

198489

P - 9.093.-

Nº 193.123 - O.N.E. R.A. Procédé de  
chromisation I II III simplifié.--

MALA REPRODUCCION  
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

26 JUN. 1951



198489

MEMORIA DESCRIPTIVA  
para solicitar  
P A T E N T E D E I N V E N C I O N  
e n  
E S P A Ñ A  
por VEINTE años

a nombre de OFFICE NATIONAL D'ÉTUDES & DE RECHERCHES AÉRO-  
NAUTIQUES (O.N.E.R.A.), entidad francesa, establecida en  
25, Avenue de la Division Leclerc, Chatillon-sous-Bagneux,  
(Sena) Francia, por:

" UN PROCEDIMIENTO DE FORMAR EN UNA PIEZA DE  
METAL UNA ALEACION DE DIFUSION SUPERFICIAL DE ESTE METAL  
CON SU METAL ADICIONAL, ESPECIALMENTE CROMO ".-

-----  
El presente invento se refiere a procedimientos  
de formar sobre metales tales como hierro, níquel, cobalto,  
etc., aleaciones superficiales que contienen especialmente  
cromo como metal adicional.-

El principal objeto del invento es ofrecer un  
procedimiento de esta clase mejor adaptado a satisfacer

5

198489



los requisitos de la práctica que los empleados hasta ahora.

5 Consiste esencialmente en colocar el cuerpo metálico a tratar en una cámara o en un espacio en comunicación con ella, que contiene una mezcla cementadora de un halogenuro, con preferencia un fluoruro, y el metal adicional o una combinación del mismo, estando dicho cuerpo con preferencia fuera de contacto con la mezcla cementadora, y en calentar dicha cámara para expulsar un halogenuro del metal adicional en contacto con el cuerpo metálico, al paso  
10 que la temperatura de tratamiento se mantiene por debajo del punto de ebullición de dicho halogenuro.-

Se describirán a continuación realizaciones preferidas del invento con referencia a los dibujos adjuntos, que se dan meramente a título de ejemplo y en los cuales:

15 La figura 1 muestra diagramáticamente una realización de un aparato para realizar un procedimiento según nuestro invento.-

Este se describirá más detalladamente como aplicable al caso de un procedimiento de formar como superficial  
20 sobre piezas de acero 1.-

Ventajosamente como portador del cromo nos valemos del fluoruro crómico.-

25 Con preferencia, las piezas 1 se exponen directamente a un agente gaseoso formado y mantenido durante el funcionamiento por la acción de un fluoruro, por ejemplo fluoruro amónico, sobre cromo o una combinación del mismo.-

Será posible, añadiendo reactivos complementarios, tales como alúmina, circonia, aluminio, silicio o circonio,

198489



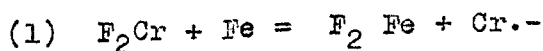
N. 1951

obtener cementaciones mixtas.-

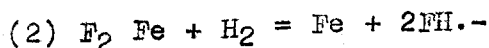
Por otra parte, trabajamos ventajosamente en una atmósfera reductora, por ejemplo, de hidrógeno.-

La transferencia del cromo está condicionada entonces por las siguientes reacciones:

Primero, hay un desprendimiento de cromo y formación de fluoruro de hierro.-



Este fluoruro de hierro es inmediatamente reducido por hidrógeno según la siguiente reacción:



La aleación de fluoruro como vehículo del metal adicional tiene muchas ventajas.-

En realidad, las constantes físicas de este halogenuro (tensión de vapor y punto de ebullición) y sus constantes termodinámicas son muy adaptadas para una reacción de intercambio equilibrada en el estado gaseoso, a las temperaturas necesarias para la difusión de cromo en el metal en tratamiento, teniendo el tratamiento lugar con preferencia a temperaturas más bajas que el punto de ebullición del fluoruro crómico (unos 1.200°).-

Debe observarse que el uso de un fluoruro, y en particular fluoruro amónico, para obtener fluoruro crómico conduce a la formación de un fluoruro de hierro, que antes de su volatilización, al comienzo de la operación, constituye una fina capa protectora temporal que elimina todos los riesgos de formar hoyos en las piezas tratadas, en contra de lo que ocurre en particular con métodos que emplean cloruro amónico que da cloruro de hierro volátil, determinando así hoyos que deterioran el estado superficial de las piezas

198489



tratadas en un agente gaseoso.-

5 Por otra parte, otra ventaja del fluoruro crómico está en el hecho de que no es higroscópico, de manera que el producto de cementación puede tratarse después de la operación sin dar origen a la formación de un halogenuro hidratado estable como ocurre cuando el elemento portador que se adopta es cloruro crómico que desprende su agua a temperatura muy alta y hace que se oxide el cromo del producto de cementación.-

10 Ahora bien, según un detalle del invento, se añade agua al producto de cementación que contiene fluoruro, para permitir el ataque inicial del cromo en estado líquido.

15 Debe señalarse aquí que, en este caso, será posible sustituir total o parcialmente por ácido fluorhídrico en solución, el fluoruro que entra en la composición del producto de cementación.-

20 Así obtenemos la ventaja de un coeficiente de utilización mucho más alto del fluoruro de amoníaco u otro, es decir, que se forma mayor cantidad de fluoruro crómico. En el curso del calentamiento, el agua inicialmente presente se elimina y al volatilizar el exceso de fluoruro amónico expulsa los últimos vestigios de vapor, de manera que al final del tratamiento no se observa oxidación en el cromo y el producto de cementación permanece aún en la cámara de reacción. Además, debido a esta adición de agua, los humos de fluoruro amónico que se forman al principio del tratamiento se reducen muy considerablemente.-

25 Adoptamos, pues, para constituir el producto de

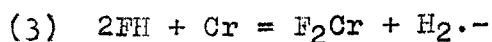
198489



cementación, un fluoruro, y con preferencia fluoruro amónico (en estado neutro o ácido) humedecido, o introducido en la forma de una solución acuosa, o bien mezclado con ácido fluorhídrico.-

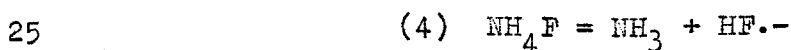
5 Indicaremos ahora, a título de ejemplo, las reacciones que tienen lugar durante la formación de fluoruro crómico partiendo de un producto de cementación que contiene agua.-

10 Durante el ataque en un agente líquido, el ácido fluorhídrico resultante de la hidrólisis del fluoruro amónico reacciona sobre el cromo con la formación de fluoruro crómico e hidrógeno.-

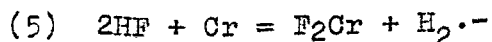


15 Esta reacción tiene lugar principalmente a unos 100° durante el calentamiento de la cámara de reacción, que por tanto permanece durante algún tiempo a constante temperatura.-

20 El fluoruro amónico se volatiliza luego, expulsando los últimos vestigios de vapor y disociándose parcialmente para formar ácido fluorhídrico que, al reaccionar con cromo, rinde fluoruro crómico en todo el proceso seco en una atmósfera no oxidante. La disociación parcial del fluoruro amónico tiene lugar con arreglo a la reacción siguiente.-



y el ácido fluorhídrico reacciona sobre el cromo con arreglo a la reacción:



198489

20001.195



En cuanto a la temperatura del tratamiento, será de 600 a 1.200° según la naturaleza del metal a tratar y la duración de la operación, que puede oscilar entre una fracción de una hora y unas cuantas decenas de horas. Para los metales ferrosos será ventajoso limitar el campo de temperatura de 1.050 a 1.100°.-

El cromo o su combinación (por ejemplo ferrocromo), después de haberse desmenuzado o pulverizado, se ha de mezclar con fluoruro amónico y con un producto destinado a evitar coacrescencia, esto es, aglomeración por concreción de cromo.-

Aunque podemos pensar en utilizar como tal producto una materia inerte o virtualmente inerte, tal como caolin, magnesia, hematita, también podemos usar una combinación que tome parte en la reacción, y entonces esto hace posible obtener una cementación mixta, destinada por ejemplo, a mejorar la resistencia a la oxidación (caso de la incorporación de alúmina) o a asegurar una penetración mayor del cromo en los metales ferrosos que contienen alta proporción de carbono (caso de la adición de circonia).-

En adelante llamaremos "agente de cementación" la mezcla total de cromo, fluoruro amónico y productos de adición.-

La descomposición del producto de cementación de una atmósfera no oxidante.-

Entonces es posible, o bien valerse meramente de esta producción interna, caso en el cual será necesario disponer válvulas para evacuar el exceso de gas sin entrada de

MALA REPRODUCCION  
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

98489



aire, o abastecer artificialmente la cámara de reacción de un gas reductor o inerte.-

5 Con respecto ahora al aparato para realizar tal método podemos hacer uso, para constituirlo, de la construcción representada en la figura 1, y según la cual:

Se dispone en A, en el fondo de un cárter de cementación 2, con preferencia de forma vertical cilíndrica, el agente de cementación que arriba se define.-

10 Las piezas 1 están separadas de dicho agente por medio de un tabique 3, por ejemplo horizontal, y van dispuestas encima de la capa A que impide que se revistan del agente de cementación (que supondría la adherencia del mismo) y y riesgos de reacción con cromo del producto fe-  
15 rroso libertado por la cementación (conservación de las cualidades del agente de cementación).-

Con preferencia disponemos, en lo alto del cárter de cementación 2, una reserva D de cromo o ferrocromo contenida en una especie de cesta 4 y que sirve para la regeneración directa por vapor activo.-

20 La atmósfera en el cárter 2 es con preferencia una atmósfera reductora, por ejemplo de hidrógeno abastecido del exterior por un conducto 2c.-

El proceso químico durante el calentamiento es entonces el siguiente:

25 El vapor de fluoruro de cromo reacciona con el hierro según la ecuación (1) y el cromo que se desarrolla se difunde en las piezas en tratamiento, con lo cual el fluro de hierro se reduce inmediatamente según la reacción

198489

200



5 (2) y regenera el hierro que por tanto no deja de pieza tratada (asegurando así el constante peso y dimensiones de dicha pieza), el ácido fluorhídrico que se desprende por la reducción de fluoruro de hierro entra en contacto con la reserva B de cromo colocada en lo alto del cárter de cementación 2 y se forma otra cantidad de fluoruro crómico que, siendo más pesado que el ácido fluorhídrico, vuelve a caer sobre las piezas en tratamiento y los cede al cromo que contiene.-

10 Así tiene lugar un movimiento de vaivén del fluoruro portador entre el agente de cementación y la reserva de cromo B, siendo cada paso por las piezas tratado correspondientemente a un desprendimiento de cromo.-

15 Además, si en el agente de cementación hay alúmina, circonio, aluminio, silicio o circonia, una porción de la combinación de cromo descansa en estos elementos para formar la correspondiente combinación que coopera en el procedimiento de cementación.-

20 Este método permite obtener, en especiales condiciones económicas, capas perfectamente lisas y brillantes, comparables con los mejores depósitos electrolíticos sin que impliquen vestigio de adhesión del agente cementador. Las proporciones de cromo son altas en todos los casos y pueden rebasar el 50% en las superficie, por vía de indicación la proporción en promedio de aluminio en las capas llega como a un 2% si se emplea cementación de alúmina.-

25 Cuando el tratamiento tiene lugar en un agente de vapor es posible tratar con buen éxito piezas de configu-



ración complicada, que comprendan rebajos u orificios.-

5 Por vía de ejemplo, en acero dulce que contiene 0.1% de carbono es posible obtener a 1.100° C., una profundidad de penetración de 0.2 mm., en un funcionamiento durante cuatro horas, y a 1.000° una penetración de 0.1 mm., en el mismo tiempo. La dureza de la capa es promedio de las aleaciones de hierro y cromo, esto es, de cerca de 200 vickers. Las capas son flexibles y dúctiles, y por tanto tienen buenas características de resistencia al desgase, y alta resistencia a la corrosión por ácido nítrico y a las soluciones de cloruro sódico, por otra parte, tienen buena resistencia a la oxidación seca durante periodos de tiempo muy largos hasta temperaturas superiores a 900 - 100° su regularidad y su homogeneidad son perfectas.-

10 En aceros que contienen mayor cantidad de carbono, el grueso que se obtiene es pequeño pero la dureza es mayor, por vía de ejemplo, con acero que contiene 0.5% de carbono se obtiene una capa de 0.03 mm., en cuatro horas a 100°, siendo el promedio de dureza de 800 Vickers. Si se realiza una descarburación inicial del acero o hierro fundido, por ejemplo calentando en hidrógeno húmedo, es posible obtener sobre aceros que contiene gran cantidad de carbono, gruesos equivalentes a los obtenidos con aceros dulces.-

20 Otro método consistiría en calentar piezas 1 en contacto con cromo o ferrocromo hecho pedazos y debajo del cual se colocaría la mezcla de cementación.-

25 Debe observarse que, en todos los casos, el tra-



5           tamiento puede realizarse en una atmosfera de hidrógeno o, todavía mejor, debe ser seguido por un tratamiento de nitrificación por amoniaco a temperaturas comprendidas entre 500 y 100° C. Esto haría posible obtener capas de extrema dureza, tan alta como de 1.500 Vickers, que tendrían por otra parte buenas propiedades de rozamiento y desgaste y también alta resistencia a la corrosión y a la oxidación seca.-

10           Por supuesto, el tratamiento arriba descrito puede aplicarse en las mismas condiciones a otros metales o aleaciones, tales como níquel, cobalto, aleaciones de fundición, molibdeno y tungsteno, concrecionados, o en forma de polvo.-

15           Por supuesto, en este último caso citado, el tratamiento de polvos metálicos refractarios (molibdeno o tungsteno) destinados a concrecionar, en particular para obtener combinaciones mixtas que contienen especialmente óxidos metálicos, se realizará en estado de vapor el tratamiento intermetálico.-

20           Del polvo a tratar se puede disponer en pequeñas tazas.-

          Así se obtiene una capa de cromo muy homogénea de los granos de polvo.-

25           Por vía de ejemplo, para tratar con cromo un polvo de molibdeno cuyos granos tengan un diámetro de dos micras, este polvo puede someterse a la acción del agente gaseoso durante tres horas a temperatura de 1.050° C. (proporción media de cromo 15%); si el tratamiento se ha

198489



de hacer durar 5 horas a la misma temperatura, la proporción de cromo aumenta a 25%.-

5 Los polvos metálicos así tratados con cromo tienen notables características concrecionantes, en particular en el caso de combinaciones mixtas que contengan óxidos tales como, por ejemplo, alúmina, circonia, magnesia u óxido de titanio.-

10 Finalmente según un detalle del invento aplicado a todos los métodos termicos de revestimiento de cromo en un agente gaseoso, pero más especialmente ventajosos en el caso de cementación de fluoruro, piezas que se han revestido de cromo por dichos métodos se someten a un subsiguiente trata-  
15 miento anódico que permite, además del efecto brillante inherente a dichos tratamientos pulidores, eliminar el estado de sigma del ferrocromo que corre peligro de aparecer en ciertas condiciones en el límite exterior de las capas de di fusión, teniendo este estado el inconveniente de reducir la resistencia de la superficie a la corrosión de sal.-

20 Para este objeto será ventajoso recurrir a un procedimiento de pulimento anódico valiéndose de un baño electrolítico que contiene ácido fosfórico y acético.-

25 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Francia con fecha 27 de Junio de 1.950, bajo el número 48.355 (adición), se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto-Ley sobre Propiedad Industrial.

- ooo 0 ooo -

198489



- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5                    1º.- Un procedimiento de formar en una pieza de metal una aleación de difusión superficial de dicho metal con un metal adicional, en particular cromo, que comprende colocar dicha pieza en una cámara, o en un espacio en comunicación con ella que contiene una mezcla cementadora de un  
10                    fluoruro y en particular un fluoruro amónico, y este metal adicional o su combinación, estando dicho cuerpo con preferencia fuera de contacto con la mezcla cementadora, y calentar el conjunto para expulsar de la mezcla un halogenuro del metal adicional en contacto con la pieza metálica, mientras se mantiene la temperatura del tratamiento por debajo  
15                    del punto de ebullición del último halogenuro mencionado; caracterizado porque este fluoruro de metal adicional se obtiene por la acción del primer fluoruro mencionado, y en particular fluoruro amónico sobre el metal adicional o un compuesto del mismo, en presencia de agua o de ácido fluorhídrico líquido.-

20                    2º.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º, caracterizado porque la pieza revestida de la alea-

198489



JUN. 1951

ción de difusión superficial se somete a pulimento electro-  
lítico.-

5 3º.- Un procedimiento de formar en una pieza de  
metal una aleación de difusión superficial de este metal  
con su metal adicional, especialmente cromo.-

Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-  
cede, ilustrado en el dibujo que se acompaña y para los fi-  
nes que se han especificado.-

10 La presente Memoria consta de trece hojas escri-  
tas a máquina por una sola de sus caras.-

Madrid, 26 JUN. 1951

P. A.

Alberto de Elzaburu

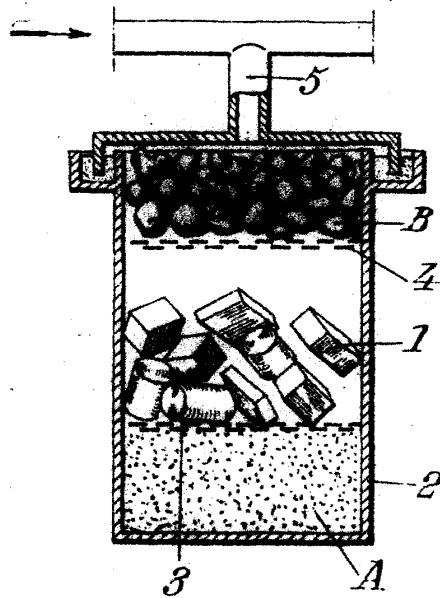
198489/I

198489

7 SEP 1955



*Fig. 1.*



P. A.,  
Alberto de Elzebur  
Inventor  
*Arle*