

209269

P. 10.956.-

JL/MT 210.754 - O.N.E.R.A.
"Prechauffage II + atmosphère
homogène + ciment, désacidifié
(simplifié).

209269



1953

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

11 MAY. 1953

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de OFFICE NATIONAL D'ETUDES ET DE RECHERCHES
AERONAUTIQUES O.N.E.R.A., entidad francesa, establecida en
25, Avenue de la División Leclerc, Chatillon-sous-Bagneux,
(Sena), Francia, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA FORMACION DE CAPAS DE DIFUSION".

- 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 -

El invento se refiere a los procedimientos
para la formación sobre piezas metálicas y, en particular,
sobre piezas ferrosas, de aleaciones superficiales de difu-
sión de uno o más metales de aportación vehiculados, en



forma de vapores activos, por al menos un halogenuro, con preferencia un fluoruro, salido de un cemento fuera de contacto con las piezas tratadas, pudiendo estas últimas, en el caso de los procedimientos denominados de "semi-contacto",
5 estar en contacto con trozos de metal de aportación que sirven entonces para la regeneración de los citados vapores activos; y más particularmente, porque es en este caso cuando su aplicación parece que presenta el máximo interés, pero no de modo exclusivo, entre estos procedimientos, a los que
10 hacen intervenir el cromo como metal de aportación.

Tiene por objeto el invento, sobre todo, hacer tales dichos procedimientos que respondan mejor que hasta ahora a los diversos deseos de la práctica y, especialmente, que permitan la obtención de capas de difusión más gruesas
15 y más homogéneas y que, además, en el caso de los procedimientos por semi-contacto, permitan evitar adherencias entre el metal de regeneración y las piezas tratadas.

Consiste, principalmente, para obtener una mejor homogenización de la atmósfera de la celda de reacción,
20 en introducir en la atmósfera de la celda, al mismo tiempo que el halogenuro (o los halogenuros) del metal de difusión principal, al menos un halogenuro suplementario de al menos otro metal que se volatilice al menos parcialmente a la temperatura de difusión y cuya densidad sea relativamente próxima a la del halogenuro cuya concentración se desea uniformizar, no debiendo dicho halogenuro suplementario intervenir
25 prácticamente en la formación de la capa de difusión y sir-



viendo principalmente para arrastrar al halogenuro activo y para homogenizar la atmósfera.

Aparte de esta disposición principal, el invento consiste en ciertas otras disposiciones que se utilizan con preferencia al propio tiempo y de las cuales se hablará luego más explícitamente, especialmente:

en una segunda disposición consistente - y al mismo tiempo que en utilizar, en los procedimientos del género en cuestión, en el momento de la operación de difusión intermetálica propiamente dicha, una masa reactiva (cemento) que contiene compuestos principales halogenados (a saber, uno o más halogenuros) ventajosamente fluoruro, del metal de aportación, o de los reactivos apropiados para producir este o estos halogenuros) así como compuestos auxiliares que no contienen ácido halogenado y que intervienen solamente para asegurar funciones secundarias tales como: barrido, homogenización de la atmósfera, descarburación superficial de las piezas tratadas, etc. - por una parte, en hacer sufrir a dichos compuestos principales, fuera de la presencia de las piezas a tratar y del metal de regeneración de los vapores activos, un calentamiento entre 100 y 500°C, a fin de eliminar el o los ácidos halogenados que tales compuestos principales retienen normalmente a la temperatura ordinaria y, por otra parte, una vez asegurada esta eliminación, en añadir, a los compuestos principales así desacidificados, los compuestos auxiliares que deben figurar en el cemento definitivo, siendo los últimos vestigios de ácido, que eventualmente puedan aún subsistir en



el cemento así preparado, ventajosamente neutralizados por un reactivo conveniente, tal como, por ejemplo, amoníaco gaseoso, como consecuencia de lo cual solamente el cemento es puesto en presencia de las piezas a tratar y del metal de regeneración,

5

en una tercera disposición, que consiste, en los procedimientos del género en cuestión - y al mismo tiempo que en utilizar, en la celda de reacción y en presencia de las piezas a tratar, un cemento desembarazado de todo ácido halogenado - por una parte, en constituir dicha celda de modo que sea estanca en su conjunto con exclusión de una zona de escape destinada a permitir el equilibrado de las presiones interna y externa, estando esta zona de escape, con preferencia situada en la parte de la celda más alejada del cemento, por otra parte en introducir en el cemento, para el barrido, una cantidad suficiente de un halogenuro volátil y reductor cuyos vapores sustituirán a la atmósfera inicial de la cuba y, por otra parte, finalmente, en mantener, en torno de dicha cuba, al menos al final del tratamiento, una atmósfera neutra o reductora, por ejemplo, de hidrógeno;

10

15

20

en una cuarta disposición que consiste - y al mismo tiempo que en realizar de tal modo, los procedimientos del género en cuestión, que la aleación superficial de difusión se obtenga por acción de vapores de uno o más halogenuros (ventajosamente del fluoruro) metálicos emitidos a partir de una reserva halogenada que esté fuera de contacto con las piezas a tratar, estando estas últimas recubiertas por

25

209269

11M



partículas del o de los metales de aportación según un procedimiento denominado "de semi-contacto" - en precalentar la masa constituida por las piezas y el o los metales de regeneración de tal modo que, por una parte, los puntos más fríos de dicha masa sean llevados a una temperatura que rebase por lo menos 100°C y, ventajosamente, al menos 150°C, la temperatura de la parte de la celda en que se encuentra colocada la reserva halogenada y, por otra parte, y con preferencia, el punto más caliente de dicha masa no rebase en más de 600°C, y ventajosamente en más de 500°C, la temperatura de la parte de la celda en que se encuentra colocada la reserva halogenada;

en una quinta disposición, que se refiere más particularmente a los procedimientos del género en cuestión para los cuales importa hacer sufrir un precalentado a las piezas a tratar y al metal de regeneración (con exclusión de la reserva halogenada) y que consiste, dicha disposición, en hacer circular, en el recinto calentado, un gas de buena conductibilidad térmica, por ejemplo, hidrógeno, y en aumentar las superficies de permutación entre este gas y la masa a precalentar, por ejemplo, repartiendo las piezas a tratar en diversas cajas independientes, realizando cada caja una unidad de tratamiento autónoma que contiene piezas a tratar, una reserva del o de los metales de aportación que rodea a estas piezas y una reserva halogenada situada fuera de contacto con dichas piezas y en una zona de la caja que podrá ser introducida en último lugar en el recinto en que se efectúa



el precalentamiento;

5 y en una sexta disposición que consiste -
y al mismo tiempo que en establecer los procedimientos del
género en cuestión de modo que las aleaciones de difusión
sean obtenidas por acción, sobre las piezas a tratar, de
al menos un halogenuro de un metal de aportación salido de
un cemento - en prever medios para impedir, durante el pe-
riodo de enfriamiento consecutivo al tratamiento propiamen-
te dicho, la condensación del halogenuro del metal de aporta-
10 ción sobre las piezas en tratamiento y, eventualmente, sobre
un metal de regeneración que estaría en contacto con dichas
piezas y que, por ello, correría riesgos serios de impurifi-
cación durante el periodo en cuestión.

15 El invento se refiere más particularmente a
cierto modo de aplicación (aquél para el cual se le aplica
a los procedimientos para la formación de capas de difusión
a base de cromo sobre piezas ferrosas), así como a ciertos
modos de realización de dichas disposiciones; y más parti-
cularmente todavía, y ello a título de procedimientos o pro-
20 ductos industriales nuevos, a los procedimientos del género
en cuestión que impliquen la aplicación de estas mismas dis-
posiciones, así como a las piezas tratadas por tales proce-
dimientos.

25 De cualquier modo, el invento podrá compren-
derse bien con ayuda del complemento de descripción que si-
gue, así como de los dibujos, cuyos complemento y dibujos
se dan, por supuesto, sobre todo a título de indicación.



Las figuras 1 y 2 de estos dibujos, representan, de modo esquemático y en corte vertical, dos tipos de horno de tratamiento para la realización de procedimientos de cromado de acuerdo con el invento.

5 La figura 3 representa, igualmente de modo esquemático y en corte vertical, un horno-campana para la formación de aleaciones superficiales de difusión según un procedimiento de acuerdo con el invento.

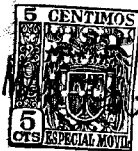
La figura 4 representa, en corte vertical, un
10 tipo de horno diferente de los precedentes.

La figura 5 muestra, a escala ampliada y en corte vertical una caja de reacción soportada por el horno que forma el objeto de la figura 4.

La figura 6 finalmente, representa, en corte
15 axial, un horno de tratamiento continuo para la realización de un procedimiento de cromado de acuerdo con el invento.

Según el invento, y más especialmente, según
aquel de sus modos de aplicación, así como según aquellos de
los modos de realización de sus diversas partes, a los cuales
20 parece que procede conceder la preferencia, , pues se proponen,
por ejemplo, formar, sobre piezas ferrosas, una aleación superficial de difusión que haga intervenir el cromo como metal de aportación, se procede como sigue o de modo análogo:

Se disponen, de modo en sí conocido, las piezas
25 a tratar en una celda de reacción de tal modo que estén fuera de contacto con el cemento que contiene por lo menos un halogenuro del metal de aportación (o de los elementos



capaces de asegurar la formación de tal halogenuro "in situ"), siendo asegurado el transporte de dicho metal sobre dichas piezas, a la temperatura de difusión del orden de 1000 a 1100°C, por vapores activos de halogenuro que pueden eventualmente ser regenerados por trozos del metal de aportación que se encuentran en contacto con las piezas tratadas (caso de los procedimientos por semi-contacto).

Se concibe que es deseable que un tratamiento de este género permita:

por una parte, obtener capas de difusión intermetálicas gruesas y homogéneas,

y por otra, evitar, en el caso de los procedimientos por semi-contacto, adherencias entre las partes tratadas y los trozos de metal de regeneración (por ejemplo, cromo o ferro-cromo).

Ahora bien, una atmósfera activa que presente una buena homogeneidad es favorable para la obtención de capas gruesas y regulares. Además, permite evitar las adherencias.

Esta última influencia puede explicarse haciendo notar que el ión halogenado, desprendido en el curso de la reacción de aportación del metal sobre las piezas, reacciona sobre los puntos de contacto de dichas piezas y de los trozos de metal de regeneración que rodean a estas piezas. Esta reacción tiene por efecto modificar constantemente la superficie de contacto de dichos puntos (en extensión y en posición) e impedir así que se inicie toda difusión intersólida entre

209269

11M



los puntos en cuestión y la pieza con la cual están en contacto. Se tiene interés, por tanto, en que esta reacción pueda producirse en todo punto de la superficie de las piezas.

El presente invento se refiere, en particular, a cierto número de disposiciones que permiten mejorar la homogenización de los vapores activos, sin modificar el proceso químico de las diversas reacciones, revelándose estas disposiciones como particularmente ventajosas cuando las celdas de reacción son de grandes dimensiones, cuando las piezas tratadas presentan superficies planas importantes, y, en el caso de los procedimientos por semi-contacto, cuando se exigen estados superficiales impecables para las piezas que han sufrido el tratamiento.

Conforme a la disposición principal del invento, se mejora la homigenización de la atmósfera de la celda de reacción introduciendo, en esta atmósfera, al mismo tiempo que el halogenuro (o los halogenuros) del metal de difusión principal, al menos un halogenuro suplementario de otro metal que se volatilice al menos parcialmente a la temperatura de difusión y cuya densidad sea relativamente próxima a la del halogenuro cuya concentración se desea uniformizar, no debiendo dicho halogenuro suplementario (que se denominará en lo que sigue halogenuro de homigenización) intervenir prácticamente en la formación de la capa de difusión (consistiendo su papel, principalmente, en arrastrar el halogenuro activo y en homogenizar la atmósfera de la cuba.

En el ejemplo considerado en que las piezas a

209269

11



tratar son piezas ferrosas, se pueden adoptar, como halogenuros de homogenización, uno o más compuestos halogenados de los metales siguientes: molibdeno, tungsteno, níquel, cobalto, manganeso, titanio, vanadio, boro, torio.

5 Este o estos halogenuros de homogenización se forman entonces ventajosamente de manera continua en el curso de la operación de difusión, con preferencia por acción del halogenuro activo sobre un óxido del metal o de los metales elegidos, pudiendo ser este óxido calcinado o parcialmente
10 reducido antes de su introducción en la celda.

Cuando se trata de un procedimiento por semi-contacto y se busca un cromado liso y brillante, se elige ventajosamente el halogenuro de homogenización de modo que este producto no forme, con las piezas a tratar, y/o con el
15 metal de regeneración, soluciones sólidas o combinaciones.

El metal del halogenuro de homogenización, en este procedimiento, debe elegirse de tal modo que, si forma superficialmente tales soluciones sólidas o combinaciones en el curso del tratamiento con el hierro, el cromo, o ambos, estos
20 compuestos no fundan en las proximidades de la temperatura de tratamiento. Es deseable entonces que subsista, entre la temperatura de tratamiento y la temperatura de fusión del compuesto (temperatura superior a la precedente) una separación de al menos 200°C.

25 En el caso considerado de un cromado de piezas ferrosas por un procedimiento por semi-contacto, se puede elegir el metal del halogenuro de homogenización entre los metales



siguientes: tungsteno, molibdeno, níquel, cobalto, manganeso, boro, vanadio, torio.

5 Procede observar que se debe evitar cuidadosamente, cuando hay interés en la calidad del estado superficial, recurrir a compuestos halogenados de aluminio o de silicio que reaccionan, con el hierro y con el cromo, para dar lugar a la formación de aleaciones o de combinaciones superficiales de punto de fusión sensiblemente más bajo que los del hierro, cromo y aleaciones de ferro-cromo.

10 Por el contrario, los metales en cuestión pueden ser utilizados sin inconveniente cuando la cuestión del estado superficial carece de importancia y existe interés, sobre todo, en obtener una capa de cromado gruesa, que asegure una buena resistencia a la oxidación en seco.

15 Por lo demás, interesará a menudo introducir en el cemento, como diluyente anti-fritante, óxidos que no puedan dar origen en el curso de las operaciones de difusión a halogenuros activos que intervengan en la operación. En el caso de cromado de piezas ferrosas, se utiliza ventajosamente
20 el óxido de cromo.

En lo que se refiere entonces al cemento, hay interés en hacer que contenga, por una parte, uno o más compuestos principales cromados y, en particular, fluoruro de cromo o reactivos (fluoruro de amonio y ferro-cromo, por ejemplo) apropiados para producir el fluoruro en cuestión y, por
25 otra parte, compuestos auxiliares que no contengan ácido halogenado y destinados únicamente a asegurar, durante el trata-



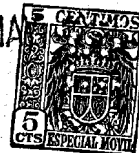
miento de difusión, funciones secundarias tales como: barrido, homogenización de la atmósfera activa, descarbonación superficial de las piezas tratadas, etc.

Ahora bien, si se sometieran simultáneamente los compuestos principales y los compuestos auxiliares, de que acaba de hablarse, a un calentamiento en presencia de las piezas a tratar y cromo de regeneración, los compuestos principales desprenderían vapores de ácido halogenado (en particular de ácido fluorhídrico) que se encuentra normalmente retenido en los citados compuestos principales y cuyo desprendimiento podría, en el caso del procedimiento de semi-contacto, ser la causa de defectos superficiales sobre las piezas (manchas, adherencias con el metal de regeneración).

Para evitar tal inconveniente y de acuerdo con una disposición particular del invento,

se hace que los compuestos principales sufran, fuera de la presencia de las piezas y del cromo de regeneración, un calentamiento entre 100 y 500°C, y ello a fin de eliminar el o los ácidos halogenados cuyos vapores serían nefastos (efectuándose ventajosamente este calentamiento bajo depresión lo que permite obtener a temperatura más baja una desacidificación más completa).

Una vez asegurada esta eliminación, se añaden a los compuestos principales así desacidificados, los compuestos auxiliares que deben figurar en el cemento definitivo y, en particular, los elementos susceptibles de dar origen, con los compuestos existentes al halogenuro de homogenización,



por ejemplo, ácido tungstico anhidro y, eventualmente, polvo de tungsteno reducido, o todavía, polvo de molibdeno, níquel, manganeso, glucinio, titanio, boro, solos o asociados, con los elementos o compuestos que corresponden a estos metales,

5 se neutraliza, si es preciso, los últimos vestigios de ácido que puedan subsistir todavía en el cemento así preparado añadiendo a este último un reactivo conveniente tal como, por ejemplo, amoníaco gaseoso o carbonato de amonio,

10 y, entonces solamente, se pone en presencia el cemento con las piezas a tratar y con el cromo de regeneración, e incluso con una materia inerte de recubrimiento.

Esta reunión puede operarse ya por introducción, en la caja de reacción de las piezas y del cromo de regeneración, si las operaciones preliminares de desacidificación han tenido lugar en la caja de reacción propiamente dicha, ya sea por introducción, en la citada caja ya guarnecida con las piezas a tratar y el cromo de regeneración, de un cemento desacidificado, como acaba de decirse, en otra celda de reacción.

20 Se concibe que, de este modo, los compuestos auxiliares, que no han sido sometidos a la operación preliminar de caldeo, habrán conservado toda su eficacia para asegurar las funciones deseadas de barrido, homogenización, etc.

25 A este respecto, procede observar que habrá interés en prever, entre los compuestos auxiliares, una cantidad suficiente de un halogenuro volátil y reductor cuyos vapores sustituirán a la atmósfera inicial de la caja de tratamiento.

20926911 MAY.



5 Por lo demás, de acuerdo con una disposición complementaria del invento, se establece, con preferencia, cada caja de reacción 1 de modo que sea estanca en su conjunto con exclusión de una zona de escape "f" destinada a permitir el equilibrado de las presiones interna y externa, zona de escape que se sitúa ventajosamente en la parte de la caja que se encuentra más alejada del cemento, como se ha mostrado en la figura 1 y en la figura 2.

10 Interesa entonces mantener, en torno de la o de las cajas de reacción, una atmósfera neutra o reductora, por ejemplo, de hidrógeno, y ello al menos al final del tratamiento.

15 Por lo demás, de acuerdo con otra disposición del invento, independiente de la precedente e ilustrada en las figuras 1 y 2, habrá interés en precalentar la masa constituida por las piezas P a tratar y el cromo de regeneración R, operándose este caldeado previo de tal manera que, por una parte, los puntos más fríos de dicha masa sean llevados a una temperatura que rebase al menos en 100°, y ventajosamente al menos en 150°, la temperatura de la parte de la celda en que se encuentra dispuesta la reserva halogenada y, por otra parte y con preferencia, que el punto más caliente de dicha masa no rebase en más de 600° y ventajosamente en más de 500°C, la temperatura de la parte de la celda en que se encuentra dispuesta la reserva halogenada.

20

25

Procede observar que un precalentamiento a fondo tal como el que acaba de describirse basta para asegurar



1953

un acabado perfecto de las piezas, incluso si no se tomara ninguna medida especial para desacidificar el cemento. En efecto, no hay que temer ahora, dado el campo de temperatura del precalentamiento, que se puedan formar cantidades apreciables de fluoruro de cromo sólido o líquido por acción del ácido fluorhídrico sobre el cromo de regeneración.

Resulta de ello que, incluso en estas condiciones, se puede utilizar un cemento que no contenga cromo, sino solamente una reserva halogenada (con preferencia fluorada) de otro metal, dando origen esta reserva a vapores halogenados del metal en cuestión que, por reacción sobre el cromo de regeneración, darán los vapores halogenados de cromo que aseguran el deseado cromado de las piezas.

Tal cemento, que se puede denominar "cemento indirecto" puede hacerse, por ejemplo, de una de las maneras siguientes.

Una primera solución consiste en mezclar un halogenuro poco volátil (fluoruro de níquel por ejemplo) y un óxido poco volátil (óxido tungstico por ejemplo) emitiendo progresivamente esta mezcla un vapor halogenado (fluoruro de tungsteno) que da él mismo, en contacto con el cromo de regeneración, fluoruro de cromo. Se podrían asociar del mismo modo fluoruro de aluminio o de cromo con anhídrido tungstico o molibídico.

Otra solución consiste en utilizar productos capaces de generar progresivamente iones halogenados, por ejemplo, hipohalogenitos de fórmula general MOX_2 (por ejemplo,



CaO (12) que, por caldeo, dan progresivamente compuestos MO con liberación del halógeno X2.

Es ventajoso entonces, para aumentar la superficie de permutación entre los gases calientes y la masa a precalentar, repartir las piezas a tratar P, el cromo de regeneración R y el cemento C en varias cajas autónomas 1, por ejemplo, en dos cajas como se ha mostrado en la figura 1, constituyendo cada caja entonces una unidad de tratamiento independiente. Igualmente podrían considerarse formas de cajas, (por ejemplo, anulares o atravesadas por chimeneas) que aumenten la superficie de permutación.

Según una disposición complementaria, se prevén medios particulares para impedir, durante el periodo del enfriamiento consecutivo al tratamiento propiamente dicho, la condensación del halogenuro, por ejemplo, del fluoruro de cromo, sobre las piezas P en tratamiento que, igualmente, sobre los trozos de cromo o ferrocromo de regeneración R que se encontrarían en contacto con las piezas P, manteniéndose el cemento C, por supuesto, fuera de contacto con dichas piezas.

Podría entonces procederse de múltiples maneras para constituir tales medios protectores y, especialmente, recurrir a una o más de las soluciones siguientes.

Una primera solución consiste en introducir el o los halogenuros de aportación (o los elementos que en el cemento C dan origen a este o a estos halogenuros) en cantidad estrictamente dosificada, de tal modo que, a la terminación



del tratamiento, la atmósfera no contenga más que la cantidad estrictamente expuesta por las leyes de equilibrio que rigen la difusión. El o los halogenuros de aportación o los elementos que los forman, pueden entonces ser introducidos progresivamente en el curso de la operación de difusión o al conjunto de éste.

Procede observar que las cajas de reacción introducidas en el horno deben presentar una buena estanqueidad en el caso en que el cemento haya sido introducido en cantidad controlada al comienzo de la operación.

Para obtener un desprendimiento progresivo y limitado de los vapores activos en el caso particular del cromado de piezas ferrosas, se puede, por ejemplo,

o bien, hacer caer sobre cromo situado fuera del contacto con las piezas, fluoruro de amonio en cantidad cuidadosamente dosificada a medida de las necesidades,

o bien, constituir el cemento C por una cantidad controlada de fluoruro de cromo obtenida previamente por acción sobre el cromo de un fluoruro metálico, tal como el fluoruro de amonio en presencia de agua o de ácido fluorhídrico líquido, seguido de una calcinación "desacidificante".

o bien, hacer actuar, sobre cromo situado fuera de contacto con las piezas, flúor o ácido fluorhídrico llevado en cantidad controlada y diluido si procede en un gas inerte o reductor,

o bien todavía, someter una reserva de cromo dispuesta fuera de contacto con las piezas a la acción de un fluoruro auxiliar que, en atmósfera reductora, ponga en libertad

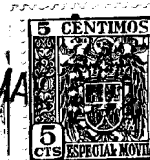


ácido fluorhídrico o dé lugar a una reacción de permutación en presencia de cromo poniendo en libertad fluoruro de cromo y abandonando su metal al contacto con el cromo.

5 Una segunda solución consiste en enfriar el cemento C antes que las piezas a tratar P y (en el caso de procedimiento de semi-contacto) igualmente antes que el metal de regeneración R.

10 Una tercera solución consiste en introducir en la celda de operación, ventajosamente en las proximidades del cemento, al final del tratamiento, un cuerpo que esté a una temperatura más baja que la de la atmósfera del horno, pudiendo este cuerpo, ya tener una gran inercia térmica, ya ser mantenido a la temperatura deseada por circulación de un fluido refrigerante. La introducción de este cuerpo puede
15 hacerse progresivamente o en bloque. La operación puede ser interrumpida y renovada cierto número de veces. Así, el exceso de halogenuros contenidos en las cajas de tratamiento cuando la temperatura se rebaja al final de la operación, se condensará sobre estos puntos fríos o en sus proximidades.

20 Se puede entonces, además, según otra disposición complementaria, rodear, con preferencia por completo, el recinto que se encuentra llevado (por el procedimiento de enfriamiento adoptado) a una temperatura más baja que la zona del horno en que se encuentran las piezas y el metal de
25 regeneración, por un segundo recinto que contiene únicamente trozos del metal conductor, ventajosamente del metal de aportación, llevados a temperaturas intermedias entre la de la



zona del recinto que se encuentra enfriada y aquella a la cual puede comenzar a condensarse el o los halogenuros activos.

Esta disposición complementaria permite localizar las condensaciones de halogenuro sobre el metal contenido en el segundo recinto. Así, el metal de regeneración que rodea las piezas a tratar no se encuentra impurificado y puede utilizarse en una operación ulterior sin que sean de temer contactos directos entre dichas piezas y el halogenuro en estado sólido o líquido.

Procede observar que dicha disposición complementaria permite disponer, al final de la operación de un metal (el contenido en el segundo recinto) sobre el cual está concentrado el halogenuro, constituyendo dicho metal, en el curso de la operación siguiente, una reserva de halogenuros del metal de aportación (por ejemplo fluoruro de cromo) con gran superficie de desprendimiento que permite una homogenización rápida de la atmósfera del horno.

Ahora va a describirse, a título de ejemplos, cierto número de hornos de tratamiento para la puesta en práctica de procedimientos de cromado conformes a ciertas disposiciones explicadas anteriormente.

A título de ejemplo, se han representado en las figuras 1 y 2 dos tipos de horno que permiten efectuar un tratamiento discontinuo, con arreglo a las disposiciones que acaban de ser explicadas.

La figura 1 se refiere a un horno-campana, con preferencia de caldeo eléctrico en cuya celda 2 pueden introducir



se las cajas de tratamiento 1 por un elevador 3, al cual se le hace ocupar primero, para la operación de precalentamiento, la posición representada de puntos y trazos.

5 Se llama la atención, en esta figura, sobre el conducto 4, por el cual se introduce la atmósfera (por ejemplo hidrógeno) que debe reinar en torno de las cajas 1 durante el tratamiento.

10 En la figura 2, se ha representado un horno de cuba, estando las cajas soportadas esta vez por un plato 5 solidario de la tapa estando la posición correspondientemente al precalentamiento representada de puntos y trazos.

Desde el punto de vista operatorio, parece interesante dar, por supuesto, a título de ejemplo, los detalles siguientes.

15 El cemento C se prepara en un crisol de níquel (metal poco sensible al ácido fluorhídrico) en el cual se vierte ácido fluorhídrico líquido concentrado sobre finas partículas de cromo a las que se ha adicionado una ligera cantidad de fluoruro de amonio (aproximadamente 100 grs. de
20 ácido fluorhídrico concentrado comercial por 300 grs. de cromo en granalla del tamaño de los granos de arroz, con adición de 2 a 10 grs. de fluoruro de amonio).

Se calienta entonces ligeramente, el ataque comienza hacia 25 ó 30° y se acelera cuando la mezcla llega
25 a los 50-60°; continúa durante algunos minutos después de los cuales se eleva la temperatura hacia 200-600°C para eliminar el ácido fluorhídrico en exceso y para evitar una



hidrolisis ulterior activa del fluoruro de cromo formado (caso en el cual se debe añadir ulteriormente un poco de agua al cemento para descarburar las piezas).

Se añade entonces a la mezcla obtenida 1 a 3% de ácido tungstico para formar un halogenuro de homogenización y 1 a 3% de fluoruro de amonio para operar según el invento la eliminación de la atmósfera oxidante de la cuba. Un pequeño chorro de amoníaco gaseoso sobre la mezcla termina la desacidificación. Se puede entonces, si procede, añadir un poco de agua o de carbonato de amonio para descarburar las piezas superficialmente sin peligro de hidrolisis sensible de la reserva de fluoruro de cromo.

Por caja de tratamiento de 5 litros, se toman unos 50 grs. de cemento C así formado, y se recubre luego dicho cemento con una capa 6 de cromo de trozos de cebo bastante gruesos (aproximadamente 10% de la carga).

Se introducen entonces las piezas P y el cromo de regeneración R en las proporciones respectivas de 60% y 40% (aproximadamente) de la carga global. Se hace circular en torno de las cajas de hidrógeno (o amoníaco que experimenta cracking a la temperatura de la operación) que no penetrará apenas en las cajas 1 más que en el momento del enfriamiento y que, así, no perturba el equilibrio de la atmósfera cromante.

Para el período de precalentado, las cajas son introducidas incompletamente en el horno, de modo que las partes de dichas cajas que contengan el cemento C queden al exte-



rior. A este respecto, procede observar que la parte de las cajas introducidas en el horno será calentada tanto más activamente cuando ~~mas~~ se encuentre rodeada por un gas (hidrógeno) buen conductor del calor.

5 Al final de la operación, se procede a una salida por etapas de las cajas que se llevan a la posición correspondiente al caldeo previo. La parte de la caja que presenta una zona de escape se encuentra siempre en una atmósfera de hidrógeno que es la única que puede penetrar en la caja
10 en el curso del enfriamiento. Se obtiene así un pre-enfriamiento del cemento y del cromo de cebado, asegurando tal pre-enfriamiento la condensación de los vapores sobre elementos (cromo en cebado y cemento) distintos de las piezas a tratar y el cromo de regeneración que interesa no impurificar.

15 La figura 3 representa un horno-campana en el cual la parte inferior I del horno es mantenida a una temperatura menor que las otras partes II. Estas últimas pueden estar, por ejemplo, a una temperatura del orden de 1000°C, disminuyendo la temperatura de la parte inferior hacia abajo de 1000
20 a 500°C aproximadamente.

Ventajosamente se prevé un barrido reductor, por ejemplo, de hidrógeno, siendo el gas de barrido conducido al horno por un conducto 4 situado hacia arriba de dicho horno.

25 Se recurre, para efectuar el tratamiento de difusión en este horno, a una caja de reacción estanca 1 que contiene, en su parte inferior, el cemento C (por ejemplo, un cemento al fluoruro de cromo), estando las piezas P y el cromo



de regeneración R dispuestos encima de dicho elemento.

El proceso operatorio es entonces el siguiente; al comienzo de la operación, la caja 1 es llevada a la posición ilustrada y las piezas P, así como el cromo R, sufren un precalentamiento con relación al cemento C que se encuentra en la parte menos caliente del horno; la caja 1 es elevada luego hasta el nivel h_1 de tal modo que el conjunto se encuentre a una temperatura sensiblemente homogénea, permaneciendo todavía el cemento C, más próximo a la región menos caliente del horno, a una temperatura ligeramente inferior a la de las piezas P; esta fase corresponde al tratamiento de cromado propiamente dicho; una vez terminado dicho tratamiento, se procede a un pre-enfriamiento (destinado a impedir las condensaciones de halogenuro sobre las piezas P) y el cromo R llevando la caja 1 a la misma posición que en el precalentamiento - posición ilustrada); así, el cemento C es parcialmente enfriado antes que las piezas P y el cromo de regeneración R; finalmente, el enfriamiento general se obtiene desprendiendo completamente la caja 1 del horno (posición representada en puntos y trazos).

Las figuras 4 y 5 ilustran otro modo de realización de un horno vertical en el cual se introducen, no ya cestos perforados servidos por una reserva común de cemento, sino cajas autónomas estancas 1 que contienen cada una su propia reserva de cemento, estando dichas cajas dispuestas unas encima de las otras y siendo atravesadas de modo estanco por una chimenea para la introducción del elemento de cebado



(tubo enfriado, por ejemplo).

Cada caja 1 contiene entonces, además de las piezas P y el cromo de regeneración R que las rodea, uno o más recipientes perforados L_2 que contienen una reserva de cemento C rodeada por trozos de cromo o ferro-cromo F que desempeña el papel de cebo de condensación.

Finalmente, según otra disposición del invento, se puede, especialmente para eliminar los vestigios de adherencia eventuales entre las piezas P y el metal de regeneración R por una renovación continua de los puntos de contacto entre dicho metal y dichas piezas), asegurar, durante la operación de difusión intermetálica, un desplazamiento relativo de las piezas P, con relación al cromo de regeneración R y/o con relación al cemento C, pudiendo ser este desplazamiento relativo continuo o discontinuo, de rotación o de traslación, o eventualmente con inversión del sentido de desplazamiento.

Se ha representado en la figura 6, la aplicación de tal disposición a un horno de cromado continuo por un procedimiento de semi-contacto del género del realizado en los hornos ilustrados en las figuras 1 y 2. La cuba del horno está constituida por una especie de túnel 7, que atraviesa el elemento calentador 8 y que se desborda a una y otra parte de dicho elemento de modo que las cajas 1, introducidas en el túnel, puedan ser provisionalmente inmovilizadas en una posición para la cual son parcialmente calentadas (precalentamiento), como se ha mostrado de puntos y rayas en la parte izquierda de la figura 6. El túnel puede estar constituido en tres

209269



partes separadas por juntas aislantes térmicamente 7a, siendo solo la parte central de metal inoxidable. El tunel 7, de forma cilíndrica, reposa entonces sobre caminos de rodamiento 9 y se encuentra impulsado en rotación por un mecanismo apropiado, por ejemplo, de rueda helicoidal 10 y tornillo sin fin 11. La velocidad de rotación puede ser del orden de una vuelta por minuto.

Las cajas de tratamiento 1 son entonces de forma cilíndrica de modo que puedan rodar contra la pared interna del túnel, siendo retenidos el cemento C y el cromo de cebado 6 por telas metálicas (fina para el cemento y fuerte para el cromo de cebado).

Se debe cuidar entonces de no llenar más que incompletamente la caja 1 con el cromo de regeneración R y las piezas P, de modo que el movimiento de rodamiento de la caja 1 provoque el removido deseado de estos diversos elementos y, por consiguiente, la renovación de los puntos de contacto. Es así, por ejemplo, como se puede prever una carga (piezas P y cromo R) que llene el 75% de la parte libre de cada caja 1, estando esta carga compuesta por un tercio de cromo de regeneración (granos del orden de magnitud de guisantes) y por dos tercios de las piezas a tratar.

Desde el punto de vista operativo se mantienen las cajas 1 durante aproximadamente 5 minutos en la posición para la cual el cemento se encuentra fuera del horno en la parte del túnel aislada térmicamente, luego se las introduce en el elemento calentador 8 para el tratamiento de cromado

209269

11 MAR



propiamente dicho, estando dispuesto dicho elemento de modo que calienta más intensamente hacia sus extremidades, siendo del orden de 1.150°C la temperatura de caldeo.

5 Procede observar, finalmente, que se podrá acelerar el enfriamiento rodeando el túnel 7, por el lado de la salida de las cajas, por un cajón de enfriamiento 12, en el cual se hace circular un líquido de enfriamiento.

10 Igualmente podrían enfriarse las cajas de tratamiento en aparatos independientes en atmósfera de hidrógeno, lo que permitiría suprimir el cajón de enfriamiento, 12.

15 De cualquier modo, y cualquiera que sea el modo de realización adoptado, se dispone finalmente de procedimientos de cromado cuya realización y ventajas resultan suficientemente de la descripción que acaba de hacerse para que sea inútil entrar, a este respecto, en ninguna explicación suplementaria.

20 Como es evidente y como resulta por lo demás ya de lo que precede, el invento no se limita en modo alguno a aquél de sus modos de aplicación, ni tampoco a aquéllos de los modos de realización de sus diversas partes, que han sido indicados de modo más particular; por el contrario, abarca todas sus variantes.

209269



- O - N O T A - O -

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

5 1º. - Un procedimiento para la formación de capas de difusión, especialmente a base de cromo, sobre piezas metálicas, caracterizado porque, para obtener una mejor homogenización de la atmósfera de la cuba de reacción, se introduce en la atmósfera de la cuba, al mismo tiempo que el
10 halogenuro (o los halogenuros) del metal de difusión principal, por lo menos un halogenuro suplementario de al menos otro metal que se volatilice al menos parcialmente a la temperatura de difusión y cuya densidad sea relativamente próxima a la del halogenuro cuya concentración se desea uniformizar, no debien-
15 do intervenir prácticamente dicho halogenuro suplementario en la formación de la capa de difusión y sirviendo principalmente para arrastrar el halogenuro activo y para homogenizar la atmósfera.

20 2º. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 1, para el tratamiento de piezas ferrosas, caracterizado porque se adopta, como halogenuros de homogenización, uno o más compuestos halogenados de los metales siguientes: molibdeno, tungsteno, níquel, cobalto, manganeso, titanio, vanadio, boro, torio.



3º. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 2, caracterizado porque el o los halogenuros de homogenización se forman de manera continua en el curso de la operación de difusión, con preferencia por acción del halogenuro activo sobre un óxido del metal o de los metales elegidos, pudiendo ser calcinado este óxido o parcialmente reducido antes de su introducción en la cuba.

4º. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 1, caracterizado porque se introducen en el cemento, como diluyente anti-fritante, óxidos que no pueden dar origen, en el curso de las operaciones de difusión, a halogenuros activos que intervengan en la operación.

5º. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 4, para el tratamiento de piezas ferrosas, caracterizado porque se utiliza, como diluyente anti-fritante, óxido de cromo.

6º. - Un procedimiento para la formación de capas de difusión, especialmente a base de cromo, sobre piezas metálicas, en particular según el punto 1, según el cual se utilizan, en la operación de difusión intermetálica propiamente dicha, una masa reactiva (cemento) que contiene compuestos principales halogenados, (a saber, uno o más halogenuros, ventajosamente fluoruro, del metal de aportación, o reactivos apropiados para producir este o estos halogenuros) así como compuestos auxiliares que no contienen ácido halogenado y que intervienen solamente para asegurar funciones secundarias tales como: barrido, homogenización de la atmósfera, descarbu-



5 ración superficial de las piezas tratadas, etc., caracteri-
zado porque, por una parte, se hace sufrir a dichos compues-
tos principales, fuera de la presencia de las piezas a tratar
y del metal de regeneración de los vapores activos, un calen-
tamiento entre 100 y 500°C, a fin de eliminar el o los áci-
dos halogenados que tales compuestos principales retienen
normalmente a la temperatura ordinaria y, por otra parte, una
vez asegurada esta eliminación, porque se añaden, a los com-
puestos principales así desacidificados, los compuestos auxi-
10 liares que deben figurar en el cemento definitivo, siendo
ventajosamente neutralizados los últimos vestigios de ácido,
que puedan eventualmente subsistir todavía en el cemento así
preparado, por un reactivo conveniente tal como, por
ejemplo, amoníaco gaseoso, como consecuencia de lo cual sola-
15 mente el cemento es puesto en presencia de las piezas a tratar
y del metal de regeneración.

20 7º. - Un procedimiento según se reivindica en
el punto 6, caracterizado porque se prevé, entre los compues-
tos auxiliares, una cantidad suficiente de un halogenuro vo-
látil y reductor cuyos vapores sustituirán a la atmósfera
inicial de la caja de tratamiento.

25 8º. - Un procedimiento para la formación de
capas de difusión, especialmente a base de cromo, sobre pie-
zas metálicas, en particular según la reivindicación 1 y la
reivindicación 2, según el cual se utiliza, en la cuba de
reacción y en presencia de las piezas a tratar, un cemento
desembarazado de todo ácido halogenado, caracterizado porque,



por una parte, dicha cuba es estanca en su conjunto con exclusión de una zona de escape destinada a permitir el equilibrio de las presiones interna y externa, estando esta zona de escape situada, con preferencia, en la parte de la cuba más alejada del cemento y, por otra parte, porque el cemento contiene para el barrido, una cantidad suficiente de un halogenuro volátil y reductor cuyos vapores sustituirán a la atmósfera inicial de la cuba y, por otra parte, finalmente, porque reina, en torno de dicha cuba, por lo menos al final del tratamiento, una atmósfera neutra o reductora, por ejemplo, de hidrógeno.

9ª. - Un procedimiento para la formación de capas de difusión, especialmente a base de cromo, sobre piezas metálicas, especialmente según el punto 1, según el cual la aleación superficial de difusión se obtiene por acción de vapores de uno o más halogenuros (ventajosamente del fluoruro) metálicos emitidos a partir de una reserva halogenada que está fuera de contacto con las piezas a tratar, estando estas últimas recubiertas por partículas del o de los metales de aportación según un procedimiento denominado "de semi-contacto", caracterizado porque se precalienta la masa constituida por las piezas y el o los metales de regeneración de tal modo que, por una parte, los puntos más fríos de dicha masa sean llevados a una temperatura que rebasa por lo menos en 100° y ventajosamente por lo menos en 150°C, la temperatura de la parte de la cuba en que se encuentra dispuesta la reserva halogenada y, por otra parte, y con preferencia, el



punto más caliente de dicha masa no rebasa en más de 600°, y ventajosamente en más de 500°C, la temperatura de la parte de la cuba en que se encuentra dispuesta la reserva halogenada.

5 10°. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 9, caracterizado porque se utiliza un cemento que no contiene cromo, sino solamente una reserva halogenada (con preferencia fluorada) de otro metal, dando origen esta reserva a vapores halogenados del metal en cuestión que darán, por reacción sobre el cromo de regeneración, los vapores halogenados de cromo que aseguran el deseado cromado de las piezas.

10 11°. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 10, caracterizado porque el cemento está constituido por una mezcla de un halogenuro poco volátil (fluoruro de níquel por ejemplo) y de un óxido poco volátil (óxido tungstico por ejemplo) emitiendo esta mezcla progresivamente un vapor halogenado (fluoruro de tungsteno) que da, él mismo, al contacto con el cromo de regeneración, fluoruro de cromo.

15 12°. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 10, caracterizado porque el cemento contiene productos capaces de generar progresivamente iones halogenados, por ejemplo, hipohalogenitos de fórmula general MOX_2 (por ejemplo, $CaO Cl_2$) que por calentamiento dan progresivamente compuestos MO con liberación del halógeno X_2 .

20 13°. - Un procedimiento para la formación de capas de difusión, especialmente a base de cromo, sobre piezas metálicas, especialmente según el punto 1, según el cual se hace que las piezas a tratar y el metal de regeneración (con



exclusión de la reserva halogenada) sufran un calentamiento previo, caracterizado porque se hace circular, en el recinto calentado, un gas de buena conductibilidad térmica, por ejemplo hidrógeno, y porque se aumentan las superficies de permutaciones entre este gas y la masa a precalentar, por ejemplo distribuyendo las piezas a tratar en varias cajas independientes, realizando cada caja una unidad de tratamiento autónoma que contiene piezas a tratar, una reserva del o de los metales de aportación que rodea a estas piezas y una reserva halogenada situada fuera de contacto con dichas piezas y en una zona de la caja que podría ser introducida en último lugar en el recinto en que se efectúa el calentamiento previo.

14^a. - Un procedimiento para la formación de capas de difusión, especialmente a base de cromo, sobre piezas metálicas, especialmente según el punto 1, caracterizado porque se prevén medios para impedir, durante el periodo de enfriamiento consecutivo al tratamiento propiamente dicho, la condensación del halogenuro del metal de aportación sobre las piezas en tratamiento y, eventualmente, sobre un metal de regeneración que estaría en contacto sobre dichas piezas y que, por ello, correría peligro serio de impurificación durante el periodo en cuestión.

15^a. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 14, caracterizado porque se constituyen los medios protectores introduciendo el o los halogenuros de aportación (o los elementos que en el cemento dan origen a este o a estos halogenuros) en cantidad estrictamente dosificada, de tal modo

11 MAY



que al terminarse el tratamiento, la atmósfera no contenga más que la cantidad estrictamente impuesta por las leyes de equilibrio que rigen la difusión, pudiendo entonces ser introducidos el o los halogenuros de aportación, o los elementos que los forman, progresivamente, en el curso de la operación de difusión, o al comienzo de ésta.

16ª. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 14, caracterizado porque se constituyen los medios protectores enfriando el cemento antes que las piezas a tratar y (en el procedimiento de semi-contacto) igualmente antes que el metal de regeneración.

17ª. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 14, caracterizado porque se constituyen los medios protectores introduciendo en la cuba de operación, ventajosamente en las proximidades del cemento, al final del tratamiento, un cuerpo que esté a una temperatura más baja que la de la atmósfera del horno, pudiendo este cuerpo, ya tener una gran inercia térmica, ya ser mantenido a la temperatura deseada por circulación de un fluido refrigerante.

18ª. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 17, caracterizado porque se rodea, con preferencia por completo, el recinto que se encuentra llevado (por el procedimiento de enfriamiento adoptado) a una temperatura más baja que la zona del horno en que se encuentran las piezas y el metal de regeneración, por un segundo recinto que contiene únicamente trozos de metal conductor, ventajosamente del metal de aportación, llevados a temperaturas intermedias en-

209269

11 MA



tre la de la zona del recinto que se encuentra enfriada y
aquella a la cual pueden comenzar a condensarse el o los
halogenuros activos.

5 19^o. - Un procedimiento para la formación
de capas de difusión.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que
antecede, representado en los dibujos que se acompañan y
con los fines que se han especificado.

10 Esta Memoria consta de treinta y cuatro ho-
jas escritas por una sola cara.

Madrid,

11 MAY. 1955

P. A.

Alberto de Elzabura
Por Poder.



209289

Fig. 5.

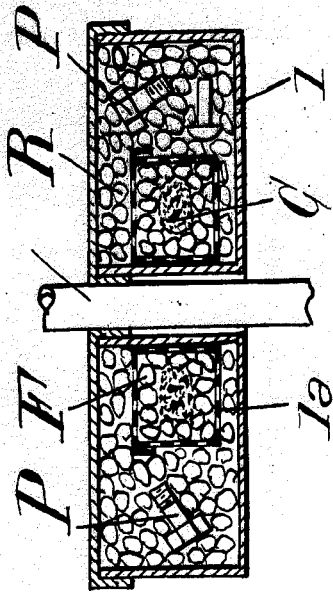


Fig. 4.

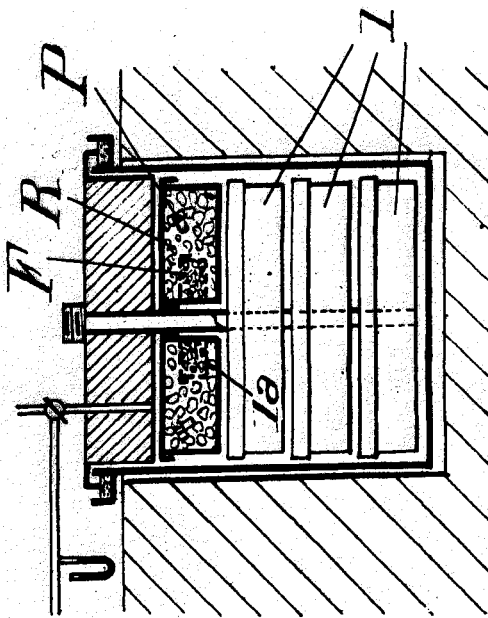
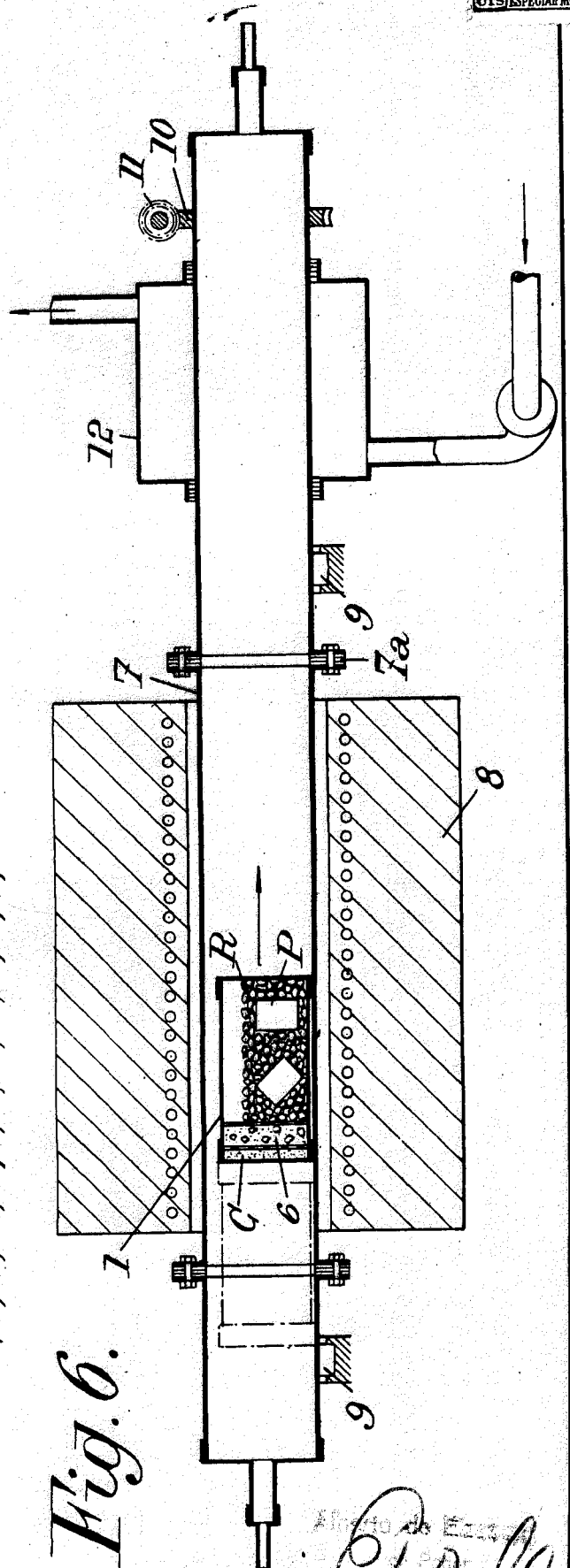


Fig. 6.



Alfredo de Euz

Fig. 1.

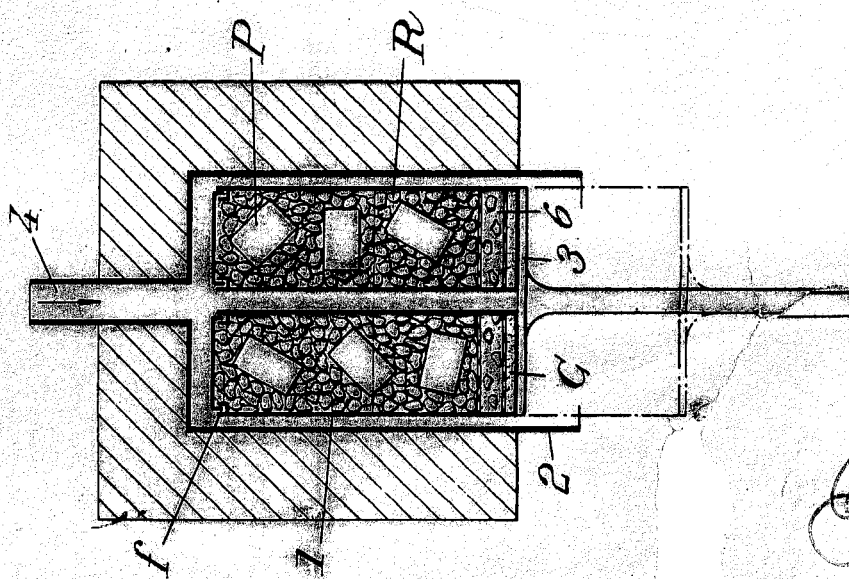
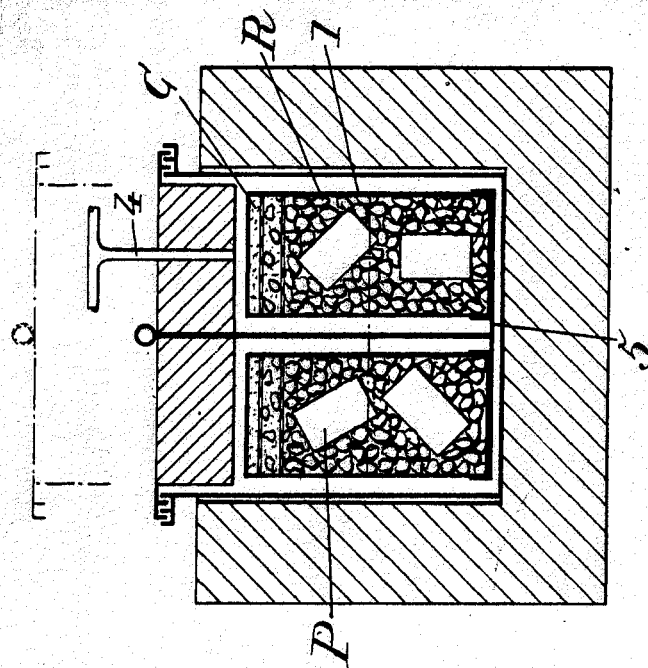


Fig. 2.



H

h₁
I
P
C



Curly