

P.- 21.922

Nº 55.827

Case G-456-20 U.S. Serial Nº95262

272010



13 EN

13 ENE 1962

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 15 de Noviembre de 1961, con el nº 272.010

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

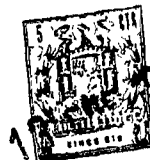
a nombre de GENERAL AMERICAN TRANSPORTATION CORPORATION, entidad norteamericana, establecida en 135 South La Salle Street, Chicago, Illinois, Estados Unidos de América, por:

" UN PROCEDIMIENTO DE CONVERTIR RECUBRIMIENTOS DE NIQUEL-FOSFORO "

Esta invención se refiere a un artículo que tiene sobre él un recubrimiento metálico protector y, particularmente, una aleación de estaño-níquel-fosforo, y a procedimientos para producir un tal recubrimiento protector y aleación.

5 Hasta ahora, se han provisto artículos con recubrimientos de fósforo-níquel sobre sus superficies exteriores, por depósito químico por medio de un baño de chapado del tipo de anión hipofosfito-estación níquel, y tales recubrimientos han sido particu-

272010



larmente ventajosos debido a que pueden ser aplicados a artículos que tengan una diversidad de composiciones, tamaños, formas y configuraciones. Aunque tales recubrimientos de níquel-fósforo proporcionan buena protección en una diversidad de empleos y un grado de protección por lo menos igual al del níquel depositado electrolíticamente, se han efectuado esfuerzos para mejorar sus propiedades protectoras, debido a la gran conveniencia de producir tales recubrimientos de níquel-fósforo sobre una amplia diversidad de elementos base que tienen substancialmente cualquier forma deseada. Por ejemplo, se han desarrollado varios tratamientos físicos del recubrimiento de níquel-fósforo, para mejorar sus propiedades protectoras, tales como el tratamiento por calor expuesto en la patente E. U. A. nº 2.908.419.

El nuevo artículo de fabricación de esta invención, posee un recubrimiento o aleación mejorada de fósforo-níquel-estaño. Primeramente se produce un recubrimiento de níquel-fósforo, ventajosamente por medio de depósito químico desde un baño de chapeado de tipo anión hipofosfito-cación níquel, y, seguidamente, se modifica por chapeado de estaño por difusión. El recubrimiento protector mejorado o aleación, es íntimamente unido a la superficie del artículo de fabricación, teniendo la película exterior del recubrimiento estaño difundido en ella.

El artículo de fabricación que tiene el recubrimiento protector mejorado de esta invención, muestra resistencia a la corrosión frente a soluciones básicas, soluciones neutras y soluciones ácidas, superior a la de los recubrimientos de níquel depositado electrolíticamente, recubrimientos de níquel-fósforo y co-depositos de estaño y níquel formados elec-



2010

13

trolíticamente.

Más en particular, la presente invención proporciona un artículo de fabricación que comprende una base que lleva un recubrimiento de fósforo-níquel íntimamente unido a ella, teniendo la película exterior de dicho recubrimiento estaño difundido en ella.

La presente invención proporciona además un tanque que posee un forro de aleación de fósforo-níquel, teniendo la superficie de dicho forro que está expuesta al contenido de dicho tanque, estaño difundido en ella.

Otra realización más específica de la invención, proporciona un recipiente hueco que comprende una pared definida por una o más planchas de acero fijamente unidas entre sí por sus bordes de reunión, una capa lisa, continua, sin soldadura, y sustancialmente homogénea de material sólido endurecida por el calor e íntimamente unida a las superficies interiores de dicha o dichas planchas, y dichas una o más juntas entre ellas y en relación de cobertura con ellas, comprendiendo el material de dicha capa un recubrimiento de fósforo-níquel depositado por medio de un baño de chapeado del tipo unión hipofosfito-cación níquel, comprendiendo la película exterior de dicho recubrimiento de níquel-fósforo un recubrimiento de estaño-níquel-fósforo en el cual está difundido el estaño en dicho recubrimiento de níquel-fósforo, constituyendo también dicho recubrimiento de estaño-níquel-fósforo un forro para dicho recipiente y estando también caracterizado por la resistencia al ataque corrosivo por los ácidos, bases y otros reactivos ordinarios, superior a la del níquel depositado electrolíticamente, y a la de dicho recubrimiento de níquel-fósforo.

También está dentro del propósito de esta invención, el



2010 13

proporcionar el procedimiento de convertir en una capa de estaño-níquel-fósforo, la película exterior de un recubrimiento de níquel-fósforo, llevado por una pieza de trabajo, que comprende simultáneamente el depósito de estaño metálico sobre la superficie exterior de dicho recubrimiento y la difusión del estaño en la película exterior de dicho recubrimiento.

10 En una realización preferida de esta invención, el procedimiento comprende calentar el recubrimiento de níquel-fósforo hasta una temperatura por encima del punto de fusión del estaño y por debajo del punto de fusión del recubrimiento de níquel-fósforo y, simultáneamente, reducir a estaño metálico un compuesto de estaño sobre la superficie exterior del recubrimiento calentado y difundir el estaño en la película exterior del recubrimiento.

15 Esta invención, en cuanto a su organización y al método de operación, juntamente con más objetos y ventajas de la misma, será mejor entendida con referencia a la siguiente memoria, considerada en relación con los dibujos que se acompañan, en los cuales:

20 La figura 1 es una vista en sección a través de un artículo típico que puede ser recubierto de acuerdo con la presente invención, estando ilustrado el artículo como que comprende un metal base tal como hierro o semejante;

25 la figura 2 es una vista en sección transversal similar a la figura 1, y que muestra un níquelado químico sobre la superficie superior del metal base;

la figura 3 es una vista similar a la figura 2 que muestra una parte pelicular exterior de estañado por difusión sobre el níquelado químico y que es del tipo y esta hecha de acuerdo con los principios de la presente invención;



2010 13

la figura 4 es una vista similar a la de la figura 3, pero a una escala grande, y que ilustra el recubrimiento obtenido por medio de una realización preferida de la presente invención, estando la porción pelicular exterior del recubrimiento separada en tres capas discontinuas;

la figura 5 es una vista parcialmente esquemática y parcialmente en sección transversal, de un aparato adecuado para realizar el procedimiento de la presente invención, para producir un artículo que tenga un recubrimiento protector de acuerdo con los principios de la presente invención;

la figura 6 es una grafica que muestra la relación entre el tiempo de depósito de recubrimientos por difusión de estaño sobre recubrimientos de fósforo-níquel y el espesor calculado de los recubrimientos por difusión de estaño, estando ilustrada esta relación para tres combinaciones separadas de las variables del procedimiento;

la figura 7 es un gráfico que muestra la relación entre el espesor calculado de los recubrimientos por difusión de estaño sobre recubrimientos de fósforo-níquel, y la relación de nitrógeno a hidrógeno en volumen en el gas reductor;

la figura 8 es una vista parcialmente en sección transversal y parcialmente esquemática, que ilustra la manera en que pueden ser aplicados los principios de la presente invención a un artículo hueco hecho de varias piezas separadas, para producir un recubrimiento protector de acuerdo con la presente invención;

la figura 9 es una vista en alzado lateral de un vagón cisterna de ferrocarril, provisto con un cuerpo de cisterna que lleva un forro y que es una realización de la presente invención;

272010



La figura 10 es una vista fragmentaria muy agrandada de una porción de una pared del cuerpo de cisterna del vagón, tomada en la dirección de las flechas a lo largo de la línea 10-10 de la figura 9; y

5 la figura 11 es una vista en sección fragmentaria muy aumentada de otra porción de la pared del cuerpo de cisterna del vagón, tomada en la dirección de las flechas a lo largo de la línea 11-11 de la figura 9.

10 En la figura 1 de los dibujos se muestra una representación esquemática de un artículo designado generalmente por el número 10, que puede estar hecho de un metal base tal como hierro o semejante. De acuerdo con la presente invención, se forma sobre él un recubrimiento protector de níquel-fósforo, y después de tratamiento por calor se produce el artículo 20 ilus-
15 trado en la figura 2, en el cual se muestra una capa de niquelado químico 22 que contiene, por ejemplo, aproximadamente 92% de níquel y 8% de fósforo en peso, sobre la superficie descubierta del metal base 10 y unido íntimamente a ella por medio de una capa de aleación intercara 21 que comprende esencialmente hierro y níquel y fósforo. De acuerdo con la presente invención,
20 la película exterior de la capa de niquelado químico 22 puede tener aplicado estaño sobre ella y difundido en ella para producir un nuevo artículo 30 de la figura 3 que tiene una capa de aleación 31 sobre su superficie exterior, siendo la capa de aleación 31 una aleación de estaño-níquel-fósforo que tiene
25 un contenido variable de estaño a su través, con el estaño más elevadamente concentrado junto a su superficie exterior y disminuyendo gradualmente en concentración hacia la capa 22. Por ejemplo, la capa de aleación 31 puede tener una composición
30 media de aproximadamente 45% de estaño, 51% de níquel y 4% de

272010



fósforo en peso, con lo cual proporciona el nuevo artículo 30 que tiene propiedades de resistencia a la corrosión superiores a las del artículo 20 ilustrado en la figura 2. Como se describirá más completamente a continuación, bajo ciertas condiciones de operación y de acuerdo con una realización preferida de la presente invención, la porción pelicular exterior chapada de estaño por difusión 31 de la figura 3, puede ser transformada de manera que contenga de hecho tres capas separadas y distintas las cuales están esquemáticamente representadas en la figura 4 en el artículo 40. Más específicamente, el artículo 40 comprende, por ejemplo, un metal base 10 sobre el cual está superpuesta la capa de aleación intermedia 21, la cual es aproximadamente de $5,6 \mu$ de espesor y comprende esencialmente hierro y níquel y fósforo. Sobre la capa de aleación 21 está la capa de aleación de niquelado químico que puede tener un espesor del orden de $55,6 \mu$ y tiene una composición típica de 92 % de níquel y 8 % de fósforo en peso. Dispuesta sobre la capa de aleación 21 está la capa 31 que de hecho incluye tres capas separadas, a saber, una capa exterior 41 de aproximadamente $6,8 \mu$ de espesor de aleación de elevado contenido en estaño, una capa intermedia 42 aproximadamente de $5,8 \mu$ de espesor y que comprende la aleación de niquelado químico de níquel-fósforo distribuida en el estaño, y una capa inferior 43 aproximadamente de $7,6 \mu$ de espesor y que comprende estaño distribuido en la aleación de niquelado de níquel-fósforo, correspondiendo las tres capas 41, 42 y 43 a tres diferentes fases del sistema estaño-níquel-fósforo.

Se ha encontrado ahora que las capas protectoras del artículo 30 en la figura 3 y los objetos y ventajas expuestos anteriormente, pueden ser obtenidos produciendo primeramente



70010

13

un recubrimiento de níquel-fósforo chapado por níquelado químico sobre la superficie del material base 10 por depósito químico desde un baño de chapado del tipo de catión de níquel y anión de hipofosfito y, a continuación, convirtiendo en una aleación de estaño-níquel-fósforo la película exterior del recubrimiento por depósito simultáneo de estaño metálico sobre la superficie exterior del recubrimiento y por difusión y aleación del estaño dentro de la película exterior del recubrimiento. El estaño es depositado preferiblemente sobre la aleación de níquel-fósforo calentando el recubrimiento hasta una temperatura por encima del punto de fusión del estaño y por debajo del punto de fusión del recubrimiento de níquel-fósforo, y reduciendo a estaño metálico un compuesto de estaño sobre la superficie exterior del recubrimiento calentado. Los compuestos de estaño útiles en la presente invención, son los halogenuros de estaño, siendo útiles para esta finalidad tanto los compuestos estannosos como los estánicos, y prefiriéndose el compuesto de cloruro estannoso. El compuesto de estaño es preferiblemente reducido por medio de un gas reductor que contiene hidrógeno y que puede ser producido mezclando nitrógeno e hidrógeno, por descomposición de amoníaco o por cracking térmico de gas natural. Se ha encontrado que se obtienen recubrimientos con aspecto mejorado cuando hay presente suficiente hidrógeno en el gas reductor, obteniéndose recubrimientos grises de estaño si la proporción de nitrógeno a hidrógeno en volumen está por encima de 3,5 y, obteniéndose depósitos más deseables de estaño semibrillantes si la proporción de nitrógeno a hidrógeno en volumen es inferior a 3,5, prefiriéndose una concentración de hidrógeno en el gas reductor en el margen de 25 % hasta aproximadamente 40 % en volumen. La reacción es efectuada



a una temperatura preferiblemente por encima del punto de fusión del estaño, es decir, 332° C, y por debajo del punto de fusión de la aleación de níquel-fósforo, es decir, 880° C, siendo el margen preferido de temperatura desde aproximadamente 400° C hasta aproximadamente 630° C, y siendo la temperatura de operación óptima de 630° C. En la realización del procedimiento, el compuesto de estaño es volatilizado y mezclado con el gas reductor y la mezcla resultante aplicada a la superficie calentada de níquel-fósforo, seleccionándose las diversas variables de la reacción de tal manera que la velocidad de depósito de estaño metálico sobre la superficie de níquel-fósforo, sea inferior a la velocidad de difusión del estaño metálico dentro del recubrimiento de níquel-fósforo. También se ha encontrado que es conveniente tener un recubrimiento sustancial de níquel-fósforo para proporcionar buena protección contra la corrosión y, preferiblemente, el recubrimiento debería ser por lo menos aproximadamente de 50 μ de espesor y puede ser aún más grueso para que proporcione resistencia óptima a la corrosión al recubrimiento de aleación de estaño-níquel-fósforo formado.

La capa de níquel-fósforo 22 puede ser obtenida en cualquiera de los bien conocidos baños de chapeado de catión níquel y anión hipofosfito. El baño de chapeado químico preferido desde el punto de vista de una operación continua, comprende una solución acuosa de una sal de níquel, un hipofosfito, un agente complejante seleccionado del grupo consistente en ácido láctico y sus sales, y un aditivo activador seleccionado del grupo consistente en ácido propiónico y sus sales. En este baño de chapeado, la concentración absoluta de iones hipofosfito, está dentro del margen de 0,15 hasta 1,20 moles por litro, la pro-



272010 13

porción entre las concentraciones de iones níquel e iones hipofosfito está dentro del margen de 0,25 hasta 1,60, la concentración absoluta de iones lácticos está dentro del margen de 0,25 hasta 0,60 moles por litro, la concentración absoluta de iones propiónicos está dentro del margen de 0,025 hasta 0,060 moles por litro, y el pH está dentro del margen aproximado de 4,0 hasta 4,6.

En el chapeado químico de la superficie superior descubierta del metal base 10, el baño de chapeado es hecho circular continuamente a través de la superficie descubierta y a todo lo largo del sistema de chapeado continuo asociado, no mostrado, con regeneración del baño de chapeado a medida que transcurre el tiempo, con el fin de mantener sustancialmente su composición expuesta, según se describe en la patente E. U. A. nº 2.717.218.

En este método, la temperatura del baño de chapeado en contacto con el metal base 10, es mantenida próxima a su punto de ebullición, a aproximadamente 99° C, de manera que se obtenga una velocidad de chapeado elevada en la producción del recubrimiento 22; y la operación de chapeado es continuada a lo largo de un intervalo de tiempo apropiado para obtener el espesor deseado del recubrimiento 22, siendo la velocidad de chapeado del baño de chapeado mencionado aproximadamente de 25,4 μ por hora. Normalmente, el espesor del recubrimiento 22 es por lo menos aproximadamente 12,5 μ y usualmente está en el margen aproximado de 25 hasta 125 μ , recomendándose un espesor desde aproximadamente 38,0 hasta 50 μ para empleo general.

El recubrimiento 22, cuando se deposita químicamente, está en la forma de una capa íntimamente unida a la superficie del metal base 10 y comprende un material sólido amorfo consistente esencialmente en una solución subenfriada metaestable de fósforo



en níquel, e incluyendo aproximadamente desde 80 hasta 94 %
de níquel, y desde 6 hasta 2 % de fósforo en peso, caracteri-
zándose el recubrimiento 22 por su adherencia, resistencia al
desgaste y resistencia al ataque corrosivo de los ácidos, ba-
5 ses y otros reactivos ordinarios, comparables a las del níquel
depositado electrolíticamente. Según esté depositado química-
mente, el recubrimiento 22 posee una dureza correspondiente
a un Número de dureza Vickers (N. D. V.) de aproximadamente
525. La composición variable del recubrimiento 22 con respec-
10 to a la inclusión de níquel y fósforo, depende del pH y, en
una extensión limitada, de la concentración de hipofosfito en
el baño de chapeado y también de la concentración de fosfito
en el baño de chapeado, entendiéndose que a medida que las
reacciones de chapeado ocurren en las superficies catalíticas
15 del metal base 10, los iones hipofosfito son oxidados a anio-
nes fosfito cuando los cationes níquel son correspondientemen-
te reducidos a níquel metálico y depositados sobre la superfi-
cie catalítica del metal que comprende la pieza de trabajo 10.
Con ciertos tipos de baños de níquelado químico y utilizando
20 ciertos sistemas de depósito, es posible obtener un recubrimien-
to 22 que teng. contenido en níquel y fósforo fuera de los
márgenes especificados anteriormente y, más particularmente,
es posible obtener recubrimientos que incluyan desde aproxima-
damente 8. % hasta 97 % de níquel, y desde aproximadamente 3 %
25 hasta 15 % de fósforo en peso.

Como se ha indicado anteriormente, el depósito químico
del recubrimiento 22 sobre la pieza de trabajo 10, supone las
reacciones de chapeado catalítico mencionadas, por lo cual la
pieza de trabajo 10 debe estar hecha de material catalítico o
30 tiene que tener núcleos de crecimiento de material catalítico

272010

13



en ella. Aunque existe un gran número de materiales catalíti-
cos sobre los cuales pueda tener lugar el depósito químico, los
materiales catalíticos ordinarios comprenden usualmente hierro
y sus aleaciones, cobre y sus aleaciones y aluminio y sus alea-
ciones. Por ejemplo, el material de la pieza de trabajo podría
ser: hierro, acero al carbono, acero al cromo, acero al cobalto,
acero al silicio, acero al manganeso, acero al níquel, acero
al molibdeno, acero al níquel-cobalto, acero al cromoníquel,
acero al cromo-manganeso, acero al manganeso-molibdeno, acero
al cromo-cobre-níquel, cobre, latón, bronce, bronce de silicio,
10 bronce fósforoso, bronce de berilio, cobre-cadmio, cobre-cromo,
cobre-níquel, aluminio, latón de aluminio y bronce de aluminio.
Si la pieza de trabajo 10 no está formada de uno de los materia-
les anteriores, puede ser conveniente añadir a su superficie
descubierta núcleos de crecimiento de metal catalítico, tal co-
mo por medio del procedimiento de las patentes E. U. A. números
2.690.401 y 2.690.402. Por otra parte, si la pieza de trabajo
10 está hecha de ciertos metales tales como magnesio o titanio,
debe ser tratada de una manera particular para obtener un re-
cubrimiento satisfactorio sobre ella, como por ejemplo por el
20 método de la patente E. U. A. número 2.928.757, en el caso del
titanio, circonio o hafnio.

De acuerdo con la presente invención, la pieza de traba-
jo 10 con el recubrimiento protector 22 de níquel-fósforo sobre
25 ella, puede ser tratada para aumentar la resistencia a la corro-
sión del recubrimiento 22, por formación de un recubrimiento de
estaño por difusión 31 sobre su parte de película exterior. El
procedimiento de recubrir con estaño por difusión, puede ser
convenientemente realizado en el aparato 500 ilustrado en la fi-
30 gura 5 de los dibujos. En el sistema 500 puede emplearse gas

272010

13



amoniacco como una fuente de hidrogeno que sirve como agente reductor y puede emplearse un halogenuro de estaño como fuente de estaño. El gas amoniaco es suministrado desde una conducción 501 a un medidor de flujo 502 desde el cual la corriente medida de gas amoniaco fluye a través de una conducción 503, hasta una entrada de un tubo de cerámica 504 dispuesto dentro de un horno 505 y que contiene dentro una masa 506 de lana de acero; la lana de acero cuando se calienta hasta aproximadamente 950° C, cataliza el cracking del gas amoniaco para producir nitrogeno libre e hidrogeno libre. La mezcla de nitrogeno e hidrogeno, juntamente con cualquier otro amoniaco sin craquear, es suministrada por medio de una conducción 507 hasta una primera válvula accionable a mano 508 y una segunda válvula accionable a mano 509. El otro lado de la válvula 508 está conectado con una conducción 509, la cual está conectada a un recipiente o cámara 510 para el halogenuro de estaño, a través de una conexión de entrada 511. Con el fin de calentar el halogenuro de estaño dentro del recipiente 510 hasta la temperatura de vaporización necesaria, un calentador adecuado 512, que puede ser eléctricamente accionado, rodea el recipiente 510. Está prevista una conexión de salida 513 para el recipiente 510 y está adaptada para recibir a su través la corriente de gas reductor que entra por la entrada 523, bariendo la corriente de gas reductor a través de la superficie del halogenuro de estaño en el recipiente 510 para arrastrar y mezclar allí las cantidades del halogenuro de estaño vaporizado. La conexión de salida 513 es un tubo de una conexión en Y, siendo el otro tubo de la conexión en Y un tubo alargado 514 que se extiende a través de un cambiador de calor 520 y en el centro substancialmente de una cámara de reacción 531. El cambiador de calor 520 es del tipo de contracorriente e incluye una envol-

272010

13 EN



5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
85
90
95
100
105
110
115
120
125
130
135
140
145
150
155
160
165
170
175
180
185
190
195
200
205
210
215
220
225
230
235
240
245
250
255
260
265
270
275
280
285
290
295
300
305
310
315
320
325
330
335
340
345
350
355
360
365
370
375
380
385
390
395
400
405
410
415
420
425
430
435
440
445
450
455
460
465
470
475
480
485
490
495
500
505
510
515
520
525
530
535
540
545
550
555
560
565
570
575
580
585
590
595
600
605
610
615
620
625
630
635
640
645
650
655
660
665
670
675
680
685
690
695
700
705
710
715
720
725
730
735
740
745
750
755
760
765
770
775
780
785
790
795
800
805
810
815
820
825
830
835
840
845
850
855
860
865
870
875
880
885
890
895
900
905
910
915
920
925
930
935
940
945
950
955
960
965
970
975
980
985
990
995

vente cilíndrica 531 que rodea una parte substancial del tubo 514, una entrada de gas 523 dispuesta dentro del recipiente 531 y una salida 524 en el otro extremo de la envolvente 521. Los gases de salida procedentes de la cámara de reacción 531, pueden fluir a través de la conexión de entrada 523, a través del espacio 522 entre el tubo 514 y la envolvente 521, y salir a través de la salida 524, cediendo allí los gases salientes una parte substancial del calor sensible a los gases de reacción entrantes, para ayudar a elevar la temperatura de los gases de reacción hasta la que existe dentro de la cámara de reacción 531. La cámara de reacción 531 está dispuesta dentro de un horno 530 capaz de mantener la cámara de reacción 531 y su contenido a la deseada temperatura de reacción, y puede ser, por ejemplo, un horno de "Waltz" que es un horno eléctrico automático del tipo de resistencia. Se han previsto allí medios para suspender una o más de las piezas de trabajo 20 y también se ha previsto un alojamiento de termopar 534, para que reciba un termopar 535 conectado al regulador del horno 530.

EJEMPLO 1

Utilizando el sistema 500 de la figura 5, los recubrimientos de níquel-fósforo fueron convertidos en recubrimientos de estaño-níquel-fósforo sobre probetas de acero dulce de forma rectangular que tenían aproximadamente 20 cm² de área superficial. Primeramente, se aplicó un recubrimiento de níquel-fósforo a las probetas de acero, utilizando el método descrito anteriormente y expuesto con mayor detalle en la patente E.U.A. número 2.822.294, para proporcionar sobre ellas un recubrimiento de níquel-fósforo con un espesor de aproximadamente 50 mi-

13



5 cras. Se colocó en el recipiente 110 una cantidad de cloruro estannoso anhidro y se puso en funcionamiento el calentador 512. La válvula 508 fué cerrada y se abrió una válvula de derivación 519, uniendo la válvula 519 la conducción 507 al tubo de gas de reacción 514, a través de la conducción 516 y del

10 tercer tubo 515 de la conexión en Y. El horno 515 es puesto en funcionamiento, a continuación, y calentado hasta aproximadamente 930°C, después de lo cual se introduce gas amoníaco dentro del tubo 504, donde es sometido a craqueado aproximadamente

15 el 99% del gas amoníaco, para formar una mezcla de hidrógeno y amoníaco conteniendo aproximadamente 75% de hidrógeno en volumen. Los gases se suministran a través de la conducción 507 a la válvula 519 y a la conducción 516 hasta la entrada 515 y el conducto 514, dentro de la cámara de reacción 531,

20 con el fin de purgar el aire de la cámara de reacción 531 mientras se está calentando el horno 530. Después de aproximadamente 30 minutos de purgado por medio del gas reductor, todos los hornos están en la temperatura de funcionamiento, funcionando el horno 505 a aproximadamente 530°C, y el horno 512 a aproximadamente 480°C y el horno 530 a aproximadamente 630°C. Seguidamente, se abre la válvula 508 y se cierra la válvula

25 519, con lo cual el gas reductor es conducido ahora por medio de la conducción 509 hasta la conexión de entrada 511 de la cámara 110, mezclándose así el gas reductor con los vapores de cloruro estannoso dentro de la cámara 510 y siendo conducida la mezcla a través del conducto de salida 510 y del tubo 514 hasta el interior de la cámara de reacción 513. La mezcla de cloruro estannoso y del gas reductor incide sobre la superficie de la pieza de trabajo 20, con lo cual se reduce una

30 parte del cloruro estannoso a estano metálico, estando el es-

2010

13



taño metálico muy por encima de su punto de fusión de 302° C. El estaño fundido se alea con, y se difunde en el recubrimiento de níquel-fósforo 22 sobre la pieza de trabajo 20. A continuación, los gases de reacción pasan por la conexión de entrada 525 al cambiador de calor 520, entrando allí a través del paso 523 y saliendo a través de la salida 524, sirviendo los gases de salida para calentar los gases de reacción entrantes para conservar la energía dentro del sistema. Preferiblemente, se mantiene la salida 524 bajo una presión igual a aproximadamente 5 cm. de agua, de manera que la presión dentro de la cámara de reacción 531 sea ligeramente superior a la presión atmosférica. La reacción continua durante un período de tiempo adecuado y, en un ejemplo típico, la reacción tiene lugar durante 2 horas. La pieza de trabajo 20 fué separada entonces y se encontró que había ganado 0,0721 gramos de peso y se encontró que el chapeado de estaño por difusión resultante, tenía un espesor de 4,9 micras. El recubrimiento de estaño por difusión 31 era semibrillante y de color gris, estaba uniformemente aplicado y cubría por completo la pieza de trabajo 20.

Se encontró que cuando el recubrimiento 31 se aplicaba a un recubrimiento de níquel-fósforo 22 conteniendo el 92 % de níquel y el 8 % de fósforo en peso, la composición de la capa 31 estaba dentro de los siguientes márgenes: desde aproximadamente 40 % hasta aproximadamente 50 % de estaño, desde aproximadamente 46 % hasta aproximadamente 56 % de níquel, y desde aproximadamente 4 % hasta aproximadamente 5 % de fósforo en peso. Sin embargo, la composición del recubrimiento 22 puede variar sustancialmente como se ha indicado anteriormente, y puede contener desde aproximadamente 85 % hasta aproximadamen-

272010



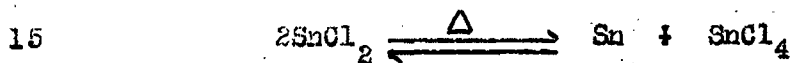
te 97 % de níquel, y desde aproximadamente 3 % hasta aproximadamente 15 % de fósforo en peso, y, de acuerdo con esto, la capa 31 puede tener una composición que varíe sustancialmente, y puede contener desde aproximadamente 1 % hasta aproximadamente 20 % de estaño, y desde aproximadamente 46 % hasta aproximadamente 95 % de níquel, y desde aproximadamente 3 % hasta aproximadamente 12 % de fósforo en peso.

Se ha encontrado que existen varias reacciones rivales, que pueden tener lugar dentro de la cámara de reacción 531 como sigue:

1. Reducción catalítica (cuando hay hidrógeno presente).



2. Autorreducción-oxidación.



3. Sustitución de níquel con estaño.



Cuando hay hidrógeno presente, predomina la reacción número 1 y no hay sustancialmente estaño depositado por medio de los mecanismos de las reacciones número 2 y número 3. En ausencia de hidrógeno, tiende a dominar la reacción número 2, procediendo el depósito por el procedimiento de autorreducción-oxidación. En ningún caso la reacción número 3 tiene una importancia sustancial. Ninguna de las reacciones posee ninguna conversión sustancial en el equilibrio, pero se obtienen velocidades de depósito razonables bajo condiciones de no equilibrio, cuando los reactivos están previstos en exceso y los productos de reacción son continuamente separados. Se ha encontrado también que el recubrimiento de níquel-fósforo 22 constituía

272010



un catalizador para la reducción del estaño de acuerdo con la reacción número 1 anterior, y que es un catalizador sustancialmente mejor que otros metales que contienen estaño.

El recubrimiento de estaño por difusión 31 es sustancialmente superior al recubrimiento de níquel-fósforo 22 en lo que se refiere a la resistencia a la corrosión por parte de los compuestos químicos comunes, y se expone en la Tabla 1 una comparación de la resistencia a la corrosión de la pieza de trabajo 30 frente a la resistencia a la corrosión de la pieza de trabajo 20, teniendo la pieza de trabajo 30 como película exterior, sobre ella, una aleación de estaño-níquel-fósforo y teniendo la pieza de trabajo 20 como película exterior sobre ella un recubrimiento de níquel-fósforo tal como quedó en el chapado, proporcionando las cifras las velocidades de corrosión en micras por año.

TABLA 1

Velocidad de corrosión, micras por año

<u>Productos</u>	<u>Recubrimiento de níquel-fósforo.</u>	<u>Recubrimiento de estaño-níquel-fósforo</u>
20 Nitrato amónico amoniacal, 30 % de amoniaco y 40 % de nitrato amónico, en peso	55,8	4,6
Hidróxido amónico, 28-30 % de amoniaco, en peso.	24,9	0,5
Nitrato amónico 30%, en peso.	209,3	3,03
Acido cítrico, 5 % en peso.	67,6	15,5
25 Jerez seco	23,9	0
Sulfato férrico, 1% en peso.	655,3	13,2
Acido láctico, 50 % en peso.	23,6	4,5
Acido Láctico, 80 % en peso.	9,4	0,15
30 Vino de Sauterne	34,5	24,9
Acido sulfúrico, 10 % en volumen	411,5	87,6



Los anteriores velocidades de corrosión fueron obtenidas por el procedimiento de ensayo que incluye la admisión de las probetas de ensayo en las diversas soluciones a 50°C, con inmersión completa y sin aireación. Todas las probetas de ensayo utilizadas tenían 10 cm² de área superficial y fueron sumergidas en 100 ml. de solución, bien suspendiendo la probeta de un gancho de vidrio o apoyándola sobre sus dos esquinas inferiores sobre el fondo de un tubo de ensayo. Los ensayos con líquidos muy volátiles fueron efectuados en tubos cerrados herméticamente; los ensayos con soluciones menos volátiles fueron efectuados con tubos cerrados con tapones de goma y equipados con tubos condensadores; y los ensayos con soluciones no volátiles fueron realizados en tubos de ensayo abiertos. Todas las soluciones diluidas fueron renovadas una vez por semana. La pérdida de peso y el aspecto de las soluciones fueron comprobados periódicamente y, por lo menos, una vez por semana. Si antes no se observaba un fallo, el ensayo se continuaba durante un tiempo total de 3 hasta 6 semanas. Cuando se observaba penetración a través del recubrimiento de níquel-fósforo o del recubrimiento de estaño-níquel-fósforo, el ensayo era interrumpido y se calculaba la velocidad de corrosión en micras por año, utilizando la pérdida de peso a partir del tiempo de terminación de cada ensayo; sin embargo, las probetas que fallaban antes del final de los ensayos, se calculó la velocidad de corrosión utilizando el tiempo desde la inspección antes del fallo. La densidad de la aleación de estaño-níquel-fósforo está comprendida entre la densidad del estaño y la densidad del recubrimiento de níquel-fósforo, el cual es más pesado que el estaño, pero para la finalidad de determinar las velocidades de corrosión, se utilizó la densidad del estaño en los cálculos,

20010



para obtener estimaciones moderadas de los velocidades de corrosión, es decir, las velocidades de corrosión obtenidas de esta muestra, son ligeramente superiores que si hubieran sido obtenidas utilizando la densidad real de la aleación de estaño-níquel-fósforo.

Los resultados de los ensayos de corrosión indicaron de manera constante que la aleación de estaño-níquel-fósforo tenía una resistencia a la corrosión superior a la del recubrimiento níquel-fósforo en las siguientes soluciones: nitrato amónico 20-30% de amoníaco en peso; nitrato amónico amoniacal, 20% de amoníaco y 40% de nitrato amónico en peso; nitrato amónico, 20% en peso; acetaldehído; formaldehído; anhídrido acético; ácido acético glacial; ácido acético, 1% en peso; ácido láctico, 20% y 80% en peso; ácido cítrico, 2% en peso; sulfato férrico, 1% en peso; ácido sulfúrico, 10% en volumen; ácido nítrico concentrado (70% de HNO_3 en peso) y 20% en volumen; jerez seco; y vino de Sauterne. La aleación de estaño-níquel-fósforo proporciona protección suficiente en soluciones amoniacales y débilmente básicas, para que pueda ser utilizada en aplicaciones industriales, donde la aleación de níquel-fósforo no ha sido utilizada, hasta ahora, debido a su velocidad de corrosión relativamente elevada. En general, el recubrimiento de estaño por difusión 31 muestra buena resistencia a la corrosión frente a soluciones básicas, soluciones neutras y soluciones ácidas, siendo su aleación de estaño-níquel-fósforo fácilmente soluble solo en agua regia.

La aleación de estaño-níquel-fósforo en el recubrimiento 31, difiere en otras propiedades físicas de la aleación de níquel-fósforo en el recubrimiento 22, y de los recubrimientos de estaño-níquel de chapeado electrolíticos, de una ma-

2010



nera tal que el estaño y el níquel son depositados simultáneamente para formar un recubrimiento único homogéneo. Por ejemplo, la aleación de estaño-níquel-fósforo del recubrimiento 31, es un sólido a temperaturas bastante superiores al punto de fusión del estaño. La aleación de estaño-níquel-fósforo en una probeta típica, tiene una dureza correspondiente a un punto dentro del margen de N.D.V. de 700 hasta 950; mientras que el recubrimiento de estaño-níquel depositado electrolíticamente, tiene una dureza correspondiente a aproximadamente 700 N. D.V.

Es esencial para obtener un recubrimiento por difusión de estaño 31 satisfactorio, que el estaño metálico sea depositado sobre la superficie del recubrimiento de níquel-fósforo a una velocidad inferior a la velocidad de difusión del estaño dentro del recubrimiento de níquel-fósforo. Si el estaño metálico es depositado de hecho a una velocidad superior a la velocidad de difusión del estaño dentro del recubrimiento de níquel-fósforo, el exceso de estaño cubrirá la superficie de una manera que evite la reducción catalítica posterior del estaño sobre ella, o formará bolas y rodará de la superficie, con lo cual separará el estaño metálico del contacto con el recubrimiento de níquel-fósforo. A este respecto, se indica de nuevo que, aunque el recubrimiento de níquel-fósforo es un buen catalizador para la reducción de cloruro estannoso por el hidrógeno, el estaño mismo no es un buen catalizador y la reacción no tendrá lugar sobre una superficie de estaño. De hecho, un procedimiento conveniente para tratar las diversas partes de la cámara de reacción 510, el cambiador de calor 520 y la cámara de reacción 531, con el fin de disminuir la pérdida de estaño por reducción falsa de éste, consiste en

272010



recubrir estas partes con la aleación de estaño-níquel-fósforo. Esto puede hacerse de manera conveniente, aplicando primero un recubrimiento de níquel-fósforo, como se indicó anteriormente, y a continuación, realizando allí la reacción de la presente invención, para formar sobre el recubrimiento de níquel-fósforo una aleación de estaño-níquel-fósforo.

La velocidad de depósito del estaño sobre la superficie del artículo que se está recubriendo, aumenta con un aumento de la temperatura dentro de la cámara de reacción 531. Con el fin de determinar la relación entre la temperatura de reacción y la cantidad de estaño depositada sobre la pieza de trabajo, se utilizaron piezas de trabajo que tenían 19,4 cm² de área superficial y se recubrieron en la cámara de reacción 531, utilizando gas de amoníaco craqueado como agente reductor, estando el amoníaco craqueado en un 99% y suministrándose a la velocidad de 1600 cm³ por minuto. La temperatura del cloruro estannoso fué mantenida a 480°C y el recubrimiento fué realizado a lo largo de un período de 3 horas. Al final de las 3 horas, las probetas fueron sacadas de la cámara de reacción 531 y pesadas para determinar su aumento de peso. Lo que sigue, es un resumen de los aumentos de peso determinados para una pluralidad de temperaturas de reacción, en los ejemplos 2 a 6;

<u>EJEMPLO No</u>	<u>Temperatura de reacción, °C</u>	<u>Aumento de peso miligramos.</u>
2	510° C.	43.4
3	525° C.	47.0
4	592° C.	60.0
5	610° C.	78.7
6	630° C.	86.4

272010



13 EN

La velocidad de difusión del estaño atómico dentro de la aleación de níquel-fósforo, aumenta también al aumentar la temperatura de la pieza de trabajo y, por esta razón adicional, la temperatura de operación preferida es la más alta temperatura de 630°C. Incluso se pueden obtener más elevadas velocidades de depósito de estaño atómico, a temperaturas por encima de aproximadamente 630°C, pero se ha encontrado que, en general, el metal base 10 no debe ser calentado por encima de esta temperatura, y que la velocidad de difusión no aumenta con la temperatura tan rápidamente como lo hace la velocidad de depósito del estaño, y, como resultado, el estaño metálico se depositaría a una velocidad más grande que aquella a la cual puede ser difundido éste en la aleación de níquel-fósforo y, de acuerdo con esto, el estaño adicional se perdería de la operación de recubrimiento, formando el exceso de estaño una bola y rodando desde todas las superficies inclinadas, y recubriendo e interrumpiendo la reacción en las superficies de las que no puede ocurrir el estaño en forma de bola.

La velocidad de depósito del estaño metálico es también una función de la presión parcial de hidrógeno en los gases que fluyen dentro de la cámara de reacción 531, y de la presión parcial del compuesto de estaño en aquellos gases, así como de la temperatura de reacción en la cámara de reacción 531. El efecto de la presión parcial de hidrógeno en el gas reductor, se ilustra mejor en la figura 7 de los dibujos, donde se resumen los resultados de un grupo de ejemplos de operaciones de recubrimiento efectuadas en el sistema 500 de la figura 5. Cada uno de los ejemplos representados en la figura 7, fué realizado a una temperatura de reacción de 630°C y la presión parcial del cloruro estannoso en los gases de reacción

272010



fué mantenida constante por calentamiento del cloruro estannoso hasta una temperatura de 480° C. Las reacciones de recubrimiento fueron efectuadas durante un periodo de tiempo de 2 horas, sobre probetas que tenían un área superficial de 80 cm². Se determinó el aumento de peso de las probetas, se calculó un espesor del recubrimiento de aleación de estaño-níquel-fósforo y se representó en el eje vertical de la figura 7. La presión parcial del gas hidrogeno en el gas reductor, se expresó como la relación en volumen de nitrogeno a hidrogeno, y se representó gráficamente sobre el eje horizontal en la figura 7. Con el fin de controlar exactamente la proporción de nitrogeno a hidrógeno en los gases de reacción, se utilizó una mezcla de gases de hidrogeno y nitrogeno, en lugar del gas de amoniaco craqueado. A este fin, el sistema 500 en la figura 5, está provisto de una conexión 541 a una fuente de hidrógeno (no mostrada), comunicando la conexión 541 con un medidor de flujo 542, el cual a su vez está unido a través de la conducción 543, a un horno 545, en el cual se calienta el gas hidrógeno. La salida del horno 545, está unida a través de la conducción 547, a dos válvulas de control accionables a mano 548 y 549, estando conectada la salida de la válvula de control 548 con la conducción 509, y estando conectada la salida de la válvula de control 549 a la conducción 516, con lo cual todo, o una porción del gas hidrógeno calentado, puede pasar a través de la cámara 510 para recoger los vapores de cloruro estannoso e incorporarlos a los gases de reacción.

Se ha previsto una conexión 551 y se ha adaptado para ser conectada a una fuente de gas nitrogeno (no mostrada), comunicando la conexión 551 con un medidor de flujo 552 que tiene su salida conectada a un horno 555, a través de la con-

272010



ducción 553. El horno 555 está adaptado para calentar el gas de nitrógeno entrante y la salida del horno 555 está conectada a una conducción 557, la cual a su vez conecta con dos válvulas de control accionables a mano 558 y 559, conectando la válvula de control 558 a la conducción 509 y la válvula de control 559 a la conducción 516. Cualquiera porción deseada de la corriente de gas nitrógeno calentado, puede ser pasada a través de la cámara 510 para barrer los vapores de cloruro estannoso y llevarlos a la cámara de reacción 531.

10 También fueron utilizadas tres velocidades de flujo de gas total, para obtener los datos representados gráficamente en la figura 7, siendo obtenidos los datos indicados por un círculo, utilizando un flujo de gas total de 60 cc. por minuto, siendo obtenidos los datos designados por un triángulo, utilizando un flujo de gas total de 100 cc. por minuto y siendo obtenidos los datos designados por un cuadrado por medio de un flujo de gas de 120 cc. por minuto. La siguiente tabla registra los espesores de recubrimiento de la aleación de estaño-níquel-fósforo, calculados para cada una de las tres velocidades de flujo de gas total, y para diversas proporciones de gas nitrógeno a gas hidrógeno en volumen:



272010

13

TABLA 2

	Proporción de nitro- geno a hidrogeno, en volumen	Espesor de recubrimiento de estaño-níquel- fósforo en micras.		
		60 cc/minuto	100 cc/minuto	150 cc/minuto
	0	7,11	- -	- -
5	1	5,54	5,72	5,84
	2	5,15	5,3	5,41
	3	- -	5,05	- -
	4	- -	4,37	4,88
	5	4,44	- -	- -
10	8	- -	- -	4,34
	11	4,19	- -	- -
	19	- -	4,06	- -

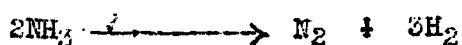
El depósito de mayor espesor de recubrimiento de la aleación
15 estaño-níquel-fósforo, se obtuvo cuando el gas reductor contenía
solamente hidrógeno (siendo la proporción de nitrógeno a hidro-
geno 0), obteniéndose un recubrimiento de 5,08 micras para un
flujo de gas de solamente 60 cc/minuto. Este recubrimiento era
de color gris y de brillo semibrillante, como lo fueron todos
20 los recubrimientos obtenidos con una proporción de nitrógeno a
hidrógeno en volumen, inferior a aproximadamente 3,5. Utilizan-
do proporciones de nitrógeno a hidrógeno en volumen mayores de
aproximadamente 3,5, los depósitos obtenidos fueron de brillo
opaco y de color gris y tuvieron un aspecto generalmente menos
25 deseable que los recubrimientos obtenidos con proporciones de
nitrógeno a hidrógeno inferiores a aproximadamente 3,5. Se ad-
vierte que el espesor de los recubrimientos no disminuyó sus-
tancialmente con la mayor dilución del gas hidrógeno después
de una proporción de aproximadamente 3 y, se cree, que la reac-
30 ción de oxidación-autorreducción, llega a ser una reacción im-

272010



portante, si no la predominante, que tiene lugar cuando la presión parcial del gas hidrogeno llega a ser tan pequeña. De acuerdo con esto, se prefiere que la presión parcial de hidrogeno en los gases de reacción, corresponda a una proporción en volumen de nitrógeno a hidrogeno, inferior a aproximadamente 0,8, y que el hidrógeno constituya aproximadamente el 20 % en volumen del gas reductor y hasta aproximadamente el 40 % en volumen, siendo la cantidad preferida de aproximadamente el 33 % en volumen del gas reductor.

Otros gases reductores pueden ser empleados en lugar de amoniaco craqueado, y mezclas de nitrógeno-hidrógeno indicadas anteriormente. Por ejemplo, puede emplearse amoniaco anhidro como gas reductor, sin previo craqueado del mismo, calentándose el gas amoniaco, mezclándose con el cloruro estannoso y aplicándose la mezcla a la superficie de la pieza de trabajo en la cámara de reacción 531. Cuando el gas choca con el recubrimiento de níquel-fósforo, parte del amoniaco es disociado produciendo hidrogeno, el cual reduce el vapor de cloruro estannoso a estaño metálico. El estaño depositado, se difunde entonces, dentro del recubrimiento de níquel-fósforo, constituyendo la aleación de níquel-estaño descrita anteriormente. El cloruro de hidrogeno que es producido como un resultado de la reacción, reacciona con el exceso de amoniaco presente, formando cloruro amónico el cual es eliminado de la zona de reacción por el barrido de los gases de reacción. La reacción total puede ser expresada como sigue:



Así, se necesitan teóricamente 2 2/3 moles de amoniaco, para depositar un mol de estaño. Lo que sigue es un ejemplo preferido



27201

que utiliza como gas reductor, amoníaco anhidro calentado.

EJEMPLO 7

La cámara de reacción 531 es calentada hasta una temperatura de 630° C, y purgada de aire por medio de gas de amoníaco durante media hora. El cloruro estannoso es calentado hasta una temperatura de 480° C. Son dispuestas dentro de la cámara de reacción 531, cuatro probetas de ensayo o trozos de metal que tenían una superficie de 20 cm² cada una. Después de purgar la cámara de reacción 531, se barrió el amoníaco a través del cloruro estannoso calentado, a una velocidad de 60 cc/minuto, y continuó la reacción durante 4 horas. Cada probeta experimentó un aumento de peso de 0,0963 gramos, correspondiendo a un espesor calculado del recubrimiento de estaño-níquel-fósforo, de 6,63 micras. El recubrimiento era de color gris y uniforme en toda la superficie de la probeta.

También puede ser utilizado gas natural craqueado, como gas reductor en la presente reacción. Lo que sigue es un ejemplo de esta reacción:

EJEMPLO 8

Se sometió gas natural a cracking térmico, utilizando una proporción de aire a gas de dos a uno, para producir un gas resultante que contenía aproximadamente 30% de hidrógeno en volumen. Los gases naturales craqueados fueron utilizados para recubrir una pieza de trabajo, efectuándose la reacción a una temperatura de 630°C con el cloruro estannoso mantenido a una temperatura de 555°C y utilizando un flujo de gas de 55cc/minuto durante cuatro horas. Una pieza de trabajo que tenía una superficie de 20 cm², tuvo un aumento de peso de 0,0788

272610

13 E



gramos, correspondiente a un espesor calculado de la aleación de estaño-níquel-fósforo de 5'5 micras. El recubrimiento resultante era de color gris y continuo en toda la superficie de la pieza de trabajo y era generalmente más brillante que los recubrimientos obtenidos utilizando amoníaco anhidro como gas reductor.

El cloruro estannoso utilizado como fuente de estaño en todos los ejemplos precedentes desde el 1 hasta el 8, tiene un punto de ebullición de 620°C y se prefiere mantener la temperatura del cloruro estannoso en la cámara 51C, bien por debajo de su punto de ebullición con el fin de obtener la concentración de hidrógeno deseada en la superficie de la pieza de trabajo donde la reacción de reducción del estaño debe ser realizada y, en general, se ha encontrado conveniente mantener la temperatura del cloruro estannoso en el margen de aproximadamente 480°C hasta aproximadamente 500°C, siendo la temperatura preferida de aproximadamente 480°C. Cuando se mantiene el cloruro estannoso a 480°C, hay presente una cantidad suficiente de vapor de cloruro estannoso en la superficie de reacción del níquel-fósforo, con velocidades de flujo manejables para el gas de reducción y la presión parcial de hidrogeno en el gas reductor o el hidrogeno formado por la asociación de amoníaco sobre las superficies de níquel-fósforo, es suficiente para reducir el cloruro estannoso a una velocidad de deposito de estaño metálico inferior a la velocidad de difusión del estaño dentro del recubrimiento de níquel-fósforo. De hecho, la cantidad de cloruro estannoso presente es más que suficiente para proporcionar un exceso en la superficie de reacción bajo las condiciones de la reacción expuestas en los ejemplos 1 a 8. El empleo de temperaturas más elevadas para el cloruro



estannoso da como resultado, simplemente el reciclo de más cloruro estannoso aún, suponiendo que el cloruro estannoso sea enfriado en la salida 524 y purificado para volverlo a emplear en la reacción.

5 Se cree que la reducción de compuestos de estaño por hidrógeno es de naturaleza catalítica, actuando los recubrimientos de níquel-fósforo como un buen catalizador y no siendo catalizada de manera apreciable la reacción de reducción del estaño por la aleación de estaño-níquel-fósforo. De acuerdo con esto, a medida que la reacción progresa disminuye la velocidad de depósito de estaño metálico, al ser cubierta la superficie disponible del recubrimiento de níquel-fósforo por la aleación de estaño-níquel-fósforo. En la figura 6 de los dibujos se muestran los resultados de tres series de experimentos que ilustran que la velocidad de depósito del estaño metálico disminuye con el tiempo, siendo la velocidad de depósito más rápida al principio del periodo de reacción y disminuyendo continuamente a medida que la reacción transcurre. En la curva 601 se representan gráficamente los resultados de una serie de ensayos en los que se empleó una mezcla gaseosa de nitrógeno-hidrógeno como gas reductor, siendo la proporción en volumen de nitrógeno a hidrógeno de 2 a 1. Las reacciones fueron efectuadas a 630° C, manteniéndose el cloruro estannoso a 480° C y siendo la corriente de gas reductor de 60 cc/minuto. De la curva 601 se deduce claramente que la velocidad de depósito es máxima durante la primera parte del periodo de reacción y, seguidamente, disminuye continuamente. Los ensayos mantenidos durante periodos de tiempo mayores de 10 horas, no muestran substancialmente más depósito de estaño atómico sobre las piezas de trabajo. Sobre la curva 602 están representados gráficamente los espesores calculados en micras de los re-

10

15

20

25

30

272010



cubrimientos de aleación estaño-níquel-fósforo obtenidos utilizando como gas reductor gas natural sometido a craqueado a una temperatura de reacción de 650° C, siendo mantenido el cloruro estannoso a una temperatura de 250° C y siendo la corriente de gas reductor de 25 cc/minuto. Otra vez es igual la velocidad de depósito del estado al principio de la reacción y disminuye continuamente. Sobre la curva 603 están representados gráficamente los resultados del empleo de monóxido de carbono como gas reductor, a una temperatura de reacción de 610° C, siendo mantenido el cloruro estannoso a 210° C y siendo la corriente de gas reductor de 25 cc/minuto. De nuevo es aquí la velocidad de reacción más elevada al principio de la reacción y disminuye constantemente con el tiempo.

En todos los casos, el recubrimiento de aleación de estaño-níquel-fósforo obtenido a una temperatura de reacción de 650° C durante el tiempo de reacción inferior a 4 horas, muestra sustancialmente una sola capa como se ilustra en la figura 3 de los dibujos, siendo ésta la capa 31 denominada "porción de película exterior de chapeado de estaño por difusión". En un ejemplo típico, esta capa de aleación tendrá una composición media de 45 % de estaño, 51 % de níquel y 4 % de fósforo en peso, entendiéndose que la cantidad de estaño puede ser mayor o menor dependiendo de las diversas condiciones de reacción. Después de haber efectuado la reacción de reducción de estaño durante 4 horas o más el recubrimiento 31 está constituido por tres capas separadas, ilustradas en la figura 4 de los dibujos y designadas por los números 41, 42 y 43. En este caso, la capa 41 más externa, consiste esencialmente en estaño con cantidades relativamente pequeñas de la aleación de níquel-fósforo distribuidas en ella. La segunda capa 42 comprende predominantemente

272010

13



estaño, en la cual está distribuida una pequeña cantidad de
aleación de níquelado químico de níquel-fósforo. La tercera
capa 40 comprende predominantemente la aleación de níquelado
químico de níquel-fósforo en la cual está distribuida una pe-
queña cantidad de estaño. Se cree que el recubrimiento unita-
rio original 31 de estaño por difusión en un recubrimiento de
níquel-fósforo, se aproxima al equilibrio después de haber si-
do calentado durante aproximadamente 4 horas y se separa en
las capas 41, 42 y 43, que representan las diversas combinacio-
nes de ingredientes posibles para un sistema que contiene estaño,
níquel y fósforo. A este respecto, se advierte que el estaño se
difunde definitivamente dentro del recubrimiento de níquel-fós-
foro por cuanto hay estaño presente, a profundidades de varias
veces el espesor del recubrimiento de estaño a esperar por cál-
culo a partir del aumento de peso. Por ejemplo, en ciertas pro-
betas en las que el aumento de peso indicó un espesor de la ca-
pa de estaño de 12,4 micras, había estaño presente en una capa
que tenía un espesor de 26,6 micras.

El recubrimiento protector de la figura 4, es decir, un
recubrimiento en el cual la reacción ha sido efectuada durante
un tiempo suficientemente largo para producir tres capas dis-
tintas que contienen estaño, muestra resistencia a la corrosión
sustancialmente mejor que la de los recubrimientos protectores
de estaño-níquel-fósforo que consisten en solamente una capa,
producidos en la reacción efectuada durante menos de 4 horas.
Aunque el tiempo de reacción más largo deposita más estaño, la
diferencia en las velocidades de corrosión indica una variación
en el carácter de la protección conseguida en exceso, de la es-
perada del estaño añadido depositado durante el tiempo de reac-
ción adicional, particularmente en vista del hecho de que la



13 ENE

cantidad de estaño depositado durante las últimas partes de las reacciones, es sustancialmente menor que las depositadas durante la parte inicial de la reacción. Se cree que la formación de una capa de estaño-níquel-fósforo en tres capas, ilustrada en la figura 4 de los dibujos, sirve además para cubrir cualesquiera pequeñas imperfecciones y mejorar así grandemente las características de protección contra la corrosión de la capa protectora 31. La Tabla 3 a continuación resume los resultados de los ensayos de corrosión efectuados sobre piezas de trabajo que tenían sobre ellas un recubrimiento de níquel-fósforo de 20,8 micras de espesor, al cual se aplicó estaño metálico por el procedimiento de la presente invención, siendo aplicado el estaño durante periodos de 2 horas, 4 horas y 6 horas, respectivamente, sobre las diversas probetas. Los ensayos de corrosión se efectuaron de la misma manera descrita anteriormente, cuando se exponía en general la resistencia a la corrosión del artículo 20. Las cifras dadas para los datos de velocidad de corrosión están en micras de corrosión por año;



TABLA 3

Producto	Depósito de estaño, g/20 cm ²	VELOCIDAD DE CORROSION, MICRAS POR AÑO		
		2 horas de depósito	4 horas de depósito	6 horas de depósito
Acido láctico, 80 %	0,0753	0,91	- -	- -
	0,0795	0,80	- -	- -
	0,0780	0,96	- -	- -
	0,1203	- -	- -	0,20
	0,1310	- -	- -	0,15
Acido acético, 5 %	0,0769	7,06	- -	- -
	0,0756	1,16	- -	- -
	0,1384	- -	2,56	- -
	0,1338	- -	1,09	- -
	0,1352	- -	0,58	- -
Sulfato férrico, 1 %	0,0736	2,94	- -	- -
	0,0768	2,94	- -	- -
	0,0789	10,46	- -	- -
	0,1278	- -	0,43	- -
	0,1303	- -	11,93	- -
	0,1337	- -	7,36	- -
	0,1811	- -	- -	0,17
	0,1785	- -	- -	0,02

15 También se ha encontrado que es preferible depositar el estaño metálico sobre los recubrimientos de níquel-fósforo que tengan un espesor de aproximadamente, por lo menos, 50,8 micras, con el fin de permitir la formación de las tres capas discontinuas 41, 42 y 43, ilustradas en la figura 4 y proporcionar toda-

20 vie una capa sustancial 22 de un recubrimiento de níquel-fósforo, en la que no haya estaño presente. Aunque los recubrimientos de aleación de estaño-níquel-fósforo producidos sobre los recubrimientos de níquel-fósforo que son inferiores a 50,8 micras de espesor son completamente satisfactorias para ciertos fines, se

25 consigue resistencia a la corrosión sustancialmente aumentada de recubrimiento compuesto, si el recubrimiento de níquel-fósforo sobre el cual se deposita el estaño atómico tiene un espesor de por lo menos 50,8 micras. En la Tabla 4 se exponen los resultados de los ensayos de corrosión efectuados sobre probetas

30 que tienen sustancialmente la misma cantidad de estaño ató-



2010

13

nico depositado sobre recubrimientos de estaño-níquel-fósforo que tienen diferentes espesores de 25,4 micras, 38,10 micras y 50,8 micras, respectivamente. Los datos de velocidad de corrosión con respecto a los tres productos químicos comunes, están dados para fines de ilustración, estando también indicado el depósito real de estaño en gramos por cada 20 cm² de probeta. Los datos de velocidad de corrosión están en micras de corrosión por año.

TABLA 4

10

<u>Producto</u>	<u>Depósito de estaño, g/20 cm²</u>	<u>VELOCIDAD DE CORROSION, MI GRAS POR AÑO</u>		
		<u>25,4 micras</u>	<u>38,10 micras</u>	<u>50,8 micras</u>
1. Nitrato Amónico, 30% en peso	0,1164	--	--	0,63
	0,1168	--	--	0,00
	0,1177	--	--	0,10
	0,1467	5,04	--	--
	0,1520	1,34	--	--
2. Solución de formaldehído, inhibida 12-10,5 de metanol.	0,1222	--	--	0,12
	0,1222	--	0,22	--
	0,1290	0,50	--	--
3. Sulfato férrico, 1% en peso.	0,1611	--	--	0,17
	0,1780	--	--	0,17
	0,1874	5,45	--	--
	0,1628	6,90	--	--
	0,1362	1,33	--	--

15

20

25

30

Se advertirá que en el caso de la corrosión por la solución de nitrato amónico, el recubrimiento protector que contiene estaño difundido en el recubrimiento de níquel-fósforo de 50,8 micras, produce velocidades de corrosión sustancialmente inferiores que cuando el recubrimiento de níquel-fósforo es solamente de 25,4 micras de espesor. De manera semejante, en el caso de la solución de formaldehído y solución de sulfato férrico, el recubrimiento de níquel-fósforo de 50,8 micras tratado por el procedimiento de estaño por difusión, produce velocidades de corrosión inferiores.

272010



Pueden ser utilizadas otras fuentes de estaño en lugar del cloruro estannoso utilizado en los ejemplos precedentes. El cloruro estánnico es una fuente adecuada de estaño para la reacción de la presente invención, aunque deben efectuarse ciertas modificaciones en el sistema 500 de la figura 5, con el fin de utilizar cloruro estánnico en lugar de cloruro estannoso. Mientras que el cloruro estannoso es un sólido a la temperatura ambiente y solamente tiene una presión de vapor apreciable en el margen de temperatura de 480° C y superiores, el cloruro estánnico es un líquido a temperatura ambiente y hierve a aproximadamente 113° C. Con el fin de utilizar cloruro estánnico en el sistema 500, se suministra gas amoníaco procedente del conducto 501 al horno 555, sin calentarlo, y entonces es barrido a través del cloruro estánnico, el cual es mantenido en la cámara 510 a la temperatura ambiente. El gas nitrógeno con el cloruro estánnico en él, es suministrado a través de la conducción 513 al tubo 514. Simultáneamente, se suministra amoníaco craqueado procedente de la conducción 507, a través de la válvula 519 y de la conducción 516 al tubo 514, siendo mantenido el amoníaco precrackeado a una temperatura elevada. La mezcla resultante de gas nitrógeno, vapores de cloruro estánnico y amoníaco craqueado es suministrada, a continuación, a la cámara 531 que es mantenida a una temperatura adecuada tal como 630° C. La velocidad de reacción utilizando cloruro estánnico, es comparable a la que se emplea con el cloruro estannoso y produce un recubrimiento de estaño-níquel-fósforo que es atractivo y comparable o superior a las cualidades del recubrimiento obtenido utilizando cloruro estannoso como fuente de estaño. El empleo de cloruro estánnico tiene la ventaja sobre el uso del cloruro estannoso, de que el horno 512 no necesita ser utilizado cuando se emplea cloruro



estánico como fuente de estaño.

Pueden ser utilizados otros halogenuros de estaño como fuente de estaño para realizar el procedimiento de la presente invención, y más particularmente fluoruro estannoso, bromuro estannoso y ioduro estannoso pueden ser utilizados como fuentes de estaño.

EJEMPLO 10

El procedimiento del ejemplo 1 fué repetido utilizando fluoruro estannoso como fuente de estaño, disponiéndose el fluoruro estannoso en la cámara 510 y siendo calentado por el calentador 512 para proporcionar una presión de vapor sustancial de él, mezclando una cantidad de vapores de fluoruro estannoso con el gas de amoníaco craqueado. La reacción se efectúa durante un periodo de 1 hora a una temperatura de 630°C. Se formó una capa de aleación de estaño-níquel-fósforo satisfactoria, que tenía propiedades comparables a las producidas por el procedimiento del Ejemplo 1 anterior.

EJEMPLO 11

En el sistema 500 ilustrado en la figura 5 se recubrieron piezas de trabajo utilizando bromuro estannoso como fuente de estaño y gas de amoníaco anhidro precraqueado como agente reductor. El calentador 512 fué puesto en funcionamiento para mantener el bromuro estannoso (P.M. 623°C) a una temperatura de aproximadamente 480°C. La reacción se efectuó a 630°C durante un periodo de una hora lo que produjo sobre las piezas de trabajo 20 un recubrimiento gris que tenía las características convenientes descritas anteriormente para el recubrimiento de aleación de estaño-níquel-fósforo.



372010

13 EN

EJEMPLO 12

Se efectuó una reacción de recubrimiento, utilizando el sistema 500 de la figura 5 y empleando ioduro estannoso (p.e. 720°C) como fuente de estaño, y gas de amoníaco anhidro pre-
5 cragüeado como agente reductor. El calentador 512 fué puesto en funcionamiento a 580°C para suministrar suficientes vapores de ioduro estannoso para proporcionar la cantidad requerida de vapores de cloruro estannoso sobre la superficie de reacción
10 de la pieza de trabajo 20. El recubrimiento de estaño-níquel-fósforo resultante tenía un aspecto de brillo metálico, era uniforme por completo, y poseía las características convenientes expuestas anteriormente para tales recubrimientos. También pueden ser empleados los otros halogenuros estánnicos como fuentes de estaño, incluyendo fluoruro estánnico (sublima a 705°C)
15 bromuro estánnico (p.e. 202°C, y ioduro estánnico (p.e. 340°C) ajustandose la temperatura del recipiente 510 para proporcionar la presión de vapor adecuada del halogenuro estánnico.

En los ejemplos precedentes, ha sido establecido que el depósito de estaño lo había sido sobre recubrimientos de níquel-
20 fósforo producidos por níquelado químico a partir de baños de chapeado del tipo de catión níquel-hipofosfito en los cuales el recubrimiento de níquel-fósforo es utilizado tal como se depositó. Tal como se depositó, el recubrimiento de níquel-fósforo es un material sólido amorfo, consistente esencialmente
25 en una solución subenfriada metaestable de fósforo en níquel. El procedimiento de la presente invención también puede ser aplicado a recubrimientos de níquel-fósforo que hayan sido tratados para formar una aleación de níquel-fósforo. El caracter del recubrimiento de níquel-fósforo es completamente alterado
30

272010 13 E



al tratarlo por calor hasta una temperatura crítica de aproxima-
damente 400°C, con lo cual el material sólido amorfo es conver-
tido en un material sólido estable, consistente esencialmente
en micro cristales de fosforo de níquel (Ni_3P) dispersados en
5 una matriz de níquel. El tratamiento por calor es preferible-
mente realizado en una atmosfera inerte tal como nitrógeno, o
en una atmosfera reductora tal como amoníaco craquéado. La reac-
ción es exotérmica y procede con gran rapidez por todo el recu-
brimiento de níquel-fósforo cuando se alcanza la temperatura
10 crítica. La aleación de níquel-fósforo tratada por calor, posee
propiedades físicas distintas de las del recubrimiento de ní-
quel-fósforo obtenido por enapeado químico y, más particularmen-
te, la dureza de la aleación es sustancialmente mayor que la
del chapado en el cual el recubrimiento de níquel-fósforo tal
15 como se depositó tiene una dureza correspondiente a N.D.V. de
aproximadamente 320, mientras que la aleación puede tener una
dureza correspondiente a un N.D.V. de 980 ó superior. En gene-
ral, la dureza de la aleación es máxima cuando se ha calentado
a la temperatura crítica de 400°C sustancialmente, y disminuye
20 gradualmente cuando la temperatura de tratamiento aumenta, de
manera que la dureza después del tratamiento por calor a 630°C
será desde aproximadamente 560 hasta 630 N.D.V.

El procedimiento de la presente invención puede ser apli-
cado fácilmente a la aleación de níquel-fósforo tratada por ca-
25 lor, para producir el recubrimiento protector conveniente 31,
que comprende la aleación de estaño-níquel-fósforo descrita
hasta ahora. En aquellos casos en que el recubrimiento de ní-
quel-fósforo esté en el estado "tal como se depositó" y no ha-
ya sido tratado por calor, el recubrimiento de níquel-fósforo
30 es de hecho tratado por calor durante la realización del pro-

272010

13 E



cedimiento de la presente invención, ya que la pieza de trabajo 20 que incluye el recubrimiento 22 es calentada hasta 630°C, es decir, hasta una temperatura bien por encima de la temperatura crítica del tratamiento por calor de 400°C. Como resultado, aunque la capa 22 chapeada por niquelado químico pueda ser inicialmente un material sólido amorfo, consistente esencialmente en una solución subenfriada metaestable de fósforo y níquel, al tratarla de acuerdo con esta invención, el recubrimiento 22 es convertido en un material sólido estable, consistente esencialmente en microcristales de fosforo de níquel dispersados en una matriz de níquel, y al someter el recubrimiento 22 a una temperatura de 630°C durante 6 horas, se producirá una dureza correspondiente a aproximadamente 575 N.D. V.

15 El procedimiento de la presente invención es particularmente adecuado para tratar artículos huecos y tubulares, y en la figura 8 de los dibujos se muestra un sistema particularmente adaptado para tratar un artículo hueco 820. El artículo 820 puede ser denominado un "recipiente" o un "tanque" y debe entenderse que se pretende que estos términos, tal como se emplean aquí, cubran todas aquellas estructuras huecas que efectúan una función de retención, almacenaje, conducción, etc., y que abarcan una gran variedad de estructuras huecas denominadas comunmente tubos, tuberías, tambores, bidones, etc. El
20 recipiente 820 ha sido ilustrado como hecho de dos sección cilíndricas 821 y 831, que están adecuadamente unidas entre sí. Más particularmente, el cilindro 821 está provisto por uno de sus extremos con una pestaña 822 dirigida hacia fuera, y por su otro extremo con una segunda pestaña 823 dirigida hacia fuera, y el cilindro 831 está provisto de manera semejante
25
30



13

por uno de sus extremos con una pestaña 832 dirigida hacia fuera, y por el otro extremo con una segunda pestaña 833 dirigida hacia fuera. Las pestañas 823 y 833 están colocadas en relación de tope y de contacto, y tienen orificios alineados (no rostrados) practicados en ellas, para recibir en ellos una pluralidad de pernos 838 que tienen extremos exteriores roscados que reciben tuercas 839 roscadas de manera complementaria con lo cual los pernos 838 y las tuercas 839 sirven para fijar firmemente las pestañas 823 y 833 una contra otra, formándose entre ellas una estrecha grieta o juntura 837.

El recipiente 820 ha sido mostrado montado dentro de una envolvente 801, que incluye medios para calentar su contenido, si se desea, y permitir con ello el recubrimiento de las superficies internas del recipiente 820. Más particularmente, el recipiente 820 está montado sobre dos pares de rodillos de soporte 808 y 809 que están respectivamente soportados sobre bastidores 810 y 811, por medio de los ejes 812 y 813, respectivamente. Un motor y caja de engranajes 815 tiene su salida conectada al árbol 812, para mover los rodillos 808 y hacer girar así el recipiente 820 sobre los rodillos 808 y 809. Pueden ser admitidos en el interior del recipiente 820 materiales de recubrimiento procedentes de una conexión de entrada 802 que pasa a través de una conexión giratoria y cierre hermético 803 hasta una cabeza o multiple ilustrado esquemáticamente en 804, cerrando herméticamente el multiple 804 el extremo adyacente del recipiente 820. El otro extremo del recipiente 820 está provisto con un multiple de salida 805 que cierra herméticamente el extremo adyacente del recipiente 820 y que comunica con una conexión giratoria y un cierre hermético 806, el cual a su vez está conectado con una salida 807.

2010



Para proporcionar un recubrimiento protector sobre las superficies interiores del recipiente 820, de acuerdo con la presente invención, el recipiente es montado como se ilustra en la figure 8 y se bombea una solución de chapeado por níquelado químico del tipo de catión de níquel-anion hipofosfito antes descrito, dentro de la conexión de entrada 802 y, así, dentro del interior del recipiente 820. El recipiente 820 es hecho girar de manera continua a medida que la solución de chapeado es introducida continuamente a su través procedente del multiple 804, hasta el multiple 805, para producir sobre la superficie interior del recipiente 820 un recubrimiento de níquel-fósforo 840. Si el material de construcción del recipiente 820 es catalítico para la reacción de chapeado por níquelado químico, el recubrimiento 840 puede ser efectuado sobre él directamente; si el material de construcción del recipiente 820 no es catalítico para la reacción de chapeado por níquelado químico, entonces su superficie puede ser tratada para proporcionar sobre ella centros de crecimiento catalíticos para permitir el depósito sobre el del recubrimiento 840 de níquel-fósforo.

El recubrimiento 840 de níquel-fósforo es de una pieza y proporciona un forro continuo para ambas secciones 821 y 821, sirviendo para llenar y cubrir la junta 827 existente entre ellas. En este momento el procedimiento, el recubrimiento 840 es un sólido amorfo consistente esencialmente en solución sólida subenfriada metaestable de fósforo y níquel, y puede contener, por ejemplo, 92% de níquel y 8% de fósforo en peso. Es posible en este momento del recubrimiento, tratar por calor el recubrimiento 840, pero es más económico proceder directamente con el depósito de estaño sobre él, y realiza el

072010

13 ENE 1954



tratamiento por calor del recubrimiento 840 durante el procedimiento de difusión de estaño.

Después de haber puesto el recubrimiento 840 en posición sobre la superficie interior del recipiente 820, se pone en funcionamiento el horno 801 para elevar la temperatura de su contenido, incluyendo el recipiente 820, hasta la temperatura de operación de 630°C para la reacción de depósito del estaño. Simultáneamente, se conecta nitrógeno o el gas reductor a la conexión de entrada 802 para purgar por completo el interior del recipiente de aire, vapor de agua y semejantes. Después de un tiempo de purga adecuado, por ejemplo de media hora y después de que el recipiente 820 ha alcanzado la temperatura de operación de 630°C, se introduce una mezcla de gas reductor y un compuesto adecuado de estaño, a través de la conexión de entrada 820, entendiéndose que esta mezcla de reacción es la misma que la producida en el conducto 814 en la figura 3. Los gases de reacción, incluyendo por ejemplo cloruro estannoso y gas de amoníaco anhídrico precraqueado, son hechos circular de manera continua a través del recipiente 820, y puestos en contacto con el recubrimiento 840, eliminándose los gases de salida a través del múltiple de salida 804 hasta la salida 807. La reacción es efectuada durante un período de tiempo tal como de 6 horas, para proporcionar sobre el recubrimiento 840 de níquel-fósforo otro recubrimiento 841 que es la aleación de estaño-níquel-fósforo designada con el número 31 en la figura 4. El recipiente 820 es calentado durante seis horas mientras se hacen pasar los gases de reacción a su través, y de acuerdo con esto es producido el típico recubrimiento protector externo 31 de tres capas de la figura 4, y simultáneamente, es cambiado el recubrimiento de níquel-fósforo 22 desde



un material sólido amorfo hasta un material sólido estable consistente en unido cristales de fosforo de níquel dispersados en una matriz de níquel. Después de la formación del recubrimiento protector 841, se enfría el recipiente 820 en una atmosfera inerte o reductora, hasta una temperatura de 200°C, después de lo cual es sacado del horno 801 y se deja enfriar hasta la temperatura ambiente el aire. El recubrimiento protector resultante sobre la superficie interior del recipiente 820 es continuo y de una pieza, y posee las propiedades de resistencia a la corrosión superiores expuestas anteriormente con respecto al recubrimiento 31.

Refiriéndonos ahora a las figura 9 y 11 inclusive de los dibujos, se ilustra otra forma de "recipiente" o "tanque", a saber, un vagón cisterna de ferrocarril 910 que comprende una estructura móvil 911 que lleva un recipiente de transporte o tanque 912 que incorpora las características de la presente invención. El tanque 912, como se ilustra, comprende un cuerpo hueco 913 sustancialmente cilíndrico que se extiende horizontalmente, dos casquetes extremos 914, y una cupula hueca 915 sustancialmente cilíndrica vertical dispuesta en la parte central. El cuerpo 913 incluye un número de secciones tubulares 913a, de las cuales se ilustran cinco, que están formadas de chapa de acero y están aseguradas por soldadura a tope en sus bordes concurrentes, para proporcionar las juntas o costuras 916, como se muestra en la figura 10; mientras que los casquetes extremos 914 están también formados de chapa de acero y asegurados en relación de solapamiento por remaches de acero 917 a las secciones extremas adyacentes 913a, como se muestra en la figura 11. Además, la cupula 915 está formada de chapa de acero y asegurada en una abertura cooperante prevista en



la sección media 913a por soldadura al arco, como se indica en 918. La construcción del tanque 912, descrita anteriormente y que consiste en uniones soldadas y remachadas entre los diversos elementos que lo componen, es enteramente usual y completamente arbitraria como estructura, con el fin de demostrar claramente la amplia aplicación de la presente invención.

Continuando ahora con la construcción del tanque 912, la cúpula 915 lleva una tapa separable 916 de acero, y los dos casquetes extremos 914 están provistos, respectivamente, con dos herrajes 920, de forma tabular, que a su vez, llevan respectivamente dos tapas de acero separables 921; cuyos herrajes 920 pueden ser empleados para llenar y vaciar el tanque 912, cuando se transportan o se almacenan en él, ciertos fluidos. Finalmente, las superficies interiores completas del tanque 912 están provistas de un forro 922 sin costuras, continuo y liso, que comprende una capa sólida de material de níquel-fosforo intimamente unido a las superficies interiores mencionadas. También, el forro 922 cubre completamente las juntas o costuras 916 en los bordes concurrentes de las secciones 913a, como se ilustra en la figura 10, y los bordes solapados de las secciones extremas 913a y los casquetes extremos 914 en las uniones remachadas entre ellos, juntamente con las cabezas interiores de los remaches 917, como se ilustra en la figura 11. Además, el forro 922 se extiende cubriendo las superficies interiores de los herrajes 920; siendo el forro 922 construido en su totalidad de una pieza e enterizo y estando desprovisto por completo de grietas, juntas, o discontinuidades de cualquier clase. Además, las superficies interiores de las tapas 919 y 921 están provistas, respectivamente, con forros de una pieza integrales, no mostrados, del carácter del forro 922;

272010

13 EN



con lo cual el volumen interior total del tanque 912 está completamente limitado por el forro 922 de una pieza y por los forros de una pieza, no mostrados, que llevan respectivamente, las superficies interiores de las cubiertas 919 y 921.

5 El forro 922 puede ser aplicado de la misma manera que el recubrimiento 840 descrito anteriormente, y el forro 922, además, tiene su superficie tratada para difundir estaño dentro de él, con el fin de proporcionar sobre su superficie interior un recubrimiento de estaño-níquel-fósforo del mismo carácter
10 que el recubrimiento 841 descrito anteriormente con respecto a la figura 8.r

En vista de lo anterior, se comprenderá que las piezas recubiertas 30 y 40 y el recipiente recubierto 820 y el vagón cisterna 910, pueden ser empleados en contacto con una amplia
15 variedad de fluidos a los que no les será permitido tener contacto directo con el metal base 10 o con las paredes 821 y 831 del recipiente 820 y del vagón cisterna 910; con lo cual el margen de utilidad de estas piezas de trabajo y del recipiente, son grandemente ampliados y son más amplios substancialmente
20 que los conseguidos por otros tipos de recubrimientos protectores que han sido empleados hasta ahora y que incluyen materiales tales como caucho, vidrio, plásticos orgánicos, níquel depositado electrolíticamente, estaño-níquel depositado electrolíticamente, níquel-fósforo depositado químicamente, etc.,
25 ya que resulta obvio que muchos productos químicos poseen acción corrosiva selectiva y otras actividades perjudiciales sobre tales materiales, aparte de otras muchas propiedades recusables. Se comprenderá también que las piezas de trabajo y el recipiente de la presente invención, no están limitados
30 de ningún modo a su empleo en aparatos de tratamiento químico



1010 13 EN

estacionarios o de rescción, sino que pueden ser utilizados en el transporte y distribución fundamental de tales fluidos, incluyendo reactivos corrosivos, y pueden ser ampliamente usados de otros modos en la industria.

5 La presente solicitud que corresponde a la presentada en E. U. A. el 15 de Marzo de 1.961 con el número 9a.262 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

N O T A

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

12.- Un procedimiento de convertir la película exterior de un recubrimiento de níquel-fósforo llevada por una pieza de trabajo en una capa de estaño-níquel-fósforo, caracterizado por depositar simultáneamente estado metálico sobre la superficie exterior de dicho recubrimiento y difundir el estaño dentro de la película exterior de dicho recubrimiento.

22.- El procedimiento del punto 12, caracterizado por calentar el recubrimiento a una temperatura superior al punto de fusión del estaño o inferior al punto de fusión del recubrimiento de níquel-fósforo y reducir simultáneamente a estado metálico un compuesto de estaño sobre la superficie exterior del recubrimiento calentado y difundir el estaño dentro de la película exterior del recubrimiento.

32.- El procedimiento de los puntos 12 o 22, caracterizado porque la superficie exterior del recubrimiento calentado es puesta en contacto con un compuesto de estaño en presencia



201 013 EN

de un agente reductor para formar estaño metálico sobre la superficie exterior del recubrimiento y el estaño es difundido dentro de la película exterior a medida que se forma estaño sobre ella.

6 42.- El procedimiento del punto 32, caracterizado porque dicha superficie exterior es puesta en contacto con un compuesto de estaño en presencia de una mezcla reductora de gases que incluye hidrógeno para formar estaño metálico sobre ella.

10 52.- El procedimiento del punto 42, caracterizado porque la concentración de hidrógeno en el gas está entre 25 y 40%, aproximadamente, en volumen.

15 62.- El procedimiento del punto 42, caracterizado porque el gas reductor consiste esencialmente en hidrógeno, nitrógeno y amoníaco o gas natural de cracking térmico.

20 72.- El procedimiento de los puntos 12 o 22, caracterizado porque una corriente de gases que incluye un compuesto de estaño y un agente reductor es hecha pasar sobre la superficie exterior del recubrimiento calentado para reducir a estaño metálico el compuesto de estaño allí existente, y el estaño es difundido dentro de la película exterior del recubrimiento, a medida que el estaño se forma sobre ella.

25 82.- El procedimiento del punto 72, caracterizado porque una corriente de gas reductor es hecha pasar sobre una cantidad de un compuesto de estaño calentado a una temperatura inferior al punto de ebullición del mismo y sobre la superficie exterior de dicho recubrimiento calentado para reducir dicho compuesto a estaño metálico.

30 92.- El procedimiento de cualquiera de los puntos 42 a 82, caracterizado porque el gas o gases reductores son hechos



222 10 13

pasar por sobre la superficie exterior del recubrimiento calentado durante un periodo de por lo menos unas cuatro horas.

10a.- El procedimiento de los puntos 7a, 8a o 9a, caracterizado además por la operación de retirar continuamente de la superficie exterior del recubrimiento calentado los productos de la reacción de reducción del compuesto de estaño a estaño metálico.

11a.- El procedimiento del punto 1a, caracterizado por calentar el recubrimiento a una temperatura superior al punto de fusión del estaño y por debajo del punto de fusión del recubrimiento de níquel-fósforo y convertir luego en una aleación de estaño-níquel-fósforo la película exterior de dicho recubrimiento por reducción simultánea a estaño metálico de un compuesto de estaño sobre la superficie exterior de dicho recubrimiento, calentado y difundir y aliar, el estaño en la película exterior de dicho recubrimiento.

12a.- El procedimiento de cualquiera de los puntos 2a a 11a, caracterizado porque el recubrimiento de níquel-fósforo es calentado a una temperatura de unos 400 a unos 630° C antes de ponerlo en contacto con estaño.

13a.- El procedimiento de cualquiera de los puntos 2a a 12a, caracterizado porque el compuesto de estaño empleado es un haluro de estaño, ventajosamente un cloruro de estaño, tal como cloruro estannoso.

14a.- El procedimiento de cualquiera de los puntos 7a a 10a o 12a, caracterizado porque una corriente de gas reductor que incluye por lo menos 25 % de hidrógeno en volumen es hecha pasar durante un periodo de por lo menos unas 4 horas, sobre una masa de cloruro estannoso calentada a una temperatura entre unos 480° C y unos 600° C y sobre la superficie exte-

272010

13 EN



rior del recubrimiento calentado para reducir el cloruro estannoso a estaño metálico sobre ella.

15^a.- El procedimiento de cualquiera de los puntos 1^a a 3^a u 11^a a 13^a, caracterizado porque el estaño es difundido en la película exterior de recubrimiento de níquel-fósforo durante un periodo de por lo menos unas 4 horas.

16^a.- El procedimiento de cualquiera de los puntos 1^a a 13^a caracterizado porque el estaño es reducido sobre la superficie exterior del recubrimiento a una velocidad menor que la velocidad de difusión del estaño en el recubrimiento.

17^a.- El procedimiento de cualquiera de los puntos 1^a a 16^a caracterizado porque el recubrimiento de níquel-fósforo que lleva la pieza de trabajo que se está tratando tiene un espesor de por lo menos 0,05 mm.

18^a.- El procedimiento de cualquiera de los puntos 1^a a 17^a caracterizado porque el recubrimiento de níquel-fósforo es aplicado primero a la superficie exterior de la pieza a tratar, por depósito químico desde un baño de enapeado del tipo de catión de níquel y anión de hipofosfito.

19^a.- Un procedimiento de convertir recubrimientos de níquel-fósforo.

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

272010

13 ENE



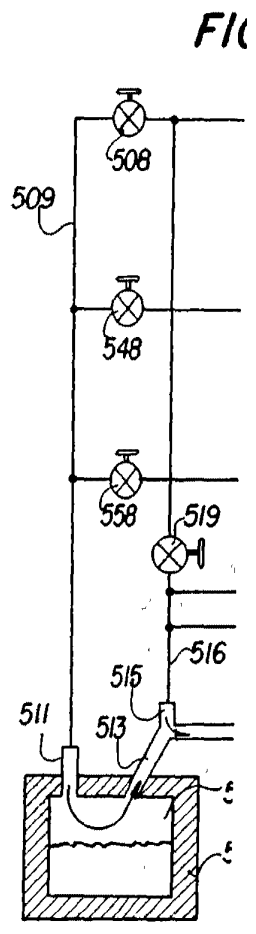
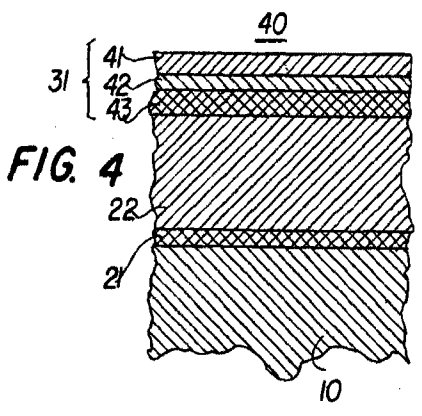
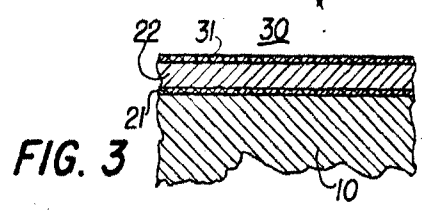
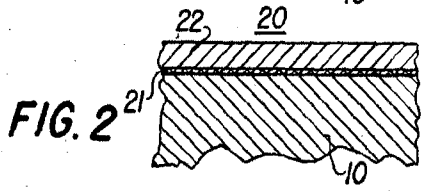
Esta Memoria consta de cincuenta y una hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

13 ENE 1962

P. A.

Alberto de Elzaburu
Por Poder,

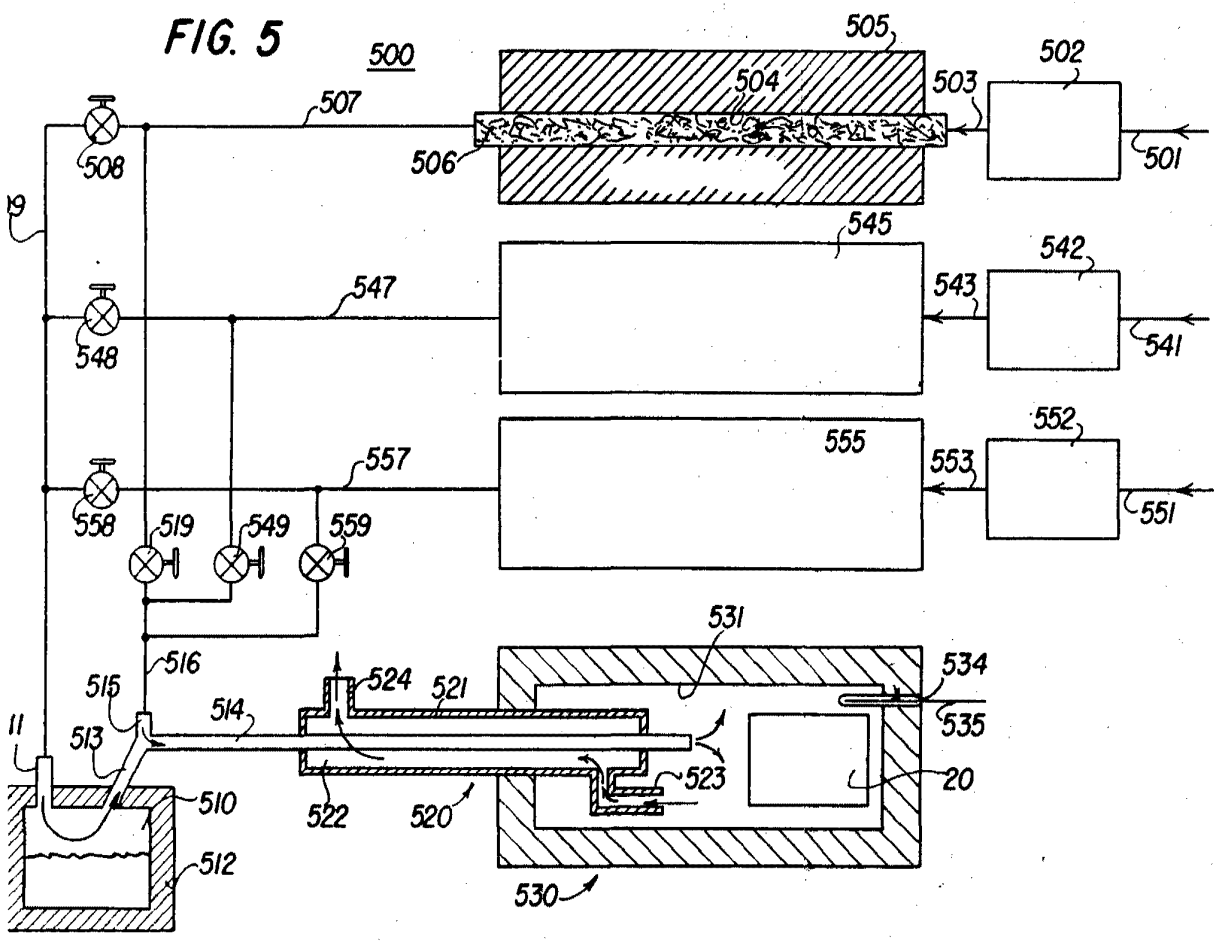


1/14, 1914



272010

FIG. 5



Alberto de Elizaburu
Por Poder

ESCALA VARIABLE GENERAL A

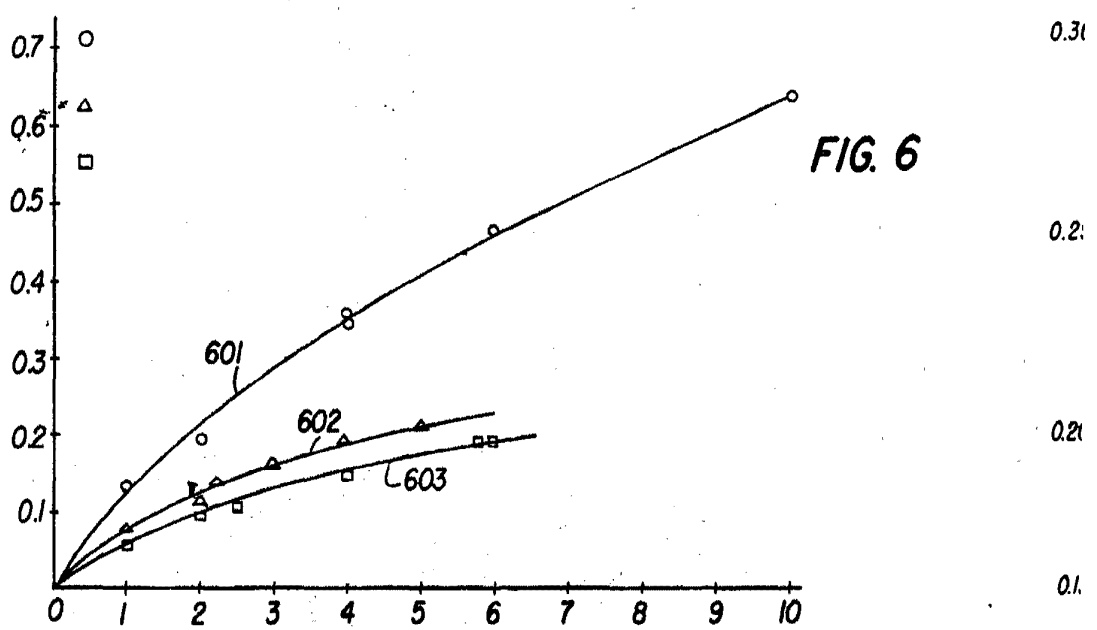
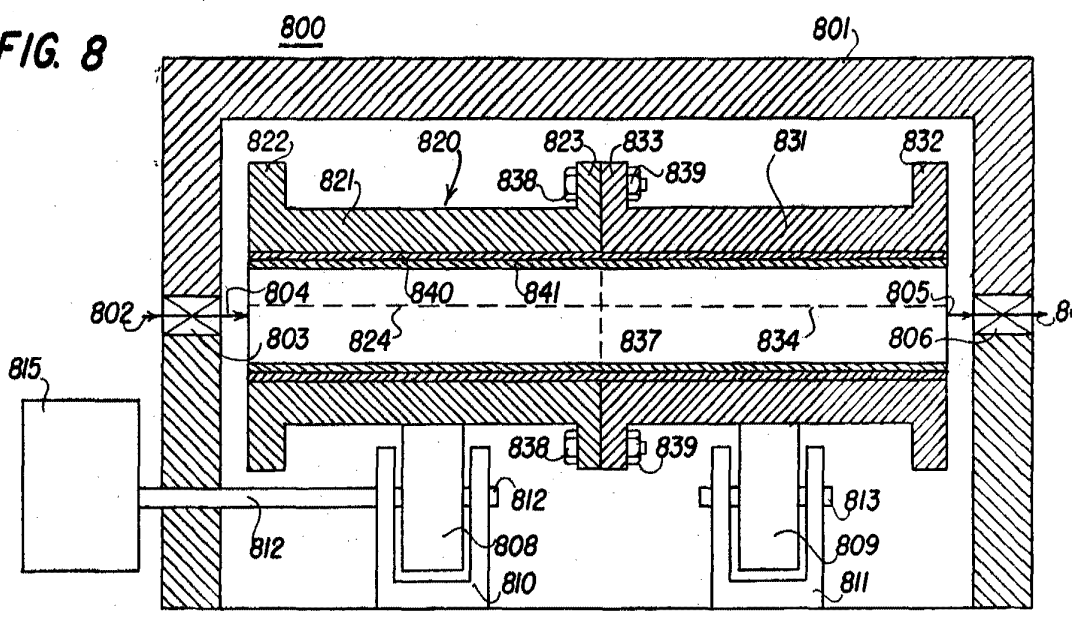
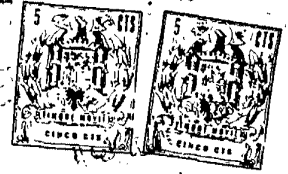


FIG. 8





6

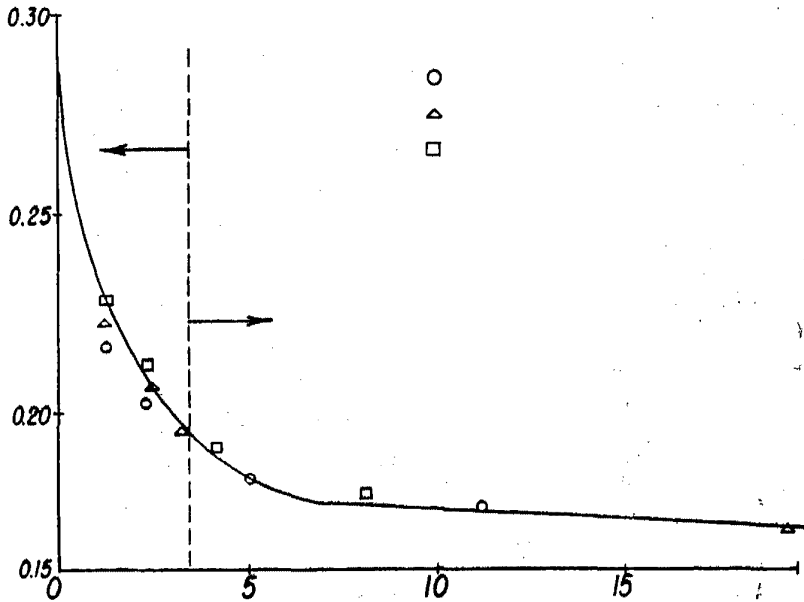
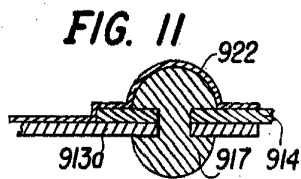
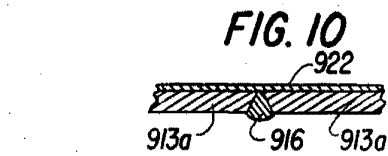
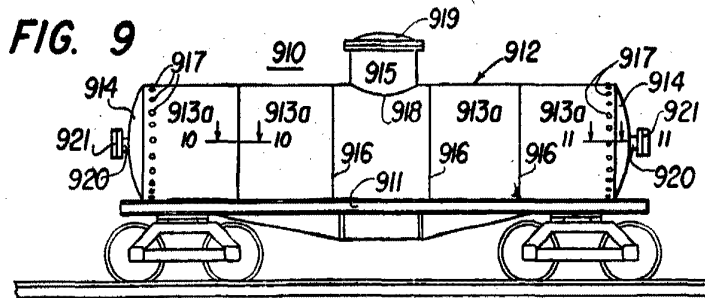
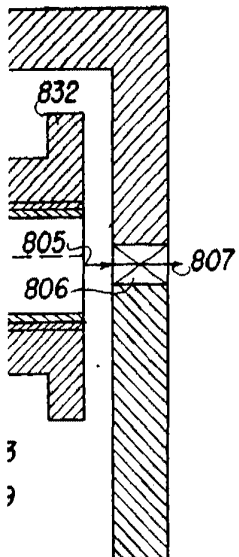


FIG. 7

172010



Alberto de Elzaburu
Por Poder.