

209831

123UN



P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ò N

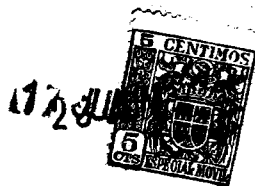
por "PROCEDIMIENTO PARA LA DIFUSIÓN DEL ESTAÑO EN PIEZAS METÁLICAS", a favor de la firma THERMO-CHEMICAL DEVELOPMENT Co., domiciliada en, 33 Hauptstrasse, VADUZ (Liechtenstein).

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a procedimiento para la difusión del estaño en piezas metálicas.

Es conocido el revestir piezas metálicas de cada género con otros metales o aleaciones, aplicando los procedimientos de la galvanotecnia, inmersión, evaporación, reciado según "SHOOP" o el de Sherardización. Es además posible obtener revestimientos sobre metales sumergiendo estos en soluciones acuosas o en sales fusibles de metales, mas nobles, según la serie de potenciales electro-químicos, de los materiales a revestir y que sufren reacciones de cambio (emigración). Entre los antedichos procedimientos tienen particular importancia técnica las reacciones de cambio, que dan depósitos uniformes y bien adheridos sin la ayuda de agentes auxiliares mecánicos o electro-técnicos. Esto se verifica en particular por el tratamiento en sales fundidas fluidas, porque, simultáneamente con la reacción, tiene lugar una difusión de los átomos, separados

209831



de la masa de sales fundidas, en la profundidad del material sumergido.

En particular tales procesos se desarrollan del modo siguiente:

Sales de Me1 + Me2 = Sales de Me2 + Me1

5 Me1 simboliza el metal mas noble, Me2 el metal menos noble. Me1 se separa en la superficie del Me2 y, a la aumentada temperatura del baño de sales, Me1 se difunde en el interior de Me2 según la ley de la difusión. Se obtiene así en la superficie de Me2 una capa rica de Me1 que, gracias a la difusión, está sólidamente unida con Me2. Es
10 evidente que se trata además de un emigración, en la que átomos de Me2 pasan en solución y átomos de Me1 se depositan sobre Me2, por lo que las dimensiones de tales piezas constituidas de Me2 permanecen prácticamente invariables.

15 La cantidad de los átomos depositados es igual en todos los puntos de una pieza, independientemente de su moldura, por que, con el procedimiento se forman depósitos lo mismo de fuertes en los puntos y en las cavidades que sobre las superficies planas.

20 Hasta ahora todos estos procedimientos han sido aplicados solamente en medida limitada. De hecho, se ha encontrado en la práctica que dichos procedimientos revelan una idea básica interesante, pero que aun no están suficientemente perfeccionados para el uso industrial y que por lo tanto solo tienen esencialmente importancia teórica. Esto se considera principalmente bajo el punto de vista de la economía y de la resistencia a la corrosión.

25 La expectativa que en este estaba escondida no queda por ello realizada. Así, por ejemplo, se ha encontrado que los baños de sales hasta ahora descritos se enriquecen mas rápidamente en hierro, lo que representa un potente veneno e impide todo estañado ulterior, cuando el porcentaje de hierro en el baño de estañado (en sus sales) rebasa
30 el 3%.

209831



17 JUN 1950

Ademas se ha encontrado que la pérdida de sales en la retirada de las piezas del baño es muy fuerte, lo que perjudica mas gravemente también la economía del procedimiento. Asimismo se ha encontrado que la resistencia a la corrosión de los objetos estañados según los procedimientos conocidos hasta ahora no es suficiente.

Un ulterior inconveniente de la mayor parte de los procedimientos conocidos hasta el dia consiste en el hecho de que estos baños no poseen una resistencia suficiente a la oxidación y las sales son además extraordinariamente higroscópicas. Estos inconvenientes son eliminados con el procedimiento objeto de esta invención.

Reasumiendo, los inconvenientes de todos los procedimientos conocidos hasta ahora buscados en el hecho de que una exploración demasiado fuerte compromete a priori la economía, que la fuerte impureza por oxidación hace el baño inutilizable en un plazo breve, a veces solo horas, que el fuerte enriquecimiento en hierro envenena el baño y le hace per lo tanto inutilizable, anulando a priori la economía, que la resistencia a la corrosión es baja e insuficiente.

Todos los procedimientos hasta ahora conocidos están basados en el trabajo con un único baño de sales.

La presente invención elimina todos los inconvenientes descritos, particularmente por cuanto se relaciona con la economía y la resistencia a la corrosión, y consiste en seguir el proceso de estañado en dos fases de tratamiento en baño, cada una de tales fases cumpliendo una función exactamente definida, indispensable para hacer activa la fase sucesiva y asegurar un resultado final positivo, realizando un considerable progreso técnico y económico respecto a los procedimientos indicados conocidos hasta ahora. Solamente esta aplicación gradual, según la invención, ha creado una base, si no directamente la verdadera base para poder difundir estaño principalmente en hierro y sus aleaciones, con resultados finales que sobre-

209831

1230



pujan decisivamente el estado de la técnica.

En particular, con la regulación oportuna del primer baño es posible seguir un tratamiento preliminar del acero al carbono para volverles aptos para el estañado por difusión, aunque hasta ahora no se considerase posible la ejecución de la difusión del estaño en aceros ricos en carbono en un baño de sales de estaño.

Describiremos ahora muy particularmente las fases del tratamiento que permiten, según la presente invención, seguir un tratamiento superficial perfecto de las piezas sobre la base del estañado por difusión.

1ª.- Pulimentación preliminar de las piezas.- a) se desengrasan las piezas según procedimientos conocidos, mecánica, química y electroquímicamente, usando esencialmente disolventes orgánicos de las grasas. b) se limpian después las piezas, si es necesario, también según procedimientos conocidos, en ácidos o en soluciones acuosas básicas, mecánica, química y electroquímicamente.

2ª.- Tratamiento en sales básicas (que denominamos sal B) y el baño de sal básica (que denominamos baño B).

Una de las características principales de la invención consiste en usar, antes del verdadero y apropiado baño de estañado, un baño de sal básica, compuesto de halogenuros del grupo de los metales alcalinos, de los metales alcalino-térreos, del amonio, del zinc, aislada o combinadamente. Según la invención son resultados técnicamente particularmente favorables a ello las composiciones siguientes.

Tabla 1ª.

NaCl %	KCl %	ZnCl ₂ %	NH ₄ Cl %	MgCl ₂ %	Temperatura de trabajo °C
5-10 10-30	5-10 10-30	80-90 35-75	- 0-5	- -	250 - 350 280 - 400

20983177 JUN. 23 JUN.



NaCl %	KCl %	ZnCl ₂ %	NH ₄ Cl %	MgCl ₂ %	Temperatura de trabajo °C
5-30 30-50	5-30 30-50	10-90 0-40	0-20 -	0-10 0-10	250 - 650 380 - 800

5 De la Table 1ª resulta también la temperatura de trabajo más favorable de los baños en cuestión.

La duración de la permanencia de las piezas en el Baño B debe ser calculada a lo menos tal que las piezas asuman la temperatura del baño. En casos particulares es conveniente disponer en serie dos
10 e más de tales baños B.

La acción del tratamiento descrito, según la invención, en el baño B es la siguiente: a) Pre calentamiento: Se introducen las piezas, después del pulimentado antes descrito, en el baño B, que tiene una temperatura según la Table 1ª. En este, las piezas alcanzan casi la
15 misma temperatura que posee el sucesivo baño de estañado. La ventaja del pre calentamiento en el baño B es que las piezas asumen de modo perfectamente uniforme la temperatura necesaria sin sobrecalentamiento o sub-calentamiento locales. b) Desengrasado final: Las piezas sumergidas en la sal B sufren un desengrasado suplementario y definitivo con eliminación también de las mínimas trazas de grasa,
20 por ejemplo todavía adherida en los poros o similares. Los productos de descomposición de estas trazas de grasa son retenidos en el baño B. c) Limpieza final: Las piezas sumergidas en el baño B sufren además un pulimentado definitivo de la superficie con eliminación también de las mínimas partículas de óxidos, nitruros, etc., todavía
25 adheridas en poros y similares. Estas impurezas superficiales reaccionan en parte con la sal B y no estando químicamente disueltas vienen en parte separadas del baño de sal B mecánicamente de la superficie de las piezas y permanecen como finas suspensiones en el baño de sal B. d) Superficie activa: Con la composición, según la
30

209831



invención, descrita de sal B se obtiene que en las piezas sumergidas se crea una capa superficial particularmente activa y apta para reaccionar, que es provocado expresamente para el sucesivo tratamiento en el baño de estañado.

5 Con el tratamiento en el baño B se obtiene también, y es esta una de las características principales de la invención, que especialmente para el tratamiento sucesivo en el baño de estañado se crean capas superficiales adecuadas para una reacción de emigración homogénea, desarrollándose en todos los puntos de las piezas simultáneamente y con la misma intensidad. e) Película de protección de sal B.— El precalentamiento en el baño de sal B descrito, según la invención, produce además las ventajas, no obtenibles por ningún otro procedimiento, de que la extracción de las piezas del baño de sal B lleva consigo que con las mismas permanezca adherida una pelí-
10 cula de sal B en la superficie de las piezas, lo que constituye una protección de la pieza durante su transferencia al sucesivo baño de estañado, cuya protección impide en particular: I.— Oxidaciones por el oxígeno del aire, II.— Ataques de la humedad del aire y III.— Disminución del enfriamiento por la baja conductibilidad térmica del
15 velo de sal en contacto con la pieza metálica.

Esta película de protección se mantiene también cuando se restregan las piezas en el baño de sal B con movimiento de sacudida o de vibración, lo cual en algunos casos es conveniente para reducir la remoción de sal B

25 En la inmersión de las piezas, previstas de un tal velo de protección, en el sucesivo baño de estañado, tal velo se desprende instantáneamente en el baño de estañado. La composición, según la invención, descrita de la sal B no altera la propiedad del baño de estañado por el paso en el mismo de sal B. f) Compensación de la sal;
30 Con la continua introducción de sales B en el baño de estañado bajo

209831

17 JUN. 23 JUN.



forma de velos de protección sobre las piezas se compensa la exportación de sales que permanecen sobre las piezas después del tratamiento en el baño de estañado. g) En-suciamiento: Como se describió en los puntos b y c, la sal B retiene impurezas de todo género que pasarían de otra forma al baño de estañado mucho más apreciado. Así el baño de estañado no está prácticamente contaminado, multiplicándose su duración. En particular, sin embargo, no se compromete la reactividad del baño de estañado a través de impurezas de este género.

Para no transportar la impureza contenida en el baño de sal B junto con la película de protección al baño de estañado más apreciado, según la invención, se pueden colocar en serie más baños de sal B, por lo menos dos de ellos, los cuales son sucesivamente recorridos por las piezas.

Tratamiento en baños oxidantes: Es conocido que los tipos de hierro ricos en carbono, por ejemplo la fundición gris, son difíciles de estañar bien, tanto con el procedimiento de estañado por inmersión como por el de estañado en baño de sal. Si no obstante en tal caso se decarbura la superficie de estas piezas con materiales oxidantes, es notoriamente posible un estañado. Una de las características de la invención consiste en usar antes del baño de sal B ya descrito, un baño de sal de acción oxidante. La Tabla 2ª da algunos ejemplos de tales sales oxidantes y los límites de temperatura para su uso.

Table 2ª:

NaNO_3 %	KNO_3 %	NaCl %	KCl %	MnO_2 %	Temperatura de trabajo °C.
40-60	40-60	-	-	-	250 - 450
20-40	20-40	10-30	10-30	-	350 - 500
10-50	10-50	10-20	10-20	1-5	250 - 550

En vez de sales oxidantes indicadas en la Tabla 2ª se pueden

209831



usar en algunos casos también ácidos acuosos oxidantes o en sus sa-
 les acuosas. Con este tratamiento con óxidos se pueden formar sobre
 la superficie de las piezas películas oxidantes que obstaculicen
 el sucesivo estañado por difusión. Por ello las piezas sometidas a
 este tratamiento oxidante deben ser liberadas de dicha película de
 óxido con un sucesivo tratamiento con sustancias reductoras en so-
 luciones acuosas o bien en ácidos halogenídricos.

3º.- Tratamiento en el baño de estañado por difusión (baño S).-

Después de haber obtenido con el tratamiento en el baño B una
 superficie activa y reactiva de las piezas, estas se sumergen en un
 baño S exento de agua, a base de sal de estaño. Uno de los baños
 mas adecuados en sucesión del baño B antes descrito, es un baño a
 base del compuesto $KCl-SnCl_2$. Los baños sobre esta base, que deben
 tener un punto de fusión por bajo de 600º, son ya condiciones indi-
 cadas en la literatura. Sin embargo, su efecto viene aumentado múl-
 tiples veces con los tratamientos, según la invención y antes des-
 critos, preliminares a la introducción de las piezas en el baño S.

4º.- Composición y aplicación.-

Para la composición y aplicación de tales baños se indican en
 la Table 3ª algunos ejemplos:

Tabla 3ª:

Composición en %						Temperatura de trabajo ºC	Duración de in- mersión en min. Hierro No-hie- rro	
KCl . SnCl ₂	KCl	NaCl	ZnCl ₂	NH ₄ Cl	MgCl ₂			
5-30	5-20	5-20	50-80	-	-	330-440	0,5-10	1-30
1-50	2-30	2-30	40-90	1-10	-	320-450	1-20	3-40
5-50	5-10	5-10	50-80	1-5	1-10	330-500	0,5-10	1-30
5-30	0-10	0-10	50-80	0-5	0-10	320-500	1-20	3-40

b) Propiedad de los baños: Las indicadas composiciones en la ta-
 bla 3ª ofrecen el mérito, respecto a otros baños de sales a base de
 estaño, de presentar en la práctica una elevadísima resistencia a

209831

173



la humedad y al oxígeno del aire, tener un bajo punto de fusión y ser muy fluidas a la temperatura indicada. c) Acción del baño S: La pieza tratada preliminarmente y sumergida reacciona con el baño S en la superficie sobre la cual se deposita el estaño, mientras que el metal de la superficie de la pieza pasa al baño S como halogenuro (reacción de cambio). A la temperatura de trabajo del baño S tiene lugar no obstante simultáneamente una difusión del estaño, depositado en la superficie de las piezas, en la profundidad de las mismas, regulada por la conocida ley de la difusión. Se forman así en las capas superficiales de las piezas capas de aleación a base de estaño, cuya riqueza en estaño varía desde el exterior al interior. Se forman cristales mixtos y compuestos entre el metal de la pieza y el estaño. Estos cristales mixtos y compuestos establecen en forma de aleación de dos componentes, una unión íntima y sólidamente adherente de las capas superficiales con la pieza base.

Una prueba evidente de que los procesos en el baño S son verdaderos fenómenos de cambio (emigración) conformación de difusiones y de aleaciones, es que el aspecto superficial de las piezas así tratadas no presenta siempre la coloración del estaño puro. Así, por ejemplo, en el estañado por difusión de latón y de cobre se tienen capas superficiales de coloración azulada, que son atribuibles a cristales mixtos y compuestos de la correspondiente aleación del estaño con cobre o con cobre mas zinc.

En el empleo del baño S este baño se empobrece gradualmente de estaño. Para mantener la deseada concentración, se agregan al baño S de vez en cuando nuevas sales ricas de estaño, por ejemplo en forma de $KCl-SnCl_2$, sin interrumpir por ello el funcionamiento del baño S.

Tratándose, como se há descrito, de reacción de cambio, en la cual se separan átomos del baño S y simultáneamente se sueltan átomos de la pieza, las dimensiones de la pieza no sufren, prácticamente

209831

17 JUN 1956



alteraciones con este tratamiento en el baño S. Las capas superficiales así obtenidas son de calidad uniforme en todos los puntos de la pieza. El efecto en profundidad del estañado por difusión es por consiguiente por todas partes igual, independientemente de las eventuales finísimas cavidades, poros, huecos, curvatura, esquinas o puntos de la pieza tratada.

Alguna propiedad característica de las capas superficiales así creadas vienen particularmente intensificadas por el tratamiento por grados, según la invención, en el baño B y después en el baño S. Entre estas propiedades figura particularmente la resistencia a la corrosión contra influencia de toda especie, mejorada por el hecho de que el número de poros en las capas superficiales es muy pequeño, resistencia a la corrosión por fatiga o tracción, inhibición de la separación del zinc de la aleación cobre-zinc, inhibición de agrietamiento y de deshojado de las capas superficiales en la flexión, choque o torsión de la pieza, inhibición de la llamada peste del zinc por el hecho de que átomos diversos (hierro o cobre) son insertados en la red del zinc, garantía de una buena soldabilidad a estaño de las capas superficiales, obtención de excelentes propiedades de deslizamiento, reducción del desgaste al frotamiento, buena aptitud para el pulimento, óptimo poder reflectante de la superficie pulida, especialmente en el estañado por difusión del latón y cobre, puesto que la aleación especular ("Speculum") se forma como una de las capas superficiales, óptima base para una sucesiva galvanización directa, especialmente con níquel o cromo. En este último caso se consigue la particular ventaja de que además de las capas de aleación conteniendo estaño no son necesarias otras capas metálicas intermedias, y que la adherencia de las capas metálicas aplicadas por sucesiva galvanización es extremadamente elevada.

52.- Transferencia de las piezas del baño B al baño S.-

209831

17 JUN 5



Para obtener plenamente los antedichos favorables efectos del baño S, se transfieren las piezas desde el baño B al S de modo de evitar todo lo posible el descenso de temperatura de las piezas en su recorrido, Esto se obtiene transfiriendo las piezas bajo una capa caliente, o bien haciendo pasar las piezas en su recorrido hacia el baño S a través de atmósfera caldeada. Ocasionalmente se demuestra particularmente ventajoso un transporte lo mas rápido posible de las piezas.

6º.- Regeneración del baño S.- a) Dado que los procesos en el baño S son reacciones de cambio, estos baños se enriquecen en el curso del trabajo con los componentes de que están constituidas las piezas, por ejemplo hierro y cobre. Ya en un grado de impureza, por ejemplo de 3% de hierro o 1% de cobre, las reacciones de cambio descritas son fuertemente estorbadas y no es posible un estañado para fines prácticos. Este hecho ya ha sido indicado en la literatura técnica, sin que se haya encontrado un procedimiento práctico para depurar los baños (regeneración). b): Si se adoptara un baño S sin un preventivo baño B, el grado de impureza crítico se manifiesta ya después de un tiempo relativamente breve porque, además de las impurezas derivadas de las reacciones de cambio se introducen en el baño S también impurezas de hierro, cobre, etc., que adhiriéndose bajo forma de óxidos, nitruros, etc., a las superficies de las piezas no han podido, explicablemente, ser eliminadas de modo completo con la detersión. Por el contrario, esta última impureza se mantiene alejada del baño S si, según la invención, se sumergen las piezas, antes de su tratamiento en el baño S, en uno, o mas, baños B. En este caso la impureza del baño S proviene únicamente de la reacción de cambio y el baño S tiene por lo tanto una duración mucho mayor en oposición a los baños S sometidos al citado trabajo mismo, y a los cuales no ha precedido baño alguno B.

209831

17 JUN
23 JUN



c) Para aumentar ulteriormente la economía del procedimiento, según la invención, se regenera el baño S de modo sencillo, apenas alcanza el grado de impureza crítico. Si el baño S está, por ejemplo, contaminado con hierro, se introduce, según la invención, en el baño S metales en forma de polvo, gránulos, o piezas, los cuales forman con el hierro presente en el baño S cristales de aleación que después son eliminados. Convenientemente se usarán a estos fines metales que tengan elevada afinidad por el hierro, los cuales forman con el hierro compuestos intermetálicos o bien tienen un elevado calor de formación de los correspondientes cristales mixtos y que, empleados en exceso, no influyan sobre la propiedad del baño S.

Para eliminar el hierro se introducen en el baño, como metal agregado, por ejemplo polvo de estaño y polvo de zinc, solos o combinados. La cantidad de estaño o zinc añadidos corresponderá, a lo menos, a la relación estequiométrica de los compuestos $FeSn$ o bien $FeZn_7$.

Los cristales de aleación sólidos así formados no se dejan, según la invención, en el baño S, sino que se retiran del baño S fluido por medio de instrumentos de rejilla. El baño S es así regenerado y queda de nuevo perfectamente adecuado para el trabajo.

Si el baño S está, por ejemplo, contaminado con cobre, se introduce en el baño S metales en forma de polvo, gránulos, planchas, láminas o piezas que sean, según la escala de potencial electro-químico, menos nobles que el cobre y cuyo punto de fusión es superior al del baño S. Sobre los metales introducidos se deposita cobre metálico. Para eliminar el cobre se puede usar, como agregado, por ejemplo plancha de hierro, sobre la cual se deposita cobre en forma de un producto esponjoso. La placa de hierro es retirada del baño S al término de la reacción de separación. El baño S queda ahora regenerado y dispuesto para el uso.

209831

23 JUN 43
17 JUN



72.- Empleo de diversos baños S.-

Una de las características principales de la invención consiste en subdividir la fase en el baño S de nueve en dos o tres fases del baño S. Así, por ejemplo, según la invención, se prepara un baño a
5 dos fases, con un primer baño que contiene casi el 1-4% de estaño y que produce así un fuerte efecto en profundidad y una pequeña concentración de estaño en la superficie de la pieza, y con un segundo baño, inmediatamente sucesivo, el cual contiene casi 6-25% de estaño y produce un efecto menor en profundidad pero una fuerte concentración
10 ción de estaño en la superficie de la pieza.

Con el primer baño de estaño de elevado efecto en profundidad se aumenta la resistencia a la corrosión, y con el segundo baño S inmediatamente sucesivo se mejora, por el enriquecimiento de estaño en la superficie, el brillo, todavía defectuoso después de la primer fase.

15 82.- Lavado y pulimentación.-

Quando se retiran las piezas del baño S, se pueden enfriar por grados y después pulirlas en agua hirviendo, o bien se pueden llevar directamente al baño de agua hirviendo para pulirlas de todas las trazas remanentes de la masa de sales fundidas. En el agua de lavado
20 se puede añadir por ejemplo 1% de fosfato de sodio o bien se la puede volver de otra manera debilmente alcalina. Después de este baño de lavado caliente se enjuaga la pieza en agua corriente, eventualmente se la lava sucesivamente en alcohol, el cual puede siempre recuperarse, y después se la seca. En el enjugado se debe tener cuidado de que el aire de secado esté lo mas posible exento de oxígeno.
25

92.- Tratamiento para mejorar la resistencia a la corrosión de las piezas de hierro y aleaciones de hierro estañado por difusión.-

Otra característica esencial de la invención en relación con piezas de hierro y aleaciones de hierro estañado por difusión, consiste
30 en tratar las piezas estañadas en el baño antes descrito, objeto de



la invención, o mejor dicho, en los baños antes descritos, sucesivamente en soluciones acuosas y/o orgánicas, en el llamado baño M, mejorando ulteriormente la bondad superficial y la protección contra la corrosión. Dichas soluciones pueden ser a base de substancia acuosa inorgánica y orgánica. a) Según la invención, se prefieren las así llamadas soluciones de metalato, que pueden tener como base todos los elementos que posean un caracter anfótero. La Tabla 4ª indica, a título de ejemplo, algunas soluciones que se han mostrado favorables en el cuadro de la presente invención.

Tabla 4ª:

	Concentración %	Temperatura de trabajo °C.	Duración de inmersión minutos	Uso
Zincato	5	90	3-35	Tornillos
	4	50	60-720	Bisutería
	10	100	0,5-20	Planchas
	conc.	104	3-43	Plancha y acero
Titanato Na	3	85	3-300	Hierro y acero
Cromato Na	10-15	90-110	0,5-65	Bisutería y planchas
Cromato K	5-20	80-110	0,5-80	Hierro y acero

Analogamente a los zincatos, titanatos y cromatos se pueden usar también plombatos, vanadatos, tungstatos, molibdatos y aluminatos.

Para aumentar la resistencia de las soluciones metálicas, según la invención, en ciertos casos, se puede usar agregaciones de coloides de protección, constituidos por ejemplo de Agar-Agar o de silicatos. b) Como ulterior característica de la invención para los fines antedichos se usan soluciones acuosas calientes de ácido fosfórico (1-5%) a temperatura de 20-105°. Los períodos de inmersión son de 3-20 minutos. A las soluciones de ácido fosfórico se añaden, para de-

209831



terminados fines, bicromatos alcalinos, por ejemplo en una concentración de 0,5-1%.

Se obtiene, según la invención, el mismo efecto también con el uso de soluciones acuosas de ácido crómico (por ejemplo 0,5-3%) en lugar, o en unión, de las antedichas soluciones de ácido fosfórico.

Estos procedimientos descritos en el punto b) son realizados solamente a continuación del procedimiento indicado en el punto a).

c) Otra característica de la invención para los fines antes indicados consiste en emplear metalatos de naturaleza orgánica disueltos en sustancia orgánica, como por ejemplo titanato butílico, titanato butílico polimerizado, vanadato butílico, los correspondientes compuestos etílicos, etc., La temperatura de trabajo de estas soluciones está entre 15° y el punto de abullición del disolvente y los períodos de inmersión son, por ejemplo, de 30 segundos a 5 minutos. Las concentraciones de estas soluciones pueden ser seleccionadas desde el 1% hasta las saturaciones respectivas; valores óptimos están entre el 5 y el 15%. Cuando son así tratadas las piezas, después de su extracción de la solución, se calientan hasta una temperatura de 200°. Este recalentamiento es conseguido en un horno o bien mediante chorro de vapor sobrecalentado o con gas de cualquier clase, o bien con radiaciones infra-rojas.

d) Otra característica de la invención consiste en usar, para los antedichos fines, soluciones acuosas calientes de fosfatos, cromatos y nitratos, aislada o combinadamente, que hierven por encima de los 100°. Un ejemplo está constituido por una solución acuosa de fosfato de zinc (por ejemplo 1-15%) con un período de inmersión de las piezas de 30 segundos a 60 minutos según la aplicación de las piezas. Después de este tratamiento, las piezas, extraídas de la solución se secan en una atmósfera rica en oxígeno a temperatura hasta 130°.

Eventualmente se recalienta todavía la pieza así tratada a temperatura entre 150 y 200°. Las piezas adquieren una superficie color oscuro.

209831

17 JUL



d₂) Para obtener tonos mas claros se enjuagan las piezas, después de extraídas de la solución de fosfato, en una solución de fosfato al 1% y se secan después en atmósfera rica en oxígeno a temperatura hasta de 130°. d₃) Para mantener la coloración clara de la superficie estañada por difusión, según la invención, se deben sumergir las piezas
5 estañadas por difusión solo por breve tiempo (por ej. 30 seg.) en el antedicho baño M de sal metálica y secarlas, después de extraídas de dicho baño, en corriente de aire a temperatura hasta de 130°. Se sumergen después las piezas en una solución fría de acetato de polivinilo o bien cloruro de polivinilo durante un tiempo, por ej., de
10 5-15 minutos. Después de esta operación se secan las piezas a temperatura de 90-170°. d₄) Si las piezas estañadas por difusión deben adquirir una particular aptitud para almacenamiento, después de extraídas del baño S se sumergen en soluciones acuosas calientes de fosfatos, cromatos, o nitratos, aislada o combinadamente, seguidamente se
15 secan a temperatura hasta 130°, después se sumergen, a una temperatura de 150-180° en aceite, grasa o resina, o bien, a una adecuada temperatura, en soluciones de tales aceites, grasas o resinas. e) otra característica de la invención, a los fines antedichos, consiste en
20 revestir las piezas estañadas, después de enjuagado y secado, lo mas tarde después de permanecer tres horas al aire, preferiblemente enseguida del proceso de estañado, con variadas lacas o sustancias similares a la laca, por medio de-l/knownocido proceso que en varias modalidades se sigue para estas aplicaciones. La laca, o la substancia
25 similar, se adhieren fuertemente a esta superficie estañada por difusión, porque esta, según la invención, está solo un tiempo muy breve en contacto con la atmósfera. El trabajo de exportación de tales capas, por ejemplo con el uso de una buena laca normal, es aumentado cerca del triple respecto al trabajo para la separación de la misma
30 laca de una superficie correspondiente no estañada por difusión.



Si se emplean a estos fines lacas incoleras, o sustancias similares a las lacas, que sean ^(no) coloreadas, se mantiene completamente el color brillante y atrayente de la capa virgen de estaño difundido, con posibilidad de obtener objetos de empleo y ornamentación de todas clases que, además de la óptima resistencia a la corrosión, presentan también un aspecto óptico espléndido, resistente al tiempo.

10^o.- Vibración.

Una de las características de la invención se refiere a la aplicación de movimientos a sacudidas, vibraciones y oscilaciones de todo género en el tratamiento en los antedichos baños. Estos movimientos, vibraciones y oscilaciones, pueden ser realizados en diversos planos y direcciones, en alguno o en todos los baños, por breve tiempo, con interrupciones o de modo continuo. La frecuencia de estas oscilaciones y vibraciones puede estar comprendida en el campo sonoro y ultrasonoro. La ejecución práctica de estos movimientos, vibraciones y oscilaciones, puede tener lugar prácticamente, según la invención, durante la aplicación del procedimiento del modo siguiente:

Vibración del líquido del baño, vibración del recipiente del baño, vibración de los objetos sumergidos y vibración de los dispositivos de suspensión o de inmersión de las piezas. Estas diversas vibraciones pueden ser aplicadas aisladamente, unidas o en combinación. El efecto de los movimientos, vibraciones y oscilaciones, es el siguiente: Mejora del trabajo de pulimentación y desengrase; Abreviación de los tiempos de reacción en cada baño; Intensificación de las reacciones en cada baño; Espesamiento de las capas superficiales formadas en los baños S y M; Impedimento de diferencia de concentración en cada baño, especialmente en las reacciones de los baños con las piezas; Mejorado escurrido del líquido de los baños en la extracción de las piezas del baño.

11^o.- Posibilidad de aplicación del procedimiento descrito, en-

209831

17 JUN 1951



Objeto de la invención.-

El procedimiento objeto de la invención descrito puede ser aplicado a todas las piezas constituidas por hierro, aleaciones de hierro, latón, bronce e aleaciones de cobre.

5 Citaremos algunos ejemplos de aplicación:

Máquina para uso doméstico, contadores de agua y gas, maquinaria para cervecería y elaboración de la leche, extintores de incendios, recipientes para alcoholes y perfumería, elementos de cuerpos de caldeo, herramientas, cerraduras, llaves, partes de contactos eléctricos, tornillería, bulones, clavos, remaches, partes de frigoríficos, depósitos para bencina, tubos, conducciones, elementos de de construcciones en hierro y acero, grifería de todas clases, ganchos para techos, hierro para construcciones, hierro para estampas, cojinetes a deslizamiento.

15 Se debe citar particularmente el mejoramiento de la propiedad de deslizamiento de cojinetes deslizantes, especialmente de latón, latón especial, bronce y cobre. Varios peritos de partes no interesadas han comprobado que, por ej., cojinetes de latón, estañados según el procedimiento de la invención, presentan las ventajas siguientes respecto a los mismos cojinetes no estañados:

20 Extraordinaria reducción del período de ruido, aumento de la capacidad de carga en cerca del 300%, aumento de la carga límite en cerca del 300%, excepcional aumento del campo de funcionamiento en condiciones de emergencia, paridad de solicitaciones del cojinete, 25 temperatura del mismo considerablemente mas baja, óptima formación en la alisadura de la superficie de trabajo.

Un fenómeno particular en el estañado, según la invención, del latón, cobre y bronce se observa cuando estas partes son llevadas a contacto con sustancia explosiva. La autoinflamación de pólvora, o 30 sustancia similar, sobre superficies que han sido estañadas con el

209831

17 JUN 23



procedimiento según la invención antes descrito, es evitada. Esta observación demuestra que, en casos particulares, es conveniente tratar el envase en los cuales esté conservada la pólvora, según el procedimiento descrito, evitando así su autoinflamación.

5 12^a.- Ejemplo de resistencia a la corrosión.-

10 a).- Hierro.- La resistencia a la corrosión de las piezas tratadas según la invención de hierro y aleaciones de hierro, está comprobada por numerosos peritos de parte no interesada (por ej., los del Laboratori del Conservatorio Nazionale di Arti e Mestieri, Parigi). La correspondiente investigación ha sido hecha con el conocido nebulizador de sal. En esta experiencia las piezas no tratadas presentan, como es sabido, ya después de poco tiempo, fenómenos de fuerte aherrumbrado. Las piezas tratadas solamente en el baño B y en el baño S, resistieron con una media de 82 horas al rociado de niebla de sal, hasta que en sus superficies se manifestaron los primeros puntos de herrumbre. Las piezas tratadas según 15 la invención en los baños B, S y M, resistieron en media de 162 por horas al rociado de niebla de sal antes de que en ellas aparecieran los primeros puntos de herrumbre.

20 A título comparativo se cita que una hora de resistencia a la niebla de sal rociada corresponde a casi dos semanas de resistencia en atmósfera marítima ordinaria. Una comparación entre las piezas tratadas por un lado en los baños B y S y por otra parte en los baños B, S y M, demuestra que en este último caso la resistencia a 25 la corrosión de las piezas, transformada por rociado de niebla de sal en atmósfera ordinaria o atmósfera marítima, da 164 a 364 semanas, esto es, unas 200 semanas o cerca de 4 años

30 El que con tratamiento mas prolongado en el baño M después del tratamiento en los baños B y S se pueda alcanzar una resistencia a la corrosión aun mayor, resulta asimismo de las correspondientes

209831

17 JUN JUN 5



comparaciones (Laboratorio del Conservatorio Nazionale Arti e Mes-
tieri di Parigi), según las cuales partes de hierro resisten por
660 horas al rociado de niebla de sal.

5 b) Latón.— Piezas tratadas con el procedimiento antes descrito,
objeto de la invención, son expuestas al rociado de niebla de sal;
sobre cobre y bronce la primer señal visible de corrosión aparece
después de 660 horas. El latón resiste hasta mas de 1000 horas al
rociado de niebla de sal, sin presentarse fenómenos de corrosión.

N O T A

10 Hecha la descripción del presente invento se hace constar, que
esta solicitud se acoge a los beneficios de prioridad de la solici-
tud de patente depositada en Suiza con el n° 80977, en 18 de Junio
de 1952, y que se declaran como nuevas y de propia invención las
reivindicaciones siguientes:

15 1ª.— Procedimiento para la difusión del estaño en piezas metá-
licas, mediante el cual se producen capas de aleación a base de es-
taño en las capas superficiales de piezas metálicas de hierro, co-
bre y sus aleaciones valiéndose de procesos de cambio de los átomos
entre sales fundidas a base de estaño y las piezas, con simultánea
20 difusión de los átomos de estaño, así insertados en la superficie
de las piezas, en la profundidad de las mismas, caracterizado por
el hecho de que: después de una buena pulimentación, a) se sumer-
gen las piezas en un baño de sal básica, fluido, exento de agua, y
constituido por sal básica, que puede contener halogenuros del gru-
po de los metales alcalinos, de los metales alcalino-térreos, del
25 amonio, del zinc y del cloruro de magnesio, aislada o combinadamen-
te, y precisamente en selección y cantidad tales que su temperatura

209831

12 JUN 6



de fusión sea inferior a 800°, calculando el período de inmersión de las piezas de modo que estas adquieran, substancialmente, la temperatura nominal del sucesivo baño de estañado por difusión; b) se sumergen las piezas en un baño, a lo menos, de estañado por difusión, fluido, exento de agua, regenerable, a base de sal de estaño, que ademas de $KCl-SnCl_2$, contiene tambien otras sales en selección y cantidad tales que su temperatura de fusión sea inferior a 600°, calculando el período de inmersión de las piezas de modo que la transformación estructural de las mismas alcance el efecto en profundidad deseado; c) se pulimentan las piezas de modo conocido en agua fria o caliente y/o otros disolventes y después se secan, o no, obteniéndose la formación de capas superficiales de aleación que, prácticamente, no han alterado las dimensiones de las piezas, cuyas capas están solidariamente unidas a la zona interna, estructuralmente todavía inalterada, de las piezas, por difusión y formación de aleaciones, y que constituyen para la citada zona interna inalterada una protección contra fenómenos de oxidación y corrosión de todo género, contra oxidación por frotamiento y procesos de desgaste.

2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, mediante el cual se producen capas de aleación a base de estaño en las capas superficiales de piezas metálicas de hierro, cobre y sus aleaciones, valiéndose de procesos de cambio de átomos entre sales fundidas a base de estaño y las piezas, con simultánea difusión de los átomos de estaño, así insertados en la superficie de las piezas, en profundidad de las mismas, caracterizado por el hecho de que; después de bien pulimentadas, a) se sumergen las piezas en un baño salino básico, fluido, exento de agua, constituido por sal básica conteniendo halogenuros del grupo de los metales alcalinos, de los metales alcalino-térreos, del amonio, del zinc y cloruro de magnesio, aislada o combinadamente, precisamente en una selección y cantidad tales que

209831

17 JUN 1963

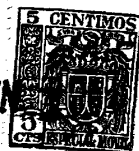


su temperatura de fusión sea inferior a 800°, calculando el período de inmersión de las piezas de modo que estas adquirieran la temperatura nominal del sucesivo baño de estañado por difusión con tolerancia de $\pm 50^\circ$; b) se llevan las piezas desde el baño de sal básica a un baño, a lo menos, de estañado por difusión con cuidado, desde el punto de vista térmico, tal que las piezas no se enfrien mas de 50°; c) se sumergen las piezas en un baño, a lo menos, de estañado por difusión, fluido, exento de agua, regenerable, constituido por sal de estaño que, además de $KCl-SnCl_2$, puede contener aun otras sales, en selección y cantidad tales que su temperatura de fusión sea inferior a 600°, calculando el período de inmersión de las piezas de modo que la transformación estructural de los medios alcance en cada caso el efecto en profundidad deseado; d) se pulimentan las piezas del modo conocido en agua fría o caliente y/o otros disolventes y después se secan, obteniéndose la formación de capas superficiales de aleación que, prácticamente, no han alterado las dimensiones de las piezas, y cuyas capas están solidariamente unidas a la zona interna de la pieza, aun estructuralmente inalterada, por difusión y formación de aleaciones, y constituyendo para la citada zona interna inalterada una protección contra fenómenos de oxidación y corrosión de todo género, contra oxidación por frotamiento y fenómenos de desgaste.

3°.- Procedimiento, según la reivindicación 1°, mediante el cual se producen capas de aleación a base de estaño en las capas superficiales de piezas de cobre y aleaciones de cobre, hierro y aleaciones de hierro, valiéndose de procesos de cambio de átomos entre sales fundidas a base de estaño y piezas de cobre, con simultánea difusión de los átomos de estaño, así insertados en la superficie de las piezas, en profundidad de las mismas, caracterizado por el hecho de que; después ^{de} bien pulimentadas, a) se sumergen las piezas en un baño salino básico, fluido, exento de agua y conteniendo sal básica,

209831

172 JUN 1951



que puede consistir en halogenuros del grupo de los metales alcali-
nos, alcalino-térreos, amonio, zinc, aislada o combinadamente, y pre-
cisamente en selección y cantidad tales que su temperatura de fusión
5 de modo que asuman, con tolerancia de $\pm 50^\circ$, la temperatura del ba-
ño, que es de $250-800^\circ$; b) se sumergen las piezas en una baño, a lo
menos, de estañado por difusión, fluido, exento de agua, regenerable
y conteniendo sal de estaño, que además de $KCl-SnCl_2$, puede contener
tambien otras sales en selección y cantidad tales que su temperatura
10 de fusión sea inferior a 600° , calculando el tiempo de inmersión de
modo que la transformación estructural de las piezas, que ocurre des-
de 250 hasta 600° , alcance el efecto en profundidad necesario en ca-
da caso particular.

4^a.- Procedimiento, según la reivindicación 1^a, mediante el cual
15 se producen capas de aleación conteniendo estaño en las capas super-
ficiales de las piezas de hierro y aleaciones de hierro con otros me-
tales y/o no-metales valiéndose de procesos de cambio de átomos en-
tre sales fundidas a base de estaño y piezas de hierro, con simultá-
nea difusión de los átomos de estaño, así insertados en la superficie
20 de las piezas, en profundidad de las mismas, caracterizado por el he-
cho de que; después de bien pulimentadas, a) se sumergen las piezas
en un baño, a lo menos, salino básico, fluido, exento de agua, el
cual puede estar compuesto de halogenuros del grupo de los metales
alcalinos, alcalino-térreos, amonio y del zinc, aislada o combinada-
25 mente, y precisamente en selección y cantidad tales que su tempera-
tura de fusión sea inferior a 800° , calculando el tiempo de inmersi-
ón de las piezas de modo que las piezas sumergidas asuman la tempera-
tura del baño que es de 250 a 800° con tolerancia de $\pm 50^\circ$, b) se
sumergen las piezas en un baño de estañado por difusión, fluido, e-
30 xento de agua, regenerable a base de sal de estaño, el cual, ademas

209831 1720 UNUN



de $KCl-SnCl_2$, puede contener tambien otras sales en selección y cantidad tales que su temperatura de fusión sea inferior a 600° , calculando el tiempo de inmersión de las piezas de modo que la transformación estructural de las mismas, que ocurre a $250-600^\circ$, alcance el efecto en profundidad requerido en cada caso particular.

5^a.- Procedimiento, según la reivindicación 1^a, para la producción de capas de aleación en las capas superficiales de piezas de aleación de hierro con otros metales y/o no-metales mediante procesos de cambio de átomos entre sales fundidas a base de estaño y las piezas de aleación de hierro, con simultánea difusión de los átomos de estaño, así insertados en la superficie de las piezas, caracterizado por el hecho de que; después de bien pulimentadas, a) se sumergen las piezas en un baño, a lo menos, salino básico, fluido, exento de agua, conteniendo sal básica, que puede ser compuesto de halogenuros del grupo de los metales alcalinos, alcalino-térreos, amonio y zinc, aislada o combinadamente, y precisamente en selección y cantidad tales que su temperatura de fusión sea inferior a 800° , calculando el período de inmersión de las piezas de modo que las mismas asuman, con tolerancia de $\pm 50^\circ$, la temperatura del baño, que es de $250-800^\circ$; b) se sumergen las piezas en una solución acuosa diluida de sales de metales pesados, aislada o combinadamente, que según la serie de potencial electro-químico son mas nobles que el hierro, hasta una formación de un depósito sutil, de espesor inferior a $5/8$ de estos metales pesados, aislada o combinadamente, sobre la pieza sumergida; c) se sumergen las piezas en un baño, a lo menos, de estañado por difusión, fluido, exento de agua, regenerable, conteniendo sal de estaño, el cual, además de $KCl-SnCl_2$, puede contener también otras sales en selección y cantidad tales que, su temperatura de fusión sea inferior a 600° , calculando el tiempo de inmersión de modo que la transformación estructural de las piezas, que ocurre

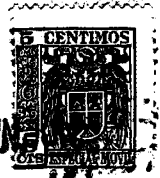
209831 12 JUN. 1954



a 250-600°, alcance el efecto en profundidad necesario en cada caso.

6°.- Procedimiento, según la reivindicación 5ª, para la producción de capas de aleación a base de estaño en las capas superficiales de piezas de aleación de hierro con otros metales y/o no-metales mediante procesos de cambio de átomos entre sales fundidas a base de estaño y las piezas de aleación de hierro, con simultánea difusión de los átomos de estaño, así insertados en la superficie de las piezas, en la profundidad de las mismas, caracterizado por el hecho de que; después de bien pulimentadas, a) se sumergen las piezas en un baño, a lo menos, de sal básica, fluido, exento de agua, conteniendo sal básica, el cual puede estar constituido de halogenuros del grupo de los metales alcalinos, alcalino-terreos, amonio, zinc y/o otras substancias de acción oxidante, solas o combinadas, y precisamente en selección y cantidad tales que su temperatura de fusión sea inferior a 800°, calculando el tiempo de inmersión de modo que sea posible la eliminación de los no-metálicos de la zona marginal de las piezas de aleación a una temperatura del baño de 250-800°, y llevando después las piezas, constituidas por aleación de hierro, entre el baño oxidante de sal básica y el baño de estañado por difusión, todavía en; b) una solución diluida acuosa de sales de metales pesados, aislada o combinadamente, los cuales, según la serie de potenciales electro-químicos en la solución, sean mas nobles que las respectivas aleaciones de hierro, hasta formación de un depósito sutil, de espesor inferior a 5/u, de estos metales pesados, aislada o combinadamente, sobre la pieza sumergida; c) se sumergen las piezas en un baño, a lo menos, de estañado por difusión, fluido, exento de agua, regenerable, conteniendo sal de estaño, el cual, además de $KCl-SnCl_2$, puede también contener otras sales en selección y cantidad tales que su temperatura de fusión sea inferior a 600°, calculando el tiempo de inmersión de modo que la transformación estructural de las piezas

209831 17 JUN 1954



que tiene lugar a 250-600°, alcance el efecto en profundidad necesario en cada caso particular.

7º.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, para la producción de capas de aleación a base de estaño en las capas superficiales de piezas metálicas de hierro, cobre y sus aleaciones, mediante procesos de cambio de átomos entre sales fundidas a base de estaño y las piezas, con simultánea difusión de los átomos de estaño, insertados en la superficie de las piezas, en profundidad de las mismas, caracterizado por el hecho de que; después de bien pulimentadas,

5
10 a) se sumergen las piezas en un baño, a lo menos, salino básico, fluido, exento de agua, conteniendo sal básica, el cual puede estar compuesto de halogenuros del grupo de los metales alcalinos, alcalino-térreos, amonio, zinc, aislada o combinadamente, y precisamente en selección y cantidad tales que su temperatura de fusión sea inferior
15 a 800°, calculando el período de inmersión de las piezas de modo que las piezas sumergidas asuman, con tolerancia de $\pm 50^\circ$, la temperatura del baño, que es de 250-800°; b) se sumergen las piezas en un baño a lo menos, fluido, exento de agua, regenerable, de sal de estaño, el cual, además de $KCl-SnCl_2$, contiene también otras sales del grupo
20 de los metales alcalino y alcalino-térreo, amonio, estaño, aislada o combinadamente, en selección y cantidad tales que la riqueza en estaño del baño sea de 1-45%, preferiblemente 8-25%, calculando el tiempo de inmersión de las piezas de modo que la transformación estructural de las piezas alcance el efecto en profundidad necesario
25 en cada caso particular; c) se pulimentan las piezas de modo conocido en agua fría o caliente y/o otros disolventes y después se secan, o no.

8º.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, para la producción de capas de aleación a base de estaño en las capas superficiales de piezas metálicas de hierro, cobre y sus aleaciones mediante pro-

30

209831

17 JUN



cesos de cambio de átomos entre sales fundidas a base de estaño y las piezas, con simultánea difusión de los átomos de estaño, así insertados en la superficie de las piezas, en profundidad de las mismas, caracterizado por el hecho de que; el baño de estañado por difusión está constituido por dos baños de estañado por difusión sucesivos, y precisamente que, después de un buen pulimento, a) se sumergen las piezas en un baño, a lo menos, salino básico, fluido, exento de agua, conteniendo sal básica, el cual está constituido por halogenuros del grupo de los metales alcalinos, alcalino-térreos, amonio, zinc y del cloruro de magnesio, aislada o combinadamente, y precisamente en selección y cantidad tales que su temperatura de fusión sea inferior a 800°, calculando el tiempo de inmersión de las piezas de modo que estas asuman, con tolerancia de $\pm 50^\circ$, la temperatura nominal del baño de estañado por difusión sucesivo; b) se sumergen las piezas en un baño fluido, exento de agua, regenerable, que, además de $KCl-SnCl_2$, contiene también otras sales del grupo de los metales alcalinos, alcalino-térreos y de metales pesados, del amonio, del zinc y del magnesio, aislada o combinadamente, de modo que la riqueza de estaño del baño sea de 1-4%, y después, c) se sumergen las piezas en un baño fluido, exento de agua, regenerable, de sal de estaño que, además de $KCl-SnCl_2$, contiene también otras sales del grupo de los metales alcalinos y alcalino-térreos, del amonio, del zinc, aislada o combinadamente, en selección y cantidad tales que la riqueza en estaño del baño sea de un 6%, a lo menos, calculando el periodo de inmersión de las piezas de modo que la transformación estructural de las piezas alcance un menor efecto en profundidad con una mayor concentración de estaño en la superficie.

9º.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª, 3ª y 8ª, para la producción de capas de aleación en las capas superficiales de piezas de hierro y aleaciones de hierro por cambio de átomos entre

209831

23 JUN 5
17 JUN



sales fundidas a base de estaño y las piezas de hierro y aleaciones de hierro con otros metales o no-metales, con simultánea difusión de los átomos de estaño, así insertados en la superficie de las piezas, en la profundidad de las mismas, caracterizado por el

5 hecho de que; después de un buen pulimento, a) se sumergen las piezas en un baño salino básico, el cual puede estar constituido por halogenuros del grupo de los metales alcalinos, alcalino-térreos, amonio, zinc, aislada o combinadamente, y precisamente en selección y cantidad tales que su temperatura de fusión sea inferior a 800°,

10 calculando el período de inmersión de las piezas de modo que las piezas sumergidas asuman, con tolerancia de $\pm 50^\circ$, la temperatura del baño que es de 250-800°; b) se introducen las piezas en un baño de estañado por difusión, fluido, exento de agua, regenerable, de sal de estaño, el cual puede contener, además de $KCl-SnCl_2$, también otras sales en selección y cantidad tales que su temperatura

15 de fusión sea inferior a 600°, calculando el tiempo de inmersión de modo que la transformación estructural de las piezas, que ocurre a 250-260°, alcance el efecto en profundidad necesario en cada caso particular, y después del tratamiento en el baño, o en los baños, de estañado por difusión, se pulimentan las piezas (c) de modo

20 conocido en agua fría o caliente y/o otros disolventes y después se secan, o no; d) se sumergen las piezas en soluciones acuosas de metales de caracter anfótero, presentes en forma de metalatos, aislada o combinadamente, a temperatura hasta el límite de ebullición de estas soluciones, pudiendo ser el tiempo de inmersión desde 10 segundos a 12 horas, produciéndose así capas superficiales de aleación que no han al terado,prácticamente, las dimensiones de las piezas, cuyas capas están solidariamente unidas por difusión y formación de

25 aleaciones a la zona interna, aun estructuralmente inalterada, de las piezas y que representan para dicha zona interior inalterada

30



17 JUN 1958

una protección considerablemente aumentada contra fenómenos de oxidación y de corrosión de todo género, contra oxidación por frotamiento y procesos de desgaste.

10^a.- Procedimiento, según la reivindicación 9^a, para la producción de capas de aleación a base de estaño en las capas superficiales de piezas de hierro y sus aleaciones mediante procesos de cambio de átomos entre sales fundidas a base de estaño y las piezas, con simultánea difusión de los átomos de estaño, así insertados en la superficie de las piezas, en la profundidad de las mismas, caracterizado por el hecho de que; después de bien pulimentadas, a) se sumergen las piezas en un baño, a lo menos, salino básico, fluido, exento de agua, de sal básica, el cual puede estar constituido por halogenuros del grupo de los metales alcalinos, alcalino-térreos, amonio, zinc, aislada o combinadamente, y precisamente en selección y cantidad tales que su temperatura de fusión sea inferior a 800^o, calculando el período de inmersión de las piezas de modo que las piezas sumergidas asuman, con tolerancia hasta de $\pm 50^{\circ}$, la temperatura del baño, que es de 250-800^o; b) se sumergen las piezas en un baño fluido, exento de agua, regenerable, de sal de estaño, el cual puede contener, además de $KCl-SnCl_2$, también otras sales en cantidad seleccionada tal que su temperatura de fusión sea inferior a 600^o, calculando el período de inmersión de modo que la transformación estructural de las piezas, que tiene lugar a 250-600^o, alcance el grado de profundidad necesario en cada caso particular; c) se pulimentan las piezas del modo conocido en agua fría o caliente y/o otros disolventes y después se secan, o no, y, después del conocido tratamiento en tercera fase, d) se sumergen las piezas en soluciones acuosas de metales de carácter anfótero, presentes en forma de zincatos, cromatos, titanatos, vanadatos, aluminatos, plomatos, aislada o combinadamente, a temperatura hasta el punto



de ebullición de estas soluciones, siendo la duración de la inmersión de 10 segundos hasta 12 horas.

11^a.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1^a, 3^a y 8^a, para la producción de capas de aleación a base de estaño en las capas superficiales de piezas de hierro y sus aleaciones mediante procesos de cambio de átomos entre sales fundidas a base de estaño y las piezas, con simultánea difusión de los átomos de estaño, así insertados en la superficie de las piezas, en la profundidad de las mismas, caracterizado por el hecho de que; después de bien pulimentadas, a) se sumergen las piezas en un baño, a lo menos, salino básico, fluido, exento de agua, de sal básica, el cual puede estar constituido por halogenuros del grupo de los metales alcalinos, alcalino-térreos, amonio, zinc, aislada o combinadamente, y precisamente en selección y cantidad tales que su temperatura de fusión sea inferior a 800°, calculando el período de inmersión de las piezas de modo que las piezas sumergidas asuman, con tolerancia hasta de $\pm 50^\circ$, la temperatura del baño, que es de 250-800°; b) se sumergen las piezas en un baño, a lo menos, fluido, exento de agua, regenerable, de sal de estaño, el cual puede contener, además de $KCl-SnCl_2$, otras sales en selección y cantidad tales que su temperatura de fusión sea inferior a 800°, calculando el tiempo de inmersión de modo que la transformación estructural de las piezas, que ocurre a 250-600°, alcance el efecto en profundidad necesario en cada caso particular; c) se pulimentan las piezas de modo conocido en agua fría o caliente y/o otros disolventes y después de secan, o no, y, después de tratamiento en uno, o mas, baños de estañado por difusión, d) se sumergen las piezas en soluciones acuosas conteniendo coloides de protección, de metales de caracter anfótero, los cuales están presentes en forma de zincatos, cromatos, titanatos, vanadatos, aluminatos, plomatos, aislada o combinadamente, a temperatura hasta el punto de

209831 17 JUN 1966



ebullición de estas soluciones, pudiendo ser el tiempo de inmersión de 10 segundos a 12 horas.

12^a.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1^a, 3^a y 8^a, para la producción de capas de aleación en las capas superficiales de piezas de hierro y sus aleaciones mediante procesos de cambio de átomos entre sales fundidas a base de estaño y las piezas, con simultánea difusión de los átomos de estaño, así insertados en la superficie de las piezas, en la profundidad de las mismas, caracterizado por el hecho de que; después de bien pulimentadas, a) se sumergen las piezas en un baño, a lo menos, salino básico, fluido, exento de agua, de sal básica, el cual puede estar constituido por halogenuros del grupo de los metales alcalinos, alcalino-térreos, amonio, zinc, aislada o combinadamente, y precisamente en selección y cantidad tales que su temperatura de fusión sea inferior a 800^o, calculando el tiempo de inmersión de modo que las piezas asuman durante la inmersión, con tolerancia hasta de $\pm 50^{\circ}$, la temperatura del baño, que es de 250-800^o; b) se sumergen las piezas en un baño de sal de estaño, fluido, exento de agua, regenerable, el cual, además de $KCl-SnCl_2$, puede también contener otras sales en selección y cantidad tales que su temperatura de fusión sea inferior a 600^o, calculando el tiempo de inmersión de modo que la transformación estructural de las piezas, que ocurre a 250-600^o, alcance el efecto en profundidad necesario en cada caso particular; c) se pulimentan las piezas de modo conocido en agua fría o caliente y/o otros disolventes, y después se secan; d) se sumergen las piezas en soluciones acuosas de metales de caracter anfótero, presentes en forma de zincatos, cromatos, titanatos, vanadatos, aluminatos, aislada o combinadamente, (también como plombatos), a temperatura hasta el punto de ebullición de estas soluciones, pudiendo ser el tiempo de inmersión de 10 segundos a 12 horas, añadiendo



a los baños acuosos de sales metálicas todavía sustancias colorantes.

13^a.-- Procedimiento, según las reivindicaciones 1^a, 3^a y 8^a, para la producción de capas de aleación a base de estaño en las
5 capas superficiales de piezas de hierro y sus aleaciones mediante procesos de cambio de átomos entre sales fundidas a base de estaño y las piezas de hierro, con simultánea difusión de los átomos de estaño insertados así en la superficie de las piezas, en la profundidad de las mismas, caracterizado por el hecho de que; después
10 de bien pulimentadas, a) se sumergen las piezas en un baño salino básico, fluido, exento de agua, conteniendo sal básica, el cual puede estar constituido por halogenuros del grupo de los metales alcalinos, alcalino-térreos, amonio, zinc, aislada o combinadamente, y precisamente en selección y cantidad tales que su temperatura
15 de fusión sea inferior a 800°, calculando el tiempo de inmersión de las piezas de modo que las piezas sumergidas asuman, con tolerancia hasta de $\pm 50^\circ$, la temperatura del baño, que es de 250-800°; b) se sumergen las piezas en un baño fluido, exento de agua, regenerable, de sal de estaño, el cual, además de $KCl-SnCl_2$, puede
20 contener otras sales también en cantidad y selección tales que su temperatura de fusión sea inferior a 600°, calculando el tiempo de inmersión de modo que la transformación estructural de las piezas, que ocurre a 250-600°, alcance el efecto en profundidad en cada caso particular; c) se pulimentan las piezas de modo conocido en
25 agua fría o caliente u otros disolventes y después se secan, o no; d) se sumergen en soluciones acuosas de metalatos de carácter anfótero, presentes en forma de zincatos, cromatos, titanatos, vanadatos, aluminatos, y plombatos, aislada o combinadamente, a temperatura hasta el punto de ebullición de estas soluciones, pudiendo ser
30 el tiempo de inmersión de 10 segundos a 12 horas, a cuyas solucio-

209831

17 JUN 23



nes de metales de caracter anfótero se pueden añadir todavía coloi-
des de protección y, después de la inmersión en estas soluciones,
se sumergen las piezas en una solución acuosa de ácido fosfórico,
ácido nítrico, ácido crómico, aislada o combinadamente, a tempera-
5 tura hasta el punto de ebullición de tales soluciones, pudiendo ser
el tiempo de inmersión de 10 segundos a 1 hora.

14ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª, 3ª, 8ª y
13ª, para la producción de capas de aleación a base de estaño en
10 las capas superficiales de piezas de hierro y sus aleaciones median-
te procesos de cambio de átomos entre sales fundidas a base de esta-
ño y las piezas de hierro, con simultánea difusión de los átomos de
estaño, así insertados en la superficie de las piezas, en la pro-
fundidad de las mismas, caracterizado por el hecho de que, se su-
mergen estas piezas, después del tratamiento en uno, o mas, baños
15 de estañado por difusión y después del secado o no secado, en solu-
ciones acuosas de caracter anfótero, en forma de zincatos, cromatos,
titanatos, vanadatos, aluminatos, plombatos, aislada o combinadamen-
te, a temperatura hasta el punto de ebullición de tales soluciones,
pudiendo ser el tiempo de inmersión de 10 segundos a 12 horas, pu-
20 diéndose añadir a dichas soluciones todavía coloides de protección
y, después de la inmersión en estas soluciones, se sumergen las pie-
zas en soluciones acuosas de ácido fosfórico, nítrico, crómico, ais-
lada o combinadamente, con adición de bicromato alcalino, a tempera-
tura hasta el punto de ebullición de estas soluciones, pudiendo ser
25 el período de inmersión de 10 segundos a 1 hora.

15ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª, 3ª y 8ª, ca-
racterizado por el hecho de que, después del tratamiento en uno, o
mas, baños de estañado por difusión, se pulimentan las piezas en a-
gua fría o caliente y otros disolventes y después se secan, y se su-
30 mergen en soluciones de metalatos orgánicos a temperatura hasta el



17 JUN. 1933

punto de ebullición de estas soluciones, siendo el tiempo de inmersión de 30 segundos, a lo menos.

5 16ª.- Procedimiento, según la reivindicación 15ª, caracterizado por el hecho de que, se sigue un tratamiento sucesivo térmico de las piezas a temperaturas hasta, aproximadamente, el punto de fusión del estaño.

10 17ª.- Procedimiento, según la reivindicación 16ª, caracterizado por el hecho ^{de} que, se sumergen las piezas así tratadas en sustancias naturales y artificiales orgánicas, saponificables o no saponificables, presentes en estado fundido o disuelto, a temperatura hasta 140º para 5 minutos a 2 horas.

15 18ª.- Procedimiento, según la reivindicación 16ª, caracterizado por el hecho de que, se sumergen las piezas así tratadas en sustancias naturales y artificiales orgánicas, saponificables o no saponificables, presentes en estado fundido o disuelto, a temperatura hasta de 140º para 5 minutos a 2 horas, añadiendo todavía a las sustancias naturales o sintéticas sustancias colorantes.

20 19ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª, 3ª y 8ª, caracterizado por el hecho de que, después del tratamiento en uno, o mas, baños, de estañado por difusión y después de pulimentadas en agua fría o caliente u otros disolventes y después de un buen secado, se tratan las piezas con cloruros y acetatos de productos orgánicos de polimerización, lacas y productos similares a las lacas, según un procedimiento conocido.

25 30 20ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª a 19ª, caracterizado por el hecho de que, antes de la inmersión en el baño salino básico, son pulimentadas mecánica y/o electrolíticamente, las piezas, poseyendo las superficies así obtenidas un brillo elevado y estando particularmente bien preparadas para la sucesiva aplicación de capas metálicas galvánicas.



21^a.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1^a a 20^a, caracterizado por el hecho de que, a) se mezcla a los baños de estañado por difusión metales en forma de polvo, gránulos o trozos, los cuales forman con el hierro presente bajo forma de sales cristales sólidos de aleación adentro del baño de sal; b) se separan los cristales a base de hierro así formados mediante herramienta de rejilla, haciendo al baño de estañado exento de hierro de nuevo, y efectuando después el estañado según las reivindicaciones 1^a a 20^a.

22^a.- Procedimiento, según la reivindicación 21^a, caracterizado por el hecho de que; a) se mezcla en los baños de estañado por difusión estaño y/o zinc bajo forma de polvo, gránulos o trozos, formándose así en el baño fluido cristales sólidos de aleación del hierro con estaño y/o zinc, b) se separan los cristales a base de hierro así formados por medio de herramientas en rejilla, liberando así al baño de estañado de nuevo del hierro, y se prosigue después el estañado según las reivindicaciones 1^a a 20^a.

23^a.- Procedimiento, según la reivindicación 21^a, caracterizado por el hecho de que, se somete el continente del baño y/o el líquido en él contenido a una vibración sónica o ultra-sónica, que puede tener varias amplitudes, diversa frecuencia y diversos planos de vibración, alcanzando una abreviación del tiempo de reacción para la formación de los cristales sólidos de aleación y un rendimiento mas elevado de la reacción entre los metales introducidos y el hierro del baño, y se efectúa el estañado según las reivindicaciones 1^a a 20^a.

24^a.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1^a a 20^a, caracterizado por el hecho de que, se completa la regeneración de los baños de estañado por difusión, envenenados con Cu, a) introduciendo en los baños de estañado por difusión metales en forma de polvo, gránulos, planchas, láminas y trozos, los cuales, en el baño de sal, según la serie de potenciales electro-químicos, sean mas nobles que el



17 JUN 1951

cobre, precipitándose así cobre metálico que se adhiere sobre los metales introducidos, b) se extraen nuevamente los metales introducidos en el baño de sal en forma de polvo, gránulos, planchas, láminas o piezas apenas el cobre contenido en el baño de sal se ha precipitado, completa o parcialmente, sobre estos metales, y después se completa el estañado según las reivindicaciones 1ª a 20ª.

25ª.- Procedimiento, según la reivindicación 24ª, caracterizado por el hecho de que, durante la regeneración se somete el, o los, recipientes de baño utilizados, los metales introducidos en forma de polvo, gránulos, placas, láminas o piezas y/o el líquido del baño a una vibración sónica o ultra-sónica, que puede tener varias amplitudes, diversa frecuencia y diversos planos de vibración, obteniéndose una abreviación del tiempo de reacción para la separación de cobre metálico y un rendimiento mas elevado de la separación del cobre, y se prosigue el estañado según las reivindicaciones 1ª a 20ª.

26ª.- Procedimiento, según la reivindicación 24ª, caracterizado por el hecho de que, a) se introduce hierro en forma de polvo, gránulos, placas, láminas o piezas en los baños de estañado por difusión, produciendo la precipitación de cobre metálico que se adhiere sobre el hierro introducido, b) se someten los recipientes de los baños utilizados, el hierro introducido en forma de polvo, gránulos, chapas, láminas o piezas y/o el líquido del baño a una vibración sónica o ultra-sónica, que puede tener varios planos de vibración, obteniéndose una abreviación del tiempo de reacción para la separación del cobre metálico y un rendimiento mas elevado de la separación del cobre, c) se separa nuevamente el hierro introducido en el baño de estañado por difusión en forma de polvo, granulos, chapas, láminas o piezas del baño de sal, apenas el cobre contenido en el baño de sal se ha depositado total o parcialmente sobre el hierro,



1723

y después se prosigue el estañado según las reivindicaciones 1ª a 20ª.

27ª.- Procedimiento para la difusión del estaño en piezas metálicas.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de treinta y siete hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

Madrid, a 17 de Junio de 1953.

THERMO-CHEMICAL DEVELOPMENT Co.

p. a.

JAIME SERN MIRALLE
P. P.