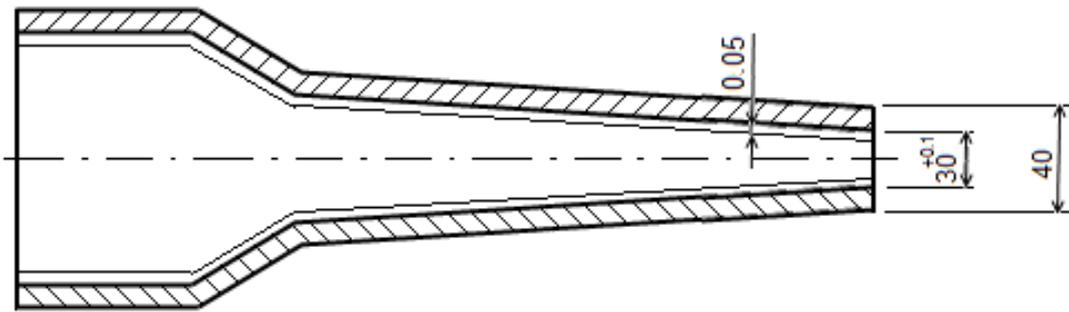


FIG. 1



- ②1 N.º solicitud: 201731271
②2 Fecha de presentación de la solicitud: 31.10.2017
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
X	US 4714023 A (BROWN JOHN E) 22/12/1987, todo el documento.	1-13, 20-26
X	SUDAGAR, J. et al. Electroless nickel, alloy, composite and nano coatings – A critical review. Journal of Alloys and Compounds, 2013, Páginas 183-204 [en línea][recuperado el 11-04-2018]. Recuperado de Internet <URL: https://ac.els-cdn.com/S0925838813006385/1-s2.0-S0925838813006385-main.pdf?_tid=bff98056-5dd3-447f-8bca-b1c5ddac67c6&acdnat=1524781010_f3e57a723f8dc868ba3292dc098d5098 >	1-13, 20-26
X	US 2532283 A (ABNER BRENNER et al.) 05/12/1950, todo el documento.	1-13, 20-26
X	US 3685582 A (RICHARDSON EDWIN A) 22/08/1972, todo el documento.	1-13, 20-26
X	KO, Y-K et al. Nickel Tungsten Alloy Electroplating for the High Wear Resistant. Materials Applications. Solid State Phenomena, 2007, Vol. 124-126, Páginas 1589-1592 Recuperado de Internet <URL: http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.430.7734&rep=rep1&type=pdf >	1,14-25,27
X	YOUNES, O AND GILEADI, E. Electroplating of High Tungsten Content Ni/W Alloys. Electrochemical and Solid-State Letters, 2000, Vol. 3, Páginas 543-545 [en línea][recuperado el 11/04/2018]. Recuperado de Internet <URL: http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.1026.8696&rep=rep1&type=pdf >	1, 14-25, 27

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
27.04.2018

Examinador
B. Aragón Urueña

Página
1/2

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C23C18/32 (2006.01)

C23C18/36 (2006.01)

C25D3/12 (2006.01)

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

C23C, C25D

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, XPESP