

198396

19



198396

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

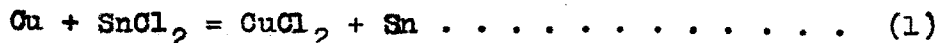
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA FUSION SALINA ANHIDRA, POBRE EN OXIDO Y OXICLORURO, QUE CONTIENE CLORURO ESTANNOSO", a favor de la firma alemana MEINECKE METALLURGIE G.m.b.H., domiciliada en Hannover (Alemania),- Leisewitzstrasse 50.

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de una fusión salina anhidra, pobre en óxido y oxiclорuro, que contiene cloruro estannoso.

Es sabido, que objetos de hierro, acero, cobre, o aleaciones de cobre, pueden estañarse por inmersión en fusiones salinas anhidras que contienen cloruro estannoso. El esquema reaccional está concebido así:



10 Por lo tanto, al respecto, se trata de una reacción de cambio de sitio, en la cual siempre son segregados sobre el objeto sumergido tantos átomos de estaño como átomos de cobre, o, respectivamente, de hierro, son trasladados viceversa del objeto respectivo en



1983 96 19 J

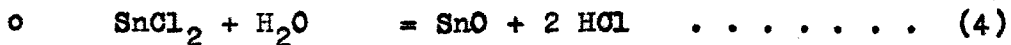
el baño salino. Resulta fácilmente comprensible que, a base de este proceso de cambio de sitio puede llevarse a cabo una estañadura, en la cual quede garantizada una amplia estabilidad dimensional de los objetos sumergidos. Este proceso ofrece para la técnica ventajas ex-

5 extraordinarias, puesto que, contrariamente a los demás procedimientos de estañar, quedan exactamente conservadas las dimensiones de los objetos sumergidos, quedando por consiguiente suprimido cualquier trabajo posterior. La reacción tiene lugar en el baño salino fundido, por lo tanto a temperatura más elevada (300 a 500°C). El

10 estaño segregado, por consiguiente, vá difundiendo en los objetos sumergidos bajo formación de aleación, uniendo por lo tanto la capa de estaño, superficial en extremo, firmemente con el material del objeto a estañar.

A pesar de las ventajas descritas, este proceso, de suyo sencillo, no há llegado hasta el presente a lograr ninguna importancia para la estañadura. La razón de ello estriba meramente en el orden económico. El cloruro estannoso, como única sal de estaño, probablemente, que entra en consideración, presenta la desagradable propiedad de descomponerse fácilmente, es decir, de formar bajo la influencia del oxígeno atmosférico, de la humedad ambiente, o de vehículos de oxígeno, oxiclорuros, o de desintegrarse en puros compuestos de oxígeno. Las correspondientes transposiciones son:

20



25 El proceso de estañadura a base de reacción de cambio de sitio, antes desorito, no se desarrolla con oxiclорuros u óxidos. Ambos compuestos de oxígeno son insolubles, tanto en el cloruro estannoso puro como igualmente en las fusiones salinas que contienen cloruro estannoso (formación de fango) y se sustraen a la reacción de estañadura, lo que de este modo conduce a pérdidas insoportables de estaño

30

198396.1938



Los referidos compuestos de oxígeno se forman particularmente en la preparación del baño salino, pero también durante el propio proceso de estañadura. Estudiemos ambas oxidaciones:

1) La oxidación en la preparación del baño salino.

5 El cloruro estannoso del comercio presenta dos aguas de cristalización ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Esta sal funde a $37,7^\circ$ en su agua de cristalización. Si ulteriormente es calentada, entonces se vá evaporando el agua de cristalización bajo viva producción de espuma. En este proceso se ván descomponiendo notables cantidades de cloruro estannoso conforme a las ecuaciones (3) y (4). Exteriormente, puede apreciarse este proceso de descomposición por el color de la sal fundida, que vá convirtiéndose desde el estado claro como el agua paulatinamente a un amarillo sucio que termina en verde, con arreglo a la creciente formación de óxido. Por adición de ácido clorhídrico pueden desplazarse las reacciones (3) y (4), según la ley de la acción de masas, algo hacia la izquierda, o sea hacia el lado del cloruro estannoso, si bién esta medida no ofrece ninguna protección, prácticamente perceptible, contra la descomposición.

2) La oxidación durante el proceso de estañadura.

20 En virtud de la influencia del aire vá progresando la desintegración del cloruro estannoso durante la estañadura (300 a 500°C) en grado considerable, de modo que el baño salino, al cabo de una breve duración de servicio, queda inservible, perdiéndose para la estañadura, y no siendo regenerable, el cloruro estannoso oxidado.

25 Se hán hecho diversas proposiciones para limitar la descomposición de cloruro estannoso. En general se refieren a adiciones al cloruro estannoso en forma de halogenuro alcalino, halogenuro alcalino-térreo, y cloruro de estaño, tanto por separado como combinadas.

30 Vamos a estudiar estas adiciones en distintos casos valiéndonos de los diagramas de las figuras de la adjunta lámina.



198396

La fig. 1ª nos muestra un diagrama de curvas de fusión, cuyo eje de las Y representa temperaturas y el de las X tantos por ciento de moléculas-gramo que del SnCl₂ entran en la mezcla, refiriéndose este diagrama a la mezcla de dicho cloruro estannoso con el cloruro potásico, y

La fig. 2ª muestra gráficamente las distintas velocidades de descomposición de diferentes fusiones salinas, indicándose en el eje de las Y en tantos por cientos la desintegración del SnCl₂ en distintos casos de adición de cloruros, o sin adiciones, y en el eje de las X la duración de los ensayos.

Vamos ahora a detallar el proceso de las distintas adiciones

a).- Cloruro sódico.- Adicionando este cloruro al SnCl₂ no se forman compuestos. Una mezcla eutéctica queda situada cerca de la proporción de 69 mol. por ciento del SnCl₂ y a 183°C. Hán sido propuestas adiciones del NaCl hasta de 90 mol. por ciento con respecto al SnCl₂. Para el estudio de este tipo de adiciones no hay diagrama en la adjunta lámina.

b).- Cloruro potásico.- (fig. 1ª). El diagrama representativo de puntos de fusión correspondientes a la mezcla KCl - SnCl₂ nos muestra la formación de los compuestos KCl . SnCl₂ y KCl . 3SnCl₂ con puntos de fusión a 224°C y a 201°C., respectivamente, La mezcla eutéctica se sitúa con 62 mol. por ciento de SnCl₂ y a 180°C. Esta queda formada con un 52% en KCl . SnCl₂ y un 48% en KCl . 3SnCl₂. Para restringir la descomposición del cloruro estannoso, se hán propuesto adiciones de KCl desde 17 hasta 38 mol. por ciento del KCl. Como límite inferior fué propuesta la composición eutéctica antes indicada, o sea, a 62 mol. por ciento del SnCl₂.

c).- Cloruro de zinc.- La adición de este cloruro al SnCl₂ forma una mezcla eutéctica solamente a 44 mol. por ciento de ZnCl₂ y 171°C. No se forman compuestos algunos. Se propusieron adiciones



198396

desde un 5 a un 70 por ciento de $ZnCl_2$. Se dió preferencia particular a la mezcla de 50% de $SnCl_2$ + 50% de $ZnCl_2$.

5 Anora bién, experimentos detenidos hán mostrado que el efecto de todas las adiciones propuestas hasta el presente, con respecto a la descomposición del cloruro estannoso, dán resultado reducidísimo. En la fig. 2ª se muestran graficamente unos cuantos resultados de las pruebas realizadas a este fin; la temperatura media de estañadura para estas pruebas es la de 350°C. La curva 1 sirve de referencia para comparaciones yá que corresponde a las condiciones
10 de descomposición del $SnCl_2$ puro. Se vé que por la fusión yá a las 0 horas se desintegra aproximadamente un 6,5% del $SnCl_2$. Con creciente duración de ensayo aumenta linealmente la descomposición. Si se adionan al cloruro estannoso 38 mol. por ciento del KCl (concentración eutéctica según vimos en el diagrama de la fig. 1ª),
15 entonces obtenemos la curva 2 que muestra lo poco que se consigue en restringir la descomposición del citado cloruro estannoso. Igualmente, una adición del KCl correspondiente al compuesto $KCl \cdot 3SnCl_2$ indicada en la curva 3 puede restringir la descomposición del $SnCl_2$ solo de un modo insignificante. A título de ejemplo para estudiar
20 el efecto de una adición del $ZnCl_2$ se entresacó una composición de 50 mol. por ciento del $SnCl_2$ y 50 mol. por ciento del $ZnCl_2$ dando la curva 4 que muestra la insignificancia del efecto restrictivo. Del mismo modo se comportan mezclas del $SnCl_2$ con NaCl, con NH_4Cl , con $MgCl_2$, con $CaCl_2$ y con $BaCl_2$.

25 Ahora bién, investigaciones sistemáticas dieron por resultado el que, una adición del KCl correspondiente a la composición del compuesto $SnCl_2 \cdot KCl$, restringe la descomposición del cloruro estannoso en un grado sorprendentemente elevado. Así lo muestra la curva 5 en que dicho cloruro estannoso resultó descompuesto, por ejemplo,
30 después de una duración de la prueba de 4 horas, solamente en un 3,5



198396 19 JUN

por ciento el SnCl_2 , frente a más de un 40% en el caso del SnCl_2 puro, 30% con 50 mol. por ciento de ZnCl_2 , 22,5% con la mezcla eutéctica $\text{KCl} \cdot \text{SnCl}_2 - \text{KCl} \cdot 3\text{SnCl}_2$ (62 mol. por ciento del SnCl_2) y 20,5% con $\text{KCl} \cdot 3\text{SnCl}_2$.

5 Por consiguiente, una adición de KCl correspondiente a la composición $\text{KCl} \cdot \text{SnCl}_2$ disminuye la descomposición del cloruro estannoso en más de un 90%. Con duración mas larga aun de la prueba resulta aun mas evidente la superioridad de la composición $\text{KCl} \cdot \text{SnCl}_2$.
10 Yá al efectuarse la fusión se muestra esta composición como muy estable. Mientras que todas las demás mezclas yá sufren por la deshidratación una pérdida en SnCl_2 de un 4,5 a un 6,5 por ciento, en la composición $\text{KCl} \cdot \text{SnCl}_2$ importa esa pérdida solamente alrededor de un 1% (en la fig. 2ª a las 0 horas de duración). Con ello quedan
15 sentadas las premisas para una ejecución económica del procedimiento de estañadura descrito. La descomposición del cloruro estannoso insignificante que aun se vé manifestando, resulta prácticamente soportable sin dificultad, siendo evidente el progreso técnico en comparación con las proposiciones hechas hasta el presente. Incluso una composición que todavía corresponde a un 60% por lo menos del
20 compuesto $\text{KCl} \cdot \text{SnCl}_2$, y que se muestra en la curva 6 de la fig. 2ª, resulta soportable en el aspecto económico.

Estas fusiones de KCl-SnCl_2 con un 60%, por lo menos, de $\text{KCl} \cdot \text{SnCl}_2$ presentan sorprendentemente todavía otra ventaja, que hasta el presente no presentó ninguna otra sal de estañadura. Son totalmente
25 nó higroscópicas, mientras que las conocidas hasta ahora absorbían, después de un breve almacenaje al aire libre, ávidamente el agua de la atmósfera y se transformaban en una masa hidratada a modo de papilla, y en cambio estas mezclas salinas conforme a la descripción antes expuesta es.á. ilimitadamente dotadas de aptitud para el alma-
30 cenaje, permaneciendo absolutamente secas.

1983 96 19 JUN



EJEMPLO DE PREPARACION.-- 59,2 kg., aproximadamente, de estaño fino son disueltos en 87,7 litros de ácido clorhídrico (peso específico de 1.19). Con ello se obtienen alrededor de 112,8 kg. de cloruro estannoso hidratado ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Igualmente se puede partir de, aproximadamente, 112,8 kg. de cloruro estannoso comercial ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Este es calentado en un crisol de fundición gris, o crisol de grafito. Esta sal se licúa yá a $37,7^\circ\text{C}$. en su propia agua de cristalización. Son entonces incorporados a esta fusión, aproximadamente, 37,3 kg. de cloruro potásico, verbi gracia en la forma de silvina. Al ir subiendo ulteriormente la temperatura y con agitación permanente, se vá separando por evaporación el agua de cristalización formando espuma. La mezcla salina vá secándose paulatinamente, pero a 224°C ., punto de fusión del compuesto puro, se licúa otra vez. Seguidamente puede ser transformada por fundición en lingotes, y almacenarse o ser inmediatamente utilizada para la estañadura. El rendimiento en peso es, aproximadamente, de 132 kg. de $\text{KCl} \cdot \text{SnCl}_2$.

Ocasionalmente podrá ser conveniente diluir posteriormente aun la sal de la composición $\text{KCl} \cdot \text{SnCl}_2$, preparada con arreglo al modo antes descrito, por ejemplo, cuando el proceso de estañadura haya de transcurrir particularmente despacio. Al efecto, entran en consideración sales neutras y baratas, por ejemplo, halogenuros de metales alcalinos, alcalino-térreos y del Zinc. Ante todo se trata de sales que aún, juntamente con el $\text{KCl} \cdot \text{SnCl}_2$, una mezcla con un punto de fusión por debajo de los 600°C .

El invento, dentro de su esencialidad, puede ser objeto de variantes de detalle que asimismo quedarán protegidas, yá que lo anteriormente detallado en el ejemplo, solamente tiene caracter demostrativo, mas nó limitativo.

198396

19 JUN. 1951



N O T A

Hecha la descripción del presente invento se declaran como nuevas y de propia invención las reivindicaciones siguientes:

5 1.- Procedimiento para la preparación de una fusión salina anhídrida, pobre en óxido y oxiclорuro, que contiene cloruro estannoso, para la estañadura de objetos a base de hierro, aleaciones de hierro, cobre y aleaciones de cobre, así como aleaciones de Zinc, mediante reacciones de cambio de sitio en baños salinos líquidos, caracterizado porque, se funde cloruro estannoso con cloruro potásico de acuerdo con la composición $KCl \cdot SnCl_2$.

10 2.- Procedimiento, según se reivindica en la 1, caracterizado porque, se funden cloruro potásico y cloruro estannoso en tal relación de moléculas-gramo que dicha relación corresponde, por lo menos en un 60 por ciento a la composición $KCl \cdot SnCl_2$.

15 3.- Procedimiento, según se reivindica en la 1 o 2, caracterizado porque, se diluye la sal de la composición $KCl \cdot SnCl_2$.

4.- Procedimiento, según se reivindica en la 3, caracterizado porque, se utilizan para la dilución sales que, juntamente con $KCl \cdot SnCl_2$, dan una mezcla con un punto de fusión por debajo de los 600 grados centígrados.

20 5.- Procedimiento para la preparación de una fusión salina anhídrida, pobre en óxido y oxiclорuro, que contiene cloruro estannoso.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de ocho hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara, y de una lámina de dibujos.

Madrid, a diecinueve de Junio de mil novecientos cincuenta y uno

MEINECKE METALLURGIE G.m.b.H.

p.a.

ENME ISEHN MIRALLES

E. P.

198396

MEINECKE METALLURGIE G.m.b.H.

Escala variable.

Hoja única.

