



23

230522  
230522

P A T E N T E        D E        I N T R O D U C C I O N

por diez años,

para todo el territorio español, sus colonias y protectorado por "PERFECCIONAMIENTOS EN Y RELATIVOS AL TRATAMIENTO SUPERFICIAL DE METALES PARA CROMIZARLOS", cuyo privilegio se solicita a favor de la entidad española DUROROM, S.A., residente en Barcelona, Avda. Antonio M<sup>º</sup> Claret, n<sup>º</sup>s. 284 y 286.

M E M O R I A        D E S C R I P T I V A

Esta patente se refiere a unos perfeccionamientos en y relativos al tratamiento superficial de metales comprendiendo los mismos el recubrimiento de un artículo fabricado a partir de uno ó varios metales el cual artículo se trata con un haluro gaseoso del metal recubridor ó de los metales recubridores. Este haluro está formado mediante el paso de una corriente continua de haluro de hidrógeno sobre el metal recubridor ó sobre un compuesto ó aleación del ó de los metales recubridores, efectuándose dicho ata-

230522



que en una retorta calentada a elevada temperatura, quedando el artículo incluido en la retorta junto con piezas del metal recubridor ó de la aleación ó compuesto recubridor formando una mezcla con piezas cerámicas porosas susceptibles de absorber y luego desprender el haluro gaseoso del metal recubridor, habiendo sido previamente impregnadas las antes indicadas piezas gaseosas con el haluro gaseoso. El proceso se lleva a cabo, con preferencia, en una atmósfera de hidrógeno.

La presente patente se refiere a unos perfeccionamientos según los cuales los artículos tratados son artículos ferrosos y el metal recubridor consiste en el cromo. Por lo tanto esta patente se refiere a unos perfeccionamientos en el "cromizado" de artículos ferrosos que consisten en envolver el artículo con una mezcla, con preferencia de tipo regular, formada con ferrocromo y con un material refractario poroso e inerte impregnado con cloruro de cromo anhidro, efectuando dichas operaciones en una retorta calentada a través de la cual se hace pasar cloruro de hidrógeno gaseoso, por lo menos durante la fase inicial de cromizado, así como hidrógeno.

La manufactura de artículos de polvos metálicos ferrosos prensados sometidos simultaneamente a la sinterización y "cromizado" se efectúa, de acuerdo con un método conodido, en el interior de una retorta calentada junto con una mezcla de piezas de cromo (ó de una aleación ó compuesto de cromo) y junto asimismo con un material cerámico poroso susceptible de absorber cloruro de cromo, en estado gaseoso y luego devolver dicho cloruro de cromo, haciendo

230522

23 AGO



pasar a través de la retorta cloruro de hidrógeno que puede mezclarse con hidrógeno.

5 La necesidad de introducir HCl en la zona de reacción durante la operación de calentamiento puede parecer sorprendente. Podría esperarse que una cantidad suficiente de cloruro de cromo podría ser suministrada por el contenido del material cerámico previamente impregnado para mantener durante largos periodos de tiempo la necesaria reacción química expresada por la fórmula  $Fe + Cr Cl_2 =$   
10  $Fe Cl_2 + Cr$ . No obstante se ha encontrado que la profundidad de penetración, la uniformidad del recubrimiento y las propiedades protectoras quedan incrementadas de un modo substancial mediante la utilización de vapores de HCl. La razón de lo anterior no se ha podido comprender de un  
15 modo completo. El HCl actúa como un "activador" ó como un catalizador durante la iniciación de la operación de cromizado por lo que su presencia en la zona de reacción solo se requiere durante el periodo de iniciación de la reacción. Como sea que el HCl es un agente reductor más efectivo que el hidrógeno molecular, su efecto activador puede ser debido al hecho de que hace desaparecer todo vestigio de película de óxido tanto del ferro cromo como del metal ferroso que se desea cromizar con lo cual se consigue que el recubrimiento inicial de cromo se deposite en  
20 unas condiciones reductoras muy estrictas.  
25

Cualquier reacción del HCl con el metal ferroso ó con el ferro cromo podría esperarse que diera por resultado la formación de hidrógeno naciente el cual naturalmente es uno de los mejores agentes reductores conocidos. La

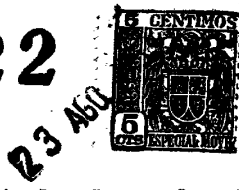
230522



5 reacción con una película de óxido crómico existente sobre el ferrocromo ó con el cromo del ferrocromo daría por resultado la formación de cloruro cromoso siendo posible que dicho cloruro cromoso de reciente formación tuviera mayor capacidad de reacción que el mismo producto volatili-  
10 zado a partir del material cerámico impregnado. Es asimismo posible que las mejoras producidas por la existencia del HCl sean debidas a su acción sobre el carbono (de carburización) de la superficie del metal ferroso siendo así que cualquier traza de carbono que permanezca sobre esta superficie tendría tendencia a unirse con los vapores de cloruro cromoso para formar carburo de cromo en detrimento de la operación de cromado. Resulta además imposible quitar todas las trazas de grasa ú otros materiales carbónicos de la superficie a tratar empleando métodos  
15 de desengrase de tipo comercial. El hidrógeno naciente producido por la reacción del HCl sobre los metales en la zona de reacción descarburiza rápidamente la superficie del metal ferroso. Pero cualquiera que sea la explicación  
20 que pueda darse de los hechos se deduce que los recubrimientos de cromizado tienen un mayor espesor cuando en la zona de reacción se emplea HCl.

25 Se ha encontrado que el paso de HCl a través de la zona de reacción solo puede considerarse como esencial al principio del procedimiento de cromizado en cuyo momento resulta conveniente hacer pasar por la retorta de 5 a 40 pulgadas cúbicas de cloruro de hidrógeno por libra de ferrocromo.

Se obtienen todavía mejores resultados cuando se ha in-



5        troducido el HCl durante el periodo de calentamiento inicial a una temperatura comprendida entre 1000 y 1050°C durante 15 a 30 minutos. Sin embargo no sucede nada de particular si se hace pasar HCl a través de la zona de reacción durante todo el periodo de calentamiento hasta iniciarse el periodo de enfriamiento.

10        Las proporciones en volumen entre el refractario impregnado y el ferrocromo pueden variar entre 30:70% a 70:30% aún cuando una mezcla de 50% de cada uno dé muy buenos resultados en la práctica. Se ha encontrado que los recubrimiento no se obtienen de un modo completamente satisfactorio sin la presencia de ferrocromo. El ferrocromo incrementa la uniformidad así como la profundidad del recubrimiento.

15        Se ha podido observar igualmente que resulta esencial el empleo de un material envolvente absolutamente anhidro así como efectuar las operaciones del procedimiento en con2 condiciones anhidras. El refractario impregnado es muy delicuescente y debe almacenarse en una atmósfera calentada y seca. De otro modo el cloruro de cromo se combinará con el oxígeno y con el agua para formar oxi-cloruro de cromo (Cr O<sub>2</sub> Cl<sub>2</sub>) el cual cuando se calienta junto con hidrógeno seco reacciona para formar Cr<sub>2</sub> O<sub>3</sub> Cr O<sub>3</sub>.

25        La impregnación inicial del refractario se efectúa de un modo más satisfactorio calentando la mezcla granular del ferrocromo y de refractario poroso en una retorta cerrada mantenida a una temperatura entre 1000a 1100°C durante dos a cuatro horas.

En el interior de la retorta se mantiene una atmósfera

230522



5 de hidrógeno durante el periodo de calentamiento. Cuando la mezcla alcanza la temperatura en que puede desarrollarse la reacción se hace pasar una corriente gaseosa de cloruro de hidrógeno anhidro durante un periodo de dos a cuatro horas. La cantidad total de ácido clorhídrico que se hace pasar por la zona de calentamiento es de unas 30 a 90 pulgadas cúbicas por libra de ferrocromo. Al periodo de calentamiento sigue la interrupción del paso de los gases y el enfriamiento en condiciones reductoras. La mezcla puede utilizarse en numerosos tratamientos de cromizado sin precisar una ulterior impregnación.

10 Los mejores materiales refractarios que pueden utilizarse son la silimanita y la bauxita calcinada a pesar de que otros refractarios pueden utilizarse permaneciendo los mismos inertes durante el procedimiento sin fundirse ni sintetizarse por debajo de los 1200°C. Es condición esencial que el refractario sea poroso y permanezca en esta condición durante el procedimiento.

15 El ferrocromo utilizado es de un tipo corriente con poco contenido de carbono, conteniendo no más de un 0'1% de carbono y 60 a 72% de cromo aún cuando puede utilizarse ferrocromo con un contenido más bajo de cromo por ejemplo un 40%.

20 Las medidas de las partículas ó gránulos de la mezcla de refractario y de ferricromo tendrá preferentemente un diámetro comprendido entre 1/16 a 1/4 de pulgada. Las partículas deberán ser suficientemente grandes para beneficiar la difusión del cloruro de cromo a través de la masa a tratar y deberán ser suficientemente pequeñas para que puedan

230522



mezclarse uniformemente con el fin de procurar un soporte uniforme para el artículo que se tiene que cromizar.

Se ha podido observar que cuando se emplea demasiado hidrógeno este último produce un efecto reductor sobre el cloruro de cromo y sobre el cloruro de hierro que se forma durante el procedimiento. El cloruro de hidrógeno, de acuerdo con esta patente, tiende a invertir la marcha de la reacción reductora lo que puede explicar los beneficios derivados de su utilización. Si las reacciones reductoras se desarrollan demasiado intensamente el cromizado puede llegar a interrumpirse completamente. La temperatura óptima para la producción de cloruro de cromo está comprendida entre 1000 y 1100° correspondiente a la máxima proporción de cloruro de cromo en la zona de reacción. En efecto cuando la temperatura cae por debajo de los 1000° la proporción de cloruro de cromo decrece y entonces la reacción tiende a invertirse de acuerdo con la ecuación:

$$\text{Cr Cl}_2 + \text{H}_2 = \text{Cr} + 2\text{H Cl}.$$

Esta reacción tiene lugar unicamente si hay suficiente hidrógeno disponible y por consiguiente se puede reducir la tendencia de la misma reduciendo la aportación de hidrógeno.

La fase de enfriamiento tiene lugar usualmente en la misma retorta y se ha podido comprobar que durante esta operación resulta importante interrumpir el flujo de hidrógeno a través de la retorta lo justo necesario para mantener la presión atmosférica en el interior de la retorta. De otro modo el hidrógeno puede reducir el cloruro de cromo a cromo metálico. Si el flujo de hidrógeno no

230522



se interrumpe durante la fase de enfriamiento resulta que hay una fuerte tendencia de las partículas de ferrocromo a unirse a la superficie del artículo tratado de modo que tales partículas no pueden ser separadas de la superficie cromizada sin que se produzcan daños en esta última. Se ha podido observar importantes trazas de cromo precipitado sobre las superficies de los artículos cromizados cuando esta precaución no ha sido observada. El cromo reducido tiende a soldar las partículas del material utilizado como envolvente y la superficie cromizada. A pesar de lo que se indica en la literatura técnica referente a los procedimientos de cromizado, resulta posible producir recubrimientos cromizados sobre metales ferrosos que contengan por lo menos 0'5% de carbono pudiendo obtener una variedad de propiedades variando el contenido de carbono de los metales ferrosos. Los recubrimientos cromizados de los aceros que contienen más de 0'1% de carbono no permiten garantizar la protección de dichos aceros contra la corrosión por el agua. Como sea que la resistencia a la corrosión es uno de los principales factores que aconsejan el empleo de los recubrimientos de cromo sobre metales ferrosos parece deducirse que esta circunstancia limita la utilidad del cromizado de los metales ferrosos.

El hecho de que no puedan obtenerse recubrimientos cromizados resistentes a la corrosión sobre aleaciones ferrosas que contengan más de 0'1% de carbono se explica debido a la formación de carburos de cromo obtenidos por la reacción entre el cromo y el carbono del acero lo que, aquí se ha hecho notar anteriormente limita la difusión del cromo

230522



en el acero. Para contrarrestar estas dificultades se ha  
dispuesto la incorporación de pequeñas cantidades de meta-  
les aleados cuya afinidad por el carbono sea mayor que la  
que pueda tener el cromo. Los elementos sugeridos para es-  
5 ta finalidad son el manganeso, el aluminio, el titanio, el  
colombio, el tántalo y el circonio.

Al efectuar las pruebas experimentales se ha encontra-  
do que de los diferentes metales propuestos el titanio es  
el más conveniente para la producción de recubrimientos  
10 cromizados aptos para resistir la corrosión. Además se ha  
podido observar que existe una relación crítica entre el  
titanio y el carbono contenidos en el acero para obtener  
una satisfactoria resistencia a la corrosión. Esta rela-  
ción entre el titanio y el carbono está comprendida entre  
15 4:1 y 5:1. Esta proporción es crítica debido a que una me-  
nor cantidad de titanio disminuye la resistencia a la co-  
rrosión y una mayor proporción de titanio hace decrecer  
la resistencia del metal cromizado.

Se ha podido comprobar igualmente que los recubrimientos  
20 cromizados para que sean útiles desde el punto de vista in-  
dustrial y al mismo tiempo sean resistentes a la corrosión  
deben tener un espesor de por lo menos 0'004 pulgadas. Po-  
drán tener evidentemente un mayor espesor lo cual será pre-  
ferible. Con el fin de obtener un recubrimiento de este es-  
25 pesor bajo las condiciones anteriormente descritas el tiem-  
po de tratamiento requerido es de veinticuatro horas a una  
temperatura de 1000°C en la zona de reacción. A una tempe-  
ratura de 1050°C el tiempo de tratamiento se reduce a ocho  
horas y a 1150°C son suficientes dos horas. Las temperatu-



5 ras de 1050 a 1150<sup>o</sup> y las duraciones comprendidas entre  
ocho horas y dos horas pueden considerarse como dentro de  
unos límites industrialmente económicos. Las temperaturas  
superiores a 1150<sup>o</sup>C hacen decrecer la vida activa del hor-  
no lo que incrementa los gastos de entretenimiento del  
procedimiento y de la instalación mientras que las tempe-  
raturas por debajo de 1050<sup>o</sup> incrementan los gastos de ma-  
no de obra. De acuerdo con este procedimiento se opera  
preferentemente a una temperatura de 1080<sup>o</sup>C durante un  
10 periodo de tiempo de siete a ocho horas.

Ha podido comprobarse que cuando los metales ferrosos  
contienen titanio en la proporción antes citada, la máxi-  
ma temperatura del tratamiento debe ser de unos 1120<sup>o</sup>C.  
La función del titanio es la de combinarse con el carbón  
15 de la aleación ferrosa para formar carbono de titanio, el  
cual es estable y permanece separado del hierro de la alea-  
ción ferrosa hasta temperaturas de 1120<sup>o</sup>C. Se evita así  
que el carbono se combine con el cromo y la aleación ferro-  
sa permanece en las mejores condiciones para su cromizado  
satisfactorio. A temperaturas por encima de 1120<sup>o</sup>C el car-  
20 buro de titanio es inestable y deja que el carbón se di-  
suelva en el hierro y que se combine con el cromo. De acuer-  
do con lo que se ha dicho anteriormente, la ventaja repre-  
sentada por la presencia de titanio en la aleación ferro-  
sa no se consigue si la temperatura del tratamiento está  
25 por encima de 1120<sup>o</sup>C.

Para el cromizado se prefieren aleaciones ferrosas que  
comprendan hasta 0'1% de carbono y 0'5% de titanio. No obs-  
tante pueden cromizarse, con resultados satisfactorios en

230522



cuanto a su resistencia a la corrosión, aleaciones ferrosas que contengan hasta 0'2% de carbono y 1% de titanio aunque se ha podido observar que, al igual que una aleación que permanece completamente férrica a temperaturas hasta 1120°C, estas aleaciones no se pueden someter fácilmente a tratamientos térmicos para incrementar su resistencia mecánica. Por lo tanto no resulta ventajoso incrementar el contenido de carbono de la aleación. En cambio al incrementar dicha proporción se tiene una gran desventaja debido a que se tiene que añadir más titanio lo que incrementa el coste de la aleación. Para obtener propiedades mecánicas mejoradas resulta preferible la adición de pequeñas cantidades de otros elementos tales como el manganeso, el molibdeno, el níquel y el vanadio. Las cantidades de dichos elementos que pueden emplearse de un modo satisfactorio son las siguientes: Manganeso hasta 3'5%; molibdeno hasta 1%; níquel hasta 5%; y vanadio hasta 0'5%.

Si la elevada resistencia a la corrosión no es factor esencial resulta posible obtener recubrimientos cromizados de excepcional dureza sobre metales ferrosos que contengan hasta 0'5% de carbono incluso en ausencia de titanio. De hecho si la dureza se considera como la característica más importante de la superficie cromizada, el artículo a cromizar podría contener 0'3 a 0'5% de carbono. Con metales ferrosos de un diverso contenido de carbono se ha obtenido una dureza de 225 V.P.N. para una carga de un kilo con un contenido de carbono de 0'32%; una dureza de 300 con un contenido de carbono de 0'4%; una dureza de 400 con un contenido de carbono de 0'45% y una dureza de

230522



530 para un contenido de carbono de 0'5%. Estos valores podrían compararse con la dureza de 178 V.P.N. para una carga de un kilo que se obtiene con un metal ferroso que solo contiene 0'2% de carbono.

5 Los recubrimientos cromizados obtenidos con contenidos de carbono que van desde 0'3 a 0'5% resultan particularmente ventajosos cuando la superficie tratada debe ser muy resistente al desgaste y a las raspaduras que es lo que sucede por ejemplo en los ejes hidráulicos, los cilindrobuzos y los husos. Debido a la acción pulidora obtenida aplicando los presentes perfeccionamientos, prácticamente no se puede apreciar ningún efecto de corrosión sobre las superficies cromizadas. Un elevado contenido de carbono en el metal ferroso evita la formación de recubrimientos cromizados muy gruesos; por otra parte los recubrimientos delgados son ventajosos debido a su extrema dureza y consiguiente resistencia a la raspadura. En esta clase de recubrimientos se supone que se encuentran carburos de cromo en cantidades substanciales. Estas operaciones tienen importantes ventajas sobre las superficies carburadas ó nitruradas, puesto que las superficies que se obtienen de acuerdo con estos perfeccionamientos tienen una mayor resistencia a la corrosión.

10

15

20

25 La dureza de estos recubrimientos es debida a la presencia de carburo de cromo en la capa superficial. Si existe titanio, este último reduce la dureza pero incrementa la resistencia a la corrosión.

Hay una gama de aceros que tienen composiciones distintas que van desde 0'02 a 0'2% de carbono y de 0'1 a 1% de



23 3522,3 A45

5 titanio que son susceptibles de endurecerse de diferentes maneras como por ejemplo mediante tratamientos térmicos de nitruración, carburación ó endurecimiento por cianuración. Los artículos cromizados que se producen de acuerdo con esta patente, de un modo particular los que se obtienen con aleaciones de titanio, según se ha descrito anteriormente, pueden liberarse de cualquier película de óxido crómico superficial sometiéndolas inmediatamente después de obtenidos al efecto de una atmósfera reductora, 10 poniéndolas en contacto con amoníaco anhídrido a una temperatura de 450-550°C hasta que su superficie quede nitrurada.

15 Otra propiedad de los recubrimientos cromizados, que los hacen útiles para trabajar a elevadas temperaturas, es que resisten a su progresiva oxidación y escamado. La máxima resistencia a la oxidación para temperaturas que alcanzan hasta 850°C se obtienen cuando el contenido de carbono del metal ferroso no excede de 0'2%. No obstante cuando se utilizan metales ferrosos con un contenido de 20 carbono más elevado, la tendencia a la oxidación de los recubrimientos cromizados puede mejorarse aplicando un recubrimiento de aluminio sobre el recubrimiento cromizado. Puede aplicarse este procedimiento a los metales ferrosos que tienen un contenido de carbono hasta 1% calculado sobre el peso. 25 Puede utilizarse por ejemplo una pintura de aluminio para producir el requerido recubrimiento superficial de aluminio. El polvo de aluminio rellena los poros de la capa cromizada y cuando al artículo se calienta el aluminio se difunde por el interior del recubrimiento cro-



23 522

mizado. Se produce sobre la superficie un óxido complejo que proporciona un muy elevado grado de resistencia a la oxidación hasta temperaturas del orden de los 850°C.

5 Para producir el recubrimiento de aluminio se puede igualmente envolver el metal a tratar con polvo de aluminio calentando luego el conjunto a una temperatura comprendida entre 600-800°C. durante una a cuatro horas. El metal puede rociarse con aluminio utilizando para ello cualquiera de los procedimientos conocidos.

10 Se ha podido comprobar que la aplicación de aluminio sobre superficies cromizadas de acero al titanio según se ha descrito anteriormente así como sobre aceros normales que contienen hasta 0'2% de carbono incrementa sus respectivas resistencias al escamado y a su progresiva oxidación para temperaturas de hasta 1050°C, e incluso para  
15 temperaturas superiores durante periodos de tiempos relativamente cortos.

Una retorta de acero al 0'18% de carbono tratado con el metal antes indicado puede funcionar de un modo continuo durante unas 600 horas a una temperatura de 1120°C.  
20 Estos perfeccionamientos pueden aplicarse no solamente a los metales ferrosos que contienen carbono y titanio, sino a una más amplia gama de aleaciones ferrosas que contienen otros elementos aleados así como las impurezas usuales contenidas en los metales ferrosos comunes.  
25

Estos perfeccionamientos se han aplicado sobre aleaciones ferrosas cuya composición se da a continuación:

1º Carbono 0'10%; silicio 0'18%; azufre 0'03%; fósforo 0'03%; manganeso 0'31%; níquel 4'62%; cromo 0'08%; molib-



230522

deno 0'09%;

2º Carbono 0'09%; silicio 0'31%; azufre 0'029%; fósforo 0'038%; manganeso 3'70%; níquel 0'43%; cromo 0'08%.

3º Carbono 0'125%; silicio 0'22%, azufre 0'027%; fósforo 0'031%; manganeso 0'42%; cobre 0'98%.

4º Carbono 0'15%, silicio 0'040%; azufre 0'039%; fósforo 0'040%; manganeso 0'69%; cromo 0'85%; vanadio 0'12%.

5º Carbono 0'15%; silicio 0'8%; azufre 0'05%; fósforo 0'048%; manganeso 0'95%; níquel 8'2%; cromo 18'8%.

6º Carbono 0'5%; silicio 0'7%; azufre 0'05%; fósforo 0'05%; manganeso 0'45%; níquel 0'4%; cromo 1'3%; molibdeno 0'25%; vanadio 0'15%; tungsteno 2'1%.

Esta lista no es limitativa y solamente sirve para ilustrar acerca de los tipos de aleaciones que pueden cromizarse de un modo satisfactorio.

De dan a continuación algunos ejemplos específicos de los métodos prácticos para obtener recubrimientos cromizados empleando los perfeccionamientos objeto de esta patente.

EJEMPLO Nº 1. - Una cinta de acero que contiene 0'5% de titanio y 0'1% de carbono, se sitúa en una retorta y se envuelve con un material granular compuesto por partes iguales en peso de silimanita granulada y ferrocromo (de 70% de contenido de cromo). La silimanita se ha impregnado previamente con cloruro cromoso en una proporción de un 10% con respecto al peso. La relación de peso entre el material que envuelve la cinta y esta última es de 1:1. La retorta está equipada con unos orificios de entrada y de salida calentándose la misma externamente. Al principio



230522

del periodo de calentamiento se hace pasar rápidamente hidrógeno a través de la retorta hasta que la temperatura alcanza 450°C. En este momento el flujo de hidrógeno se reduce de modo que dicho gas atraviesa la retorta a una velocidad correspondiente a 0'3 pies cúbicos de gas por hora pie cúbico de volumen de retorta. Entre 1000 y 1050°C se introduce cloruro de hidrógeno anhidro en el flujo gaseoso. La cantidad total de HCl empleada será de 15 pulgadas cúbicas por libra de ferrocromo. La retorta se calienta hasta una temperatura de 1080°C durante ocho horas y durante este periodo se disminuye la cantidad de hidrógeno que se hace pasar a través de la misma. Cuando finaliza el periodo de calentamiento, se cierran las aberturas de salida de la retorta. La conexión entre la fuente de hidrógeno y la retorta se deja abierta de modo que la presión del hidrógeno en el interior de la retorta permanezca ligeramente superior a la presión atmosférica durante el periodo de enfriamiento. La cinta de metal ferroso se encuentra uniformemente cromizada en un espesor de 0'008 pulgadas y con una dureza de 120 V.P.N. Esta cinta es resistente a la corrosión cuando se expone a la acción del agua de mar.

EJEMPLO Nº 2. - Se sigue el mismo procedimiento que en el ejemplo nº 1, utilizando una cinta metálica que contiene 0'35% de titanio además de 0'08% de carbono. La retorta se calienta durante un periodo de cuatro horas a una temperatura de 1120°C. La cinta de hierro obtenida con este tratamiento está uniformemente recubierta de una capa de cromo que tiene un espesor de 0'005 pulgadas y una



230522

dureza de 117 V.P.N. Este metal presenta unas características excelentes en cuanto a su resistencia a la corrosión frente al agua de mar.

5 EJEMPLO N° 3. - En este ejemplo el acero tiene un contenido de carbono de 0'1% y un contenido de titanio de 0'4%. Se trata del mismo modo que en el ejemplo n° 1. El recubrimiento cromizado tiene una dureza de 124 V.P.N. y un grueso de 0'008 pulgadas. El acero cromizado se envuelve en polvo de aluminio y se calienta a 600°C durante dos  
10 horas. Sobre la superficie del acero se obtiene un recubrimiento complejo de aluminio, cromo y hierro. El metal tratado no se escama y resiste a la oxidación a temperaturas de 1000°C durante un periodo de 250 días.

15 EJEMPLO N° 4. - En este ejemplo la pieza metálica tiene un contenido de carbono de 0'25%. Se la trata como se indica en el ejemplo número 1 excepto que la temperatura empleada es de 1050°C y el calentamiento dura ocho horas. El recubrimiento obtenido tiene una dureza de 125 V.P.N. y un grueso de 0'003 pulgadas. Después del enfriamiento,  
20 la pieza se recubre con una pintura de aluminio y se calienta a 850°C. El aluminio se difunde en el interior de la superficie del metal y la pieza puede calentarse repetidamente a temperaturas de hasta 1000°C sin que pueda apreciarse ningún signo de escamado ó oxidación de la  
25 misma.

EJEMPLO N° 5. - En este ejemplo se repite el tratamiento descrito en el ejemplo n° 1 sobre un eje de acero que contiene 0'05% de carbono. El recubrimiento obtenido tiene una dureza de 530 V.P.N. y un grueso de 0'002 pulgadas.

2305223



Este eje presenta una excelente resistencia a las raspaduras y una resistencia a la corrosión que es superior a la del acero tratado térmicamente por nitruración ó por carburación.

5

EJEMPLO Nº 6. - En este ejemplo se cromiza del mismo modo que en el ejemplo 1 dos piezas de un acero que contiene 0'08% de carbono y 0'38% de titanio. Una de estas piezas cromizadas se nitrura calentándola durante 90 horas a 500°C en una corriente de amoniaco anhidro y al final del tratamiento su dureza superficial se ve incrementada de 120 V.P.N. a 450 V.P.N. La segunda pieza cromizada se sumerge primeramente en ácido sulfúrico diluido hasta que su película superficial de óxido de cromo se ha disuelto y se introduce inmediatamente en una atmósfera reductora en el interior de un horno calentándola durante 15 20 horas a 500°C en una corriente de amoniaco anhidro. En este caso la dureza superficial se incrementa hasta 1219 V.P.N. debido a que se ha extraído la película de óxido crómico antes de proceder a la nitruración. Desde luego la película de óxido crómico puede suprimirse mediante cualquier otro procedimiento conocido.

10

15

20

25

Los ensayos anteriores muestran la importancia de la desaparición de la película superficial de óxido crómico antes de someter dichas superficies a diversos procedimientos de difusión, todo lo cual da cierta consistencia a la teoría según la cual los perfeccionamientos objeto de la presente patente pueden ser debidos a la introducción de HCl al principio de la reacción de cromizado lo que daría lugar a la extracción de la película de óxido



23 522

existente sobre el material de ferrocromo que se hace servir como medio que envuelve a la pieza a tratar.

5 Descrito suficientemente en que consisten los presentes perfeccionamientos, se comprende que podrán introducirse en los mismos cualesquiera modificaciones de detalle se estimen convenientes siempre que no afecten a su esencialidad, a cuyo fin se declaran no divulgadas practicadas, ni puestas en ejecución en España las siguientes reivindicaciones que constituyen la

10 N O T A R E I V I N D I C A T O R I A

15 1ª - PERFECCIONAMIENTOS EN Y RELATIVOS AL TRATAMIENTO SUPERFICIAL DE METALES PARA CROMIZARLOS, caracterizados porque comprenden la operación de envolver el artículo a cromizar con una mezcla, preferentemente granular, constituida a base de ferrocromo y un material refractario, poroso e inerte impregnado con cloruro cromoso anhídrido, introduciéndose la pieza envuelta en la mezcla antes citada en el interior de una retorta que se calienta al mismo tiempo que a través de la misma se hace pasar, por lo menos durante el principio de la operación de cromizado, 20 cloruro de hidrógeno gaseoso así como hidrógeno.

25 2ª - Perfeccionamientos, según la anterior reivindicación, en los que el aire inicialmente contenido en la retorta se expulsa de la misma con hidrógeno cuando la retorta se está calentando, prosiguiendo dicha operación de expulsión hasta que la temperatura alcanza por lo menos 450°C, momento en el cual el flujo de hidrógeno se reduce solo lo suficiente para mantener las condiciones reductoras durante la operación de cromizado.



230522<sup>3</sup>

3<sup>a</sup> - Perfeccionamientos, según las reivindicaciones 1 ó 2, en los que se hace pasar a través de la retorta de 5 a 40 pulgadas cúbicas de cloruro de hidrógeno por libra de ferrocromo mientras tiene lugar la operación de cromizado, de un modo preferente cuando la temperatura se eleva de 1000<sup>o</sup> a 1050<sup>o</sup>C.

4<sup>a</sup> - Perfeccionamientos, según las reivindicaciones 1, 2 ó 3 en los que el cloruro de hidrógeno se hace pasar a través de la retorta durante un periodo de 15 a 30 minutos durante el principio de la operación de cromizado y luego el flujo del cloruro de hidrógeno se reduce substancialmente ó se interrumpe.

5<sup>a</sup> - Perfeccionamientos, según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, en los que el cromizado se lleva a cabo, por lo menos una parte del mismo, a 1050<sup>o</sup> - 1150<sup>o</sup>C y durante un periodo de tiempo comprendido entre ocho y dos horas.

6<sup>a</sup> - Perfeccionamientos, según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, en los que la mezcla que envuelve el artículo a cromizar comprende 30 a 70 partes en peso de ferrocromo y 70 a 30 partes en peso de material cerámico impregnado.

7<sup>a</sup> - Perfeccionamientos, según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, en los que el artículo ferroso contiene hasta 0'2% de carbono y una cantidad de titanio 4 a 5 veces mayor que el contenido de carbono, de un modo preferente 0'1% de carbono y 0'5% de titanio.

8<sup>a</sup> - Perfeccionamientos, según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, en los que el material refracta-



rio poroso e inerte empleado en la mezcla se impregna "in situ" con cloruro cromoso mediante el calentamiento de la mezcla antes citada en presencia de cloruro de hidrógeno, preferentemente a 1100° - 1000° durante dos a cuatro horas.

5

9ª - Perfeccionamientos, según cualesquiera de las anteriores reivindicaciones, en los que el artículo cromizado resultante se libera de cualquier película superficial de óxido crómico, se somete inmediatamente a la acción de una atmósfera reductora y se pone en contacto amoniaco anhídrico con la superficie a tratar a una temperatura de 450 - 550°C hasta que dicha superficie quede nitrurada.

10

10ª - Perfeccionamientos, según la anterior reivindicación, en los que la película superficial de óxido crómico se quita mediante tratamiento con ácido sulfúrico diluido.

15

11ª - PERFECCIONAMIENTOS EN Y RELATIVOS AL TRATAMIENTO SUPERFICIAL DE METALES PARA CROMIZARLOS.

Todo tal y conforme queda descrito y reivindicado en la memoria descriptiva que antecede y que consta de veinte y una hojas escritas a máquina por una sola cara.

MADRID, 23 de Agosto de 1.956

DURCROM, S.A.

P.A.

J. J. Mergades Grano  
P.A.