



43509

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a

la solicitud de

una PATENTE de INTRODUCCION por DIEZ AÑOS en ESPAÑA,
a favor de Diffusion Alloys Limited, Entidad inglesa,
residente en 18 Maddox Street - LONDON W.1 (Inglaterra), por

"PROCESO DE RECUBRIMIENTO DE UN METAL CON OTRO METAL
MEDIANTE DIFUSION"

BASADA en la Patente sudafricana 2967/57, cuyo invento se explota en la Unión de Africa del Sur.

;)

248509



- 5.- Esta invención se refiere a un proceso de recubrimiento de un metal con otro metal por difusión y está particularmente relacionado con un proceso del tipo en el que la difusión se efectúa en un recipiente cerrado en el que el metal a recubrir, por ejemplo un metal ferroso, es calentado en presencia de un haluro del metal recubridor, por ejemplo cromo, enfriándose seguidamente el recipiente.
- En general el haluro es producido en el recipiente por la reacción del metal recubridor con un haluro, por ejemplo un haluro amónico, tal como el ioduro amónico.
- 10.- Debe entenderse que el término "metal" tal como se usa aquí incluye aleaciones y también silicio.
- Al llevar a cabo un proceso del tipo mencionado el recipiente es corrientemente una caja completamente cerrada y hermética a los gases o una caja sellada, es decir una caja provista de un canal para recibir la tapadera y sellada con una sustancia, tal como vidrio, que sea fusible a la temperatura de trabajo y sólida a la temperatura ambiente.
- 15.- Se ha comprobado, de acuerdo con esta invención, que en un proceso del tipo mencionado tienen lugar significativos cambios de presión dentro del recipiente. Estos cambios son los siguientes:
- 20.- (a) La presión positiva sube a un valor máximo antes de que el recipiente alcance la temperatura de trabajo, desciende subsiguientemente a la presión atmosférica y luego baja firmemente a un valor inferior al de dicha presión atmosférica, mientras que la temperatura del recipiente está aun ascendiendo.
- 25.- (b) Esta presión negativa o vacío parcial finalmente alcanza un valor máximo.
- (c) En una caja completamente soldada y hermética a los gases, este vacío parcial, una vez alcanzado, permanece firme, mientras que en una caja sellada el vacío parcial es menor y discontinuo, siem-
- 30.-



248509

pre que la presión oscile entre el valor atmosférico y el negativo en períodos del orden de minutos.

5.- Igualmente se ha observado que cuando la presión negativa que aparece durante el enfriamiento del recipiente es compensada por el paso de un gas inerte, nitrógeno o argon por ejemplo, a la caja, en el caso de la caja completamente soldada y hermética a los gases, ni los artículos a recubrir ni la mezcla del tratamiento usada resultan oxidados; sin embargo, en cajas selladas un considerable porcentaje de los artículos se oxida, particularmente los situados cerca de las paredes y en la superficie y la pérdida de metal recubridor en las capas superiores de la mezcla del tratamiento, debido a la oxidación, es muy considerable. Esto se debe a la entrada periódica de gases del horno, como queda indicado por la pérdida de presión negativa, estando motivada la oxidación por el oxígeno sobrante.

10.- Si se dejan enfriar tales cajas selladas sin pasar a ellas un gas inerte, tanto la proporción de artículos decolorados y defectuosos como el grado de oxidación del metal recubridor es mucho mayor.

15.- Otra desventaja de la limitada potencia oclusora del sello consiste en que los gases del horno que entran en la caja contienen diversos compuestos de carbono, azufre y otros (de acuerdo con el tipo de combustible empleado), y en que estos compuestos son absorbidos por el contenido de la caja, contaminan la mezcla del tratamiento e inhiben las reacciones.

20.- Se ha comprobado que estas desventajas pueden superarse por el proceso de esta invención, de acuerdo con la cual se lleva a cabo un proceso del tipo mencionado mientras se deja que un gas inerte entre en el recipiente por lo menos durante el enfriamiento de éste.

25.- Esto puede efectuarse usando un recipiente conectado por medio de un tubo a uno o más manómetros y a un surtidor de uno o más gases inertes, por medio del cual el vacío parcial producido durante el

30.-

248509



- proceso se mantiene dentro del poder ocluidor del medio sellador usado y mediante el cual el vacío que se produce en el recipiente durante el enfriamiento puede ser compensado. Para ambos fines puede emplearse el mismo gas, por ejemplo nitrógeno o argón, o el vapor de un haluro amónico, iodo, o de un compuesto orgánico de iodo o cloro, tal como
- 5.- iodoformo o cloroformo, o un gas durante el período de aplicación del horno, por ejemplo un vapor de haluro amónico que se desocie en nitrógeno, hidrógeno y un halógeno o haluro, y otro gas durante el período de enfriamiento.
- 10.- Otra ventaja de tal sistema consiste en que cualquier cambio respecto al tipo normal de variaciones de presión facilita una oportuna advertencia de un defecto, por ejemplo si la presión no sube en la forma acostumbrada al comienzo del ciclo del tratamiento ello indicará que la caja tiene un escape, es decir que se está empleando una caja
- 15.- agrietada, pudiendo retirarse la caja del horno antes de que se produzca algún perjuicio al contenido. Además, si la presión fuese anormal en una fase ulterior del ciclo de tratamiento, por ejemplo si no se produce ningún vacío parcial, ello indicará que la pared de la caja se ha perforado en el curso del proceso, pudiendo adoptarse medidas
- 20.- inmediatas para interrumpirlo, y mediante la creación de una pequeña presión positiva durante el enfriamiento con ayuda de nitrógeno por ejemplo, el contenido de la caja podría salvarse y evitarse igualmente un tiempo valioso de aplicación del horno. Esto tiene igual validez para el caso de una caja completamente soldada y hermética a los gases y para un
- 25.- montaje de caja que incorpore un medio sellador.
- El gas inerte puede ser, igualmente, suministrado al recipiente durante el período de enfriamiento cargando al recipiente a enfriar en una vasija o receptáculo en el que pueda mantenerse una atmósfera de un gas inerte durante todo el período de refrigeración. Esta
- 30.- vasija o receptáculo puede ser una campana que se coloque encima del



246308

recipiente o una cubierta con una puerta hermética a los gases, en la que pueda ser introducido un gas inerte, como nitrógeno, amoníaco o argón.

5.- También se ha comprobado la posibilidad de perfeccionar un proceso del tipo mencionado variando la presión dentro del recipiente hasta el valor atmosférico o incluso a un valor superatmosférico.

10.- Aunque es preferible usar cromo o una aleación de cromo como metal recubridor, pueden emplearse también otros metales recubridores, por ejemplo aluminio, vanadio, tungsteno, molibdeno, níquel, titanio, zirconio, estaño, cinc, plomo, antimonio, bismuto, cobalto, manganeso, berilio y silicio, y aleaciones de los mismos.

El metal a recubrir es preferiblemente un metal ferroso, tal como hierro o acero, pero también pueden recubrirse otros metales, como el níquel y el cobre y aleaciones de los mismos.

15.- Los siguientes ejemplos ilustran el invento:

El ejemplo 1 se ofrece a efectos comparativos solamente y está destinado a mostrar los cambios de presión que tienen lugar durante el proceso.

EJEMPLO 1

20.- En una mezcla consistente en 2 partes por peso de ferrocromo y 1 parte por peso de caolín, a la que se añadió 0,1% de su peso de iodo en forma de yoduro amónico en una caja de acero de 60 cm. de longitud, 30 cm. de anchura y 30 cm. de fondo, aproximadamente, se introdujeron láminas planas, láminas perforadas, círculos, tornillos y tuercas de acero dulce. Se soldó una tapadera en la parte superior de la caja después de empacar ésta. El ferrocromo contenía aproximadamente un 65% de cromo, 0,1% de carbono y 4% de silicio, siendo el resto hierro.

25.- La conexión entre la atmósfera de la caja y dos manómetros situados fuera del horno se estableció por medio de un tubo de acero que pasaba a través del frente de la caja y terminaba justamente por

30.-



243509

- 5.- debajo de la tapadera. Antes de cargar en el horno caliente el montaje total, se probó su hermeticidad a los gases bajo presión. De los dos manómetros, uno fué calibrado en kgs. por centímetro cuadrado para leer las presiones mayores que son de esperar aparezcan al comienzo del proceso; el otro se calibró en centímetros de agua, capaz de indicar presiones tanto superiores como inferiores a la atmosférica. Mediante una adecuada disposición de válvulas era posible poner en funcionamiento cualquiera de los manómetros, uno solamente, así como aliviar a la caja de una presión excesiva, si se producía.
- 10.- La caja se cargó en un horno calentado a 600°C. y puesto seguidamente a una temperatura de elaboración de 980°C. El tubo antes mencionado se adaptó a una ranura situada bajo la puerta del horno, quedando los instrumentos a unos dos pies de separación de dicha puerta y protegidos contra el calor.
- 15.- La presión ascendió a 0,49 kgs. por centímetro cuadrado en 15 minutos. Se tomaron muestras del gas con el resultado de un descenso de la presión a 0,42 kgs. por centímetro cuadrado. Esta presión se mantuvo firme durante 90 minutos, en cuyo tiempo la temperatura del horno había ascendido a 900°C. En este momento la presión empezó a descender
- 20.- y 15 minutos después, es decir 2 horas después de la operación total, el dial del manómetro marcaba cero (es decir a la presión atmosférica), mientras que la temperatura del horno había subido a 925°C. A partir de entonces, la presión del interior de la caja descendió rápidamente por debajo del valor atmosférico y al cabo de 40 minutos el dial del indicador de agua mostraba un valor de menos 34,5 cm., teniendo la caja una
- 25.- temperatura de 980°C., determinada por un pirómetro óptico. La presión continuó descendiendo, es decir el vacío parcial continuó aumentando, al principio con igual rapidez y posteriormente con mayor lentitud, hasta que 2 horas más tarde el indicador señalaba menos 44,5 cm., mientras que la temperatura permanecía a 980°C. El manómetro se mantuvo fir
- 30.-



243509

me en este valor durante el resto de la operación, es decir otras 4 horas.

5.- Después de abrir la caja, que aparecía intensamente deformada, se observó que tanto la mezola como los artículos tratados se hallaban exentos de oxidación. El contenido de cromo de la mezola tomada de la parte superior de la caja era sustancialmente igual (41,6%) al de una muestra tomada del centro (41,8%). Todos los artículos tratados presentaban un uniforme color gris plateado, siendo el espesor de la capa superficial de aleación de cromo, insoluble en ácido nítrico, 10.- de 0,0625 mm. en todas las muestras tomadas de los distintos puntos de la caja.

EJEMPLO 2

15.- En una mezola consistente en 2 partes por peso del ferrocromo empleado en el ejemplo 1 y 1 parte por peso de caolín, a la que se añadió un 0,1% de su peso de iodo en forma de yoduro amónico, se empacaron láminas planas, láminas perforadas, círculos, tornillos y tuercas de acero dulce, en un montaje de caja consistente en una caja interior de 52,5 cm. de longitud, 25 cm. de anchura y 25 cm. de fondo, apoyada en una bandeja de 65 cm. de longitud, 35 cm. de anchura y 10 20.- cm. de fondo y cubierta por una tapa de 54,5 cm. de longitud, 24,5 cm. de anchura y 30 cm. de fondo. Se pasó un tubo igual al que se hace referencia en el ejemplo 1 a través del frente de la tapa, hasta el hueco situado entre ésta y la caja interior, conectándose a indicadores, como en el ejemplo 1. El sellado de la caja se efectuó por medio de un vidrio fusible. Se realizaron tres pruebas, en las que la única diferencia 25.- fué la temperatura del horno en el que se cargó la caja, cuyas temperaturas duraron la ambiente y las de 410°C. y 800°C.

30.- En las tres pruebas la presión positiva máxima observada fué la misma, de 34,5 cm. en el indicador de agua, consistiendo la diferencia solamente en el tiempo requerido para alcanzarla (tiempo má

240539



5.- ximo cuando se comenzó en un horno frío y tiempo mínimo cuando se comenzó en un horno caliente). La presión descendió a su valor atmosférico en cada caso aproximadamente en el mismo tiempo. Uteriormente tuvieron lugar otros descensos de presión hasta un valor mínimo casi idéntico de menos 35 a menos 34,5 cm. en el indicador de agua, casi en el mismo tiempo. En cada caso, una vez alcanzado el valor mínimo de menos 34,5 cm. en el indicador de agua, se produjo un continuo cambio de presión, ascendiendo ésta bruscamente al valor atmosférico (volviendo a cero el dial del indicador) y descendiendo seguidamente de nuevo al valor anterior, ciclo que se repitió aproximadamente cada 2 minutos. La siguiente

10.- tabla muestra la diferencia de tiempo e indentidad en los valores de las presiones:

TABLA"

15.-	Cuando la caja es cargada en un horno a	Tiempo invertido para alcanzar una presión de más 34,5 cm. en el indicador de agua, y temperatura del horno en ese momento.	Tiempo invertido en el descenso de la presión a su valor atmosférico, y temperatura del horno.	Tiempo invertido en el descenso de la presión a menos 35 a 34,5 cm. en el indicador de agua.
20.-	temperatura ambiente 410°C.	3 horas 5 minutos 910°C	1 hora 55 minutos 1010°C.	1 hora 25 minutos.
	800°C.	2 horas 20 minutos. 920°C.	2 horas 25 minutos. 980°C.	1 hora 25 minutos.
		1 hora 980°C.	1 hora 40 minutos 980°C.	1 hora 20 minutos.

25.- Después de abrir la caja en cada caso, se observó que la mezola tomada de la parte superior de la caja hasta una profundidad aproximada de un pie desde la superficie, era más pobre en cromo que la muestra tomada del centro de la caja. La pérdida de cromo por causa distinta a su difusión en los artículos tratados, se debió esencialmente a la conversión del cromo metálico en óxido de cromo por el oxígeno que penetró en la caja durante la aplicación del horno y después,

30.-



248503

constituyendo cualquier descenso en el contenido de cromo soluble en ácido una medida de la oxidación experimentada por la mezcla. Las muestras fueron analizadas para conocer su contenido de cromo (cromo soluble en ácido sulfúrico), observándose en un caso que las raspaduras tomadas de la superficie de la mezcla contenida en la caja contenían un 8,75% de cromo, la capa superior hasta una profundidad de 2,5 cm. un 37,60% y la mezcla del centro de la caja un 41.24%. En otras palabras, en la superficie se produjo una pérdida del 80% de cromo, y hasta una profundidad de 2,5 cm. la pérdida fué de casi el 10%, en comparación con el centro de la caja. En las otras dos pruebas se obtuvieron resultados similares.

Respecto a los artículos tratados, se observó que, en general, los situados junto a las paredes de la caja y en la parte superior de ésta, presentaban con frecuencia en su superficie una difusión solamente parcial de cromo, mostrando en los ensayos áreas limpias. Estas zonas limpias fueron la consecuencia de la entrada de gases del horno en la caja. Además, en las mismas posiciones, los artículos mostraban con frecuencia una considerable decoloración debida a la oxidación. En cualquier caso, han de considerarse como desechos y el porcentaje de tales desechos fué del orden del 10 al 20%. El espesor de la capa superficial de aleación de cromo insoluble en ácido nítrico era de 0,05 mm. generalmente, a excepción, naturalmente, de las partes defectuosas o cercanas a ellas durante el tratamiento; en éstas últimas el espesor del recubrimiento variaba, llegando a ser hasta de 0,025 mm. solamente.

Cuando se repitieron las pruebas, pero con la admisión de nitrógeno en la caja durante el tratamiento y con la refrigeración en una atmósfera de nitrógeno, se obtuvieron resultados similares a los del ejemplo 1.

Hecha la descripción precedente hemos de añadir que los



248509

detalles de realización de la idea expuesta pueden variar, sin que por ello cambie la esencia de la invención que es la que se desprende de los párrafos anteriores, y la que se reivindica en la siguiente

N O T A

5.- En resumen: la Patente de Introducción cuyo registro se solicita recaerá sobre las reivindicaciones siguientes:

18.- 1. Proceso de recubrimiento de un metal con otro metal mediante difusión, caracterizado porque éste se lleva a cabo en un recipiente cerrado en el que el metal a recubrir, un metal ferroso por ejemplo, es calentado en presencia de un haluro del metal recubridor, por ejemplo cromo, enfriándose seguidamente el recipiente, cuyo proceso se lleva a cabo mientras se deja entrar un gas inerte en el recipiente, por lo menos durante el refrigerado de éste.

15.- 2. Proceso acorde con la reivindicación 1, en el que el recipiente es sellado por medio de una sustancia selladora y se conecta a uno o más manómetros y a una fuente de uno o más gases inertes por medio de los cuales el vacío parcial producido durante el proceso es mantenido dentro del poder ocluser del medio sellador y por medio de los cuales el vacío que se produce en el recipiente durante la refrigeración puede compensarse.

20.- 3. Proceso acorde con la reivindicación 1, caracterizado porque el gas inerte es suministrado al recipiente durante el período de refrigeración cargando al recipiente para su enfriamiento en una vasija o receptáculo en el que se mantiene la atmósfera de un gas inerte durante el período total de refrigeración.

25.- 4. Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Introducción cuyo registro se solicita: "PROCESO DE RECUBRIMIENTO DE UN METAL CON OTRO METAL MEDIANTE DIFUSION".

Todo tal y como queda descrito en la presente memoria que consta de 10 páginas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 8 de abril de 1959
ALFONSO UNGRIA