



PATENTE DE INTRODUCCION  
=====

Le A 7964-Sp.

322777

*Memoria Descriptiva*

*sobre*

"Procedimiento para ennoblecir superficies  
expuestas a flujos térmicos."

---

*Solicitante:* FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad  
alemana, residente en: Leverkusen-Bayerwerk, ALEMANIA.

---

Inventores: Dr. Hans Kyri,  
Dr. Konrad Lang, y Heinz-Günther Klein.

---

La presente invención se refiere a objetos  
y dispositivos que, mediante un revestimiento metálico,  
se protegen contra influencias fuertemente corrosivas,  
ante todo contra flujos alternos térmicos.

5. Una serie de objetos de uso diario están



- sometidos a una solicitud simultánea por corrosión y cambios de temperaturas fuertes. Así por ejemplo, en las laterías de cocina eléctricas, es decir, en los pucheros esmaltados, cacerolas, sartenes, etc., que se calientan sobre placas de fogón eléctricos, no se esmaltan los fondos de los recipientes para garantizar una buena transición de calor entre la placa del fogón y el puchero. El fondo del puchero, compuesto de acero pulido, está desde el momento de su fabricación expuesto a influencias corrosivas.
5. Para eliminar éstas, por lo menos desde el fabricante hasta el consumidor, se engrasan o barnizan estos fondos, lo que tiene como consecuencia que, al primer calentamiento del puchero, la protección contra la corrosión queda totalmente eliminada. También se ha propuesto la cubriza-  
ción de los pucheros mediante cementación. Las capas de cobre así producidas son sin embargo muy delgadas y porosas y no poseen buena adherencia, por lo que por un daño en el revestimiento, lo que se presenta con mucha facilidad, se forma una corrosión reforzada debido a la forma-  
ción de elemento local. Los ensayos para un niquelado galvánico no tuvieron éxito, ya que los electrodos no se podían aplicar en forma segura. Además hay que añadir que un revestimiento de níquel precipitado en forma galvá-  
nica no tiene una dureza suficiente para soportar durante un largo período de tiempo la limpieza diaria del fregado, ni una estabilidad suficiente al cambio de temperatura, como para poder soportar los contrastes de temperatura que se presentan en el uso diario sin por ello destruirse. Para las placas de calentamiento de los pucheros eléctricos se presentan en principio los mismos problemas
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



Las plantas de las planchas, por ejemplo, las placas de presión de las máquinas de planchar se exponen en su uso asimismo a una solicitud combinada de corrosión y cambio alterno de temperaturas, y en la cual una plancha de hierro fuertemente calentada es esencialmente enfriada bruscamente con agua.

5. A pesar de este tratamiento no se debe presentar ni oxidación de la superficie del metal ni una disminución de la lisura de su superficie. Se ha demostrado sin embargo que las capas de níquel galvanizadas, que durante un largo período de tiempo están expuestas a un flujo de cambio de temperatura como la descrita, pierden su lisura y asumen una estructura superficial granulosa, de manera que, adicionalmente a la capa de níquel, se ha de aplicar una capa de cromo.

10. Además de los objetos de uso diario mencionados, de los cuales aquí sólo se mencionan algunos ejemplos, se presentan problemas de corrosión similares también en una serie de instalaciones que, o bien sirven para la transmisión de calor o en las cuales en el transcurso de determinados procesos se liberan cantidades de calor considerables, por ejemplo, serpentines de calentamiento, radiadores, partes individuales de motores de combustión etc.

15. Se ha descubierto ahora que los objetos metálicos que están expuestos a flujo térmicos, ante todo a fuertes oscilaciones de temperatura o bien simultáneamente a temperaturas muy distintas, se pueden proteger contra la corrosión si las superficies de éstos objetos, en los lugares especialmente sometidos a esfuerzos o en su totalidad, se recubren con una capa metálica de aproximadamente 85 hasta 99 %

3227778



de níquel y 15 hasta 1 % de boro. Además es asimismo ventajoso calentar los objetos recubiertos con la fase de níquel-boro por lo menos durante 15 minutos a temperaturas entre 300 y 600°C.

- 5. Los revestimientos de níquel-boro de ésta composición, especialmente con 90 hasta 93 % de Ni y 10 hasta 7 % de boro se producen mediante tratamiento de las piezas a trabajar con soluciones de sales de níquel que como medio de reducción contienen compuestos de boro-hidrógeno, tal como por ejemplo, los boratos alcalinos, especialmente el borato sódico, borazanos, boracenos o borazoles y en caso dado formadores de complejos, hidróxido de alcali y/o otros aditivos.

- 15. Los revestimientos obtenidos de esta manera son, como es sabido, más duros que las capas de níquel producidas por vía galvánica. Inmediatamente después de la precipitación se encuentra la dureza de los revestimientos de níquel-boro en aproximadamente 550 kg/mm<sup>2</sup> en comparación con aproximadamente 137 kg/mm<sup>2</sup> ó bien 325 kg/mm<sup>2</sup> en la precipitación galvánica del baño de Watt "blando" ó "duro". Contrario a las indicaciones en la literatura en las fases de níquel-boro sigue subiendo la dureza al calentar, como se desprende de la tabla a continuación

TABLA I

25.	<u>Temperatura °C.</u>	<u>Tiempo de calentamiento - horas -</u>	<u>Microdureza kg/mm<sup>2</sup></u>
	200	2	790
		4	836
		6	848
	300	0,5	829
		4	905
		6	927



continuación de la tabla:

	400	1	986
		3	979
		5	998
	500	0,5	832
5.		1	933
		2	993
		3	1086

10. Se pueden por lo tanto, si se desea, seguir endureciendo los revestimientos de níquel-boro mediante calentamiento a 300 hasta 600°C, preferentemente 400 hasta 450°C. Se seleccionan aquí tiempos de calentamiento de por lo menos 15 minutos, convenientemente de 30 hasta 60 minutos.

15. Esta propiedad hace las capas de níquel-boro justamente sean especialmente adecuadas para las superficies sometidas a flujos térmicos, ya que la protección al desgaste contra el frote, etc., aumenta más durante el uso en lugar de disminuir como se habría de deducir de la literatura (Véase DAS 1 137 918 column 4 - abajo).

20. Como ya se conoce por la literatura, los níquelados químicos logrados con ayuda de compuestos de hidrógeno bórico son considerablemente más pobres en poros que los níquelados galvánicos. Además muestran también a temperaturas relativamente elevadas una considerable mayor estabilidad a la oxidación.

25. Hasta ahora era sin embargo desconocida la estabilidad extraordinariamente elevada a los cambios de temperatura de las capas de níquel-boro obtenidas por vía química. Esto resulta especialmente sorprendente al compararlas con las propiedades correspondientes de los níquelados obtenidos por vía galvánica. Como se desprende de

30.



los ejemplos, las superficies niqueladas químicamente, después ensayos de cambio de temperatura de larga duración, no muestran ninguna variación mientras que los revestimientos de níquel galvánicos se modifican con una relativa rapidez.

5.

Calentando por ejemplo un puchero hervidor eléctrico, protegido por el procedimiento de la presente invención, llenado con agua durante 20 horas con un fuerte mechero de Bunsen, manteniendo el agua continuamente hirviendo, entonces, después de este tratamiento la capa de níquel en el lado inferior del puchero no se ha modificado con excepción de ligeros depósitos de hollín que se limpian fácilmente. De los fondos de pucheros no protegidos se conoce sin embargo que, al calentarlos sobre fogones de gas, presentan fuertes fenómenos de corrosión, ante todo perforaciones destacadas.

10.

15.

20.

25.

Calentando un puchero hervidor eléctrico vacío con fondo niquelado a unos 300 hasta 400° y enfriando bruscamente llenándolo con agua, la capa de níquel no sufre ningún daño. Las chapas revestidas con capas de níquel-boro se calientan en una atmósfera de horno normal a 850°C y después se enfrían bruscamente con agua. Sobre el revestimiento de níquel se forma entonces solamente una delgada capa de revenido que se pudo quitar fácilmente con limpia-metales, por lo demás la capa de níquel estaba invariable.

La suma de las propiedades de las fases de níquel-boro precipitadas químicamente:

1. Elevada estabilidad al cambio de temperatura
2. Resistencia a la corrosión a elevadas temperaturas.

30.



3. Gran resistencia al frote también después de calentar a temperaturas más elevadas.
  4. Exención de poros
  5. Igualado espesor de la capa, independientemente de la forma de la superficie
  5. Elevado punto de fusión (1060 hasta 1100°C)
- hacen que esta capa sea especialmente adecuada para la protección de superficies de objetos metálicos sometidos a flujos térmicos y a fuertes oscilaciones de temperatura,
10. por ejemplo:
    - a) para los pucheros hervidores eléctricos, placas de fogón de hervidores eléctricos y cocinas eléctricas, toberas de salida para aparatos de aire caliente, planchas eléctricas y placas de presión de máquinas de planchar, grupos calentadores y otros elementos individuales de preparadores de agua caliente, maquinillas de café, etc.
    15. b) para moldes de máquinas de inyección de material sintético, placas de alto brillo o cilindros secadores para trabajos fototécnicos, rotores de compresores, piezas individuales, especialmente émbolos, cilindros y rotores de motores de combustión, silenciadores y tubos de escape,
    20. c) para superficies interiores y exteriores de intercambiadores de calor, serpentines de calentamiento, elementos de construcción de instalación acondicionadoras de aire, radiadores para instalaciones de calor, calentadas por aceite, gas, vapor y eléctricas.
    - 25.
  30. En las figs. 1 hasta 3 se muestran como ejemplos un puchero



eléctrico, una plancha y un intercambiador de calor, en los cuales los lugares denominados con A llevan una capa protectora con una fase de níquel-boro.

EJEMPLO 1 -

5. 12 placas de hierro con una superficie de cada vez  $1 \text{ dm}^2$  se desengrasaron y se decaparon durante 5 minutos en ácido clorhídrico semiconcentrado.
- Dos placas se recubrieron a continuación directamente en forma galvánica con  $12 \mu$  de níquel, otras dos primeramente con  $6 \mu$  de cobre y después con  $6 \mu$  de níquel.
10. Para el galvanizado se empleó un baño de la composición siguiente:
- |                             |   |   |
|-----------------------------|---|---|
| 90 g/l de sulfato de níquel | - | Temperatura $50^{\circ}\text{C}$                    |
| 5 " de cloruro de níquel    | - | Distancia entre electrodos 12 cm                    |
| 10 " de ácido bórico        | - | Intensidad de corriente $3 \text{ Amp}/\text{dm}^2$ |
| 10 " de sulfato sódico      | - | Valor pH 4,5  |
| 10 " de bifluoruro potásico |   |   |
| 0,6 " de 1,4-butindiol      |   |   |
| 0,4 " de septolita          |   |   |
20. 5 placas se recubrieron por vía química directamente con aproximadamente  $12 \mu$  de fase de níquel-boro, otras tres placas primeramente mediante desengrasado anódico con  $3 \mu$  de cobre y a continuación con  $9 \mu$  de fase de níquel-boro. El níquelado químico se efectuó en un baño de la composición:
- 25.
- |                                      |  |
|--------------------------------------|--|
| 30 g/l de cloruro de níquel          |  |
| 40 g/l de hidróxido sódico           |  |
| 60 g/l de diamina etilénica, al 98 % |  |
| 3 g/l de fluoruro sódico             |  |
- 30.
- |                             |  |
|-----------------------------|--|
| 0,6 g/l de boranato sódico  |  |
| 40 mg/l de cloruro de plomo |  |



- La proporción numérica superficie de metal (en  $\text{cm}^2$ ) con relación al volumen del baño (en  $\text{cm}^3$ ) ascendió aquí a 0,4:1. La temperatura del baño de niquelación fué de  $90^\circ\text{C}$ . La concentración de los componentes del baño se mantuvo constante mediante la adición continua de solución de boranato sódico y una solución conteniendo las otras sales metálicas.
5. Para imitar el flujo al que está expuesta una planta de plancha al planchar ropa húmeda se calentaron las placas niqueladas galvánica y químicamente en un armerio de secado a unos  $240^\circ\text{C}$  y se cubrieron con un paño húmedo en 8 capas. Después de cada 30 minutos se humectó el paño con agua fría. El resultado de la comprobación efectuada durante un período de 30 horas se representa en la tabla 2.

TABLA 2

Número de la placa	Cubricación galvánica	Niquelación galvánica	Niquelación química	Superficie de las placas de ensayo al terminar las pruebas. (después de 30 horas)
	$\mu$	$\mu$	$\mu$	
E 13	-	12	-	Muy áspero, manchas de óxido
E 20	-	12	-	id. id.
E 45	6	6	-	Mate, muy áspero
E 47	6	6	-	Mate, muy áspero
E 41	-	-	10,8	Ninguna variación apreciable.
E 50	-	-	11,5	" " "
E 114	-	-	12,4	" " "
E 68	-	-	10,7	" " "
E 69	-	-	11,3	" " "
E 4	3	-	10,0	" " "
E 5	3	-	11,0	" " "
E 72	3	-	8,2	" " "



Las placas niqueladas galvánicamente mostraron, ya después de las primeras 8 horas de pruebas una superficie mate áspera. La aspereza de la superficie aumentó constantemente hasta el final del ensayo.

5. Todas las placas niqueladas químicamente mantuvieron su aspecto liso y brillante.

EJEMPLO 2 -

10. 14 placas de hierro pulidas con una superficie de 1 dm<sup>2</sup> cada una se chapearon después de desengrasarlas en un baño de chapeado de trabajo químico. La composición del baño era de:

- 30 g/l de cloruro de níquel  
40 " hidróxido sódico  
60 " diamina etilénica (al 98 %)  
15. 3 " fluoruro sódico  
0,6 " boranato sódico  
0,02 cloruro de plomo

Para mantener la concentración de los distintos componentes del baño se gotearon durante el chapeado:

20. a) 100 cm<sup>3</sup>/h de una solución de boranato sódico conteniendo:

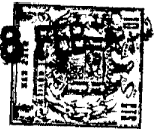
- 21,2 g/l de boranato sódico y  
107,0 " de hidróxido sódico

25. b) 100 cm<sup>3</sup>/h de una solución de complemento de sal metálica conteniendo:

- 171 g/ de cloruro de níquel  
100 " de diamina etilénica  
5 " de fluoruro sódico

30. c) 50 cm<sup>3</sup>/h de una solución de cloruro de plomo que contienen:

- 2 g/l de cloruro de plomo



La temperatura del baño ascendió a 90°C, la proporción numérica entre la superficie del metal (en cm<sup>2</sup>) y el volúmen del baño (en cm<sup>3</sup>) era de 0,4.

5. Siete de las placas de hierro niqueladas de esta manera, con un espesor de capa de níquel de 8, 11, 18, 22, 36, 45 y 53 u se calentaron cada vez  $\frac{1}{2}$  hora en un horno de mufla, de calentamiento eléctrico, a 400°C y a continuación se enfriaron bruscamente en un recipiente con agua corriente fría. Este proceso se repitió a 500 hasta 600°C con las
10. mismas placas. En ninguna placa se pudo observar, después del enfriamiento brusco, una formación de ampollas o reventado de la capa de níquel-boro sobre la base. Un ligero reventido de la superficie de níquel-boro a 500 y 600°C se pudo retirar fácilmente frotando con un paño húmedo y medio limpiador.
- 15.

- Otras siete placas de hierro con un revestimiento de níquel-boro de 7, 11, 20, 23, 34, 45 y 53 u de grosor de capa se calentaron cada vez en un horno de mufla durante  $\frac{1}{2}$  hora a 500°C y después de enfriaron bruscamente en agua fría.
- 20.

Este proceso se repitió durante ocho veces. También aquí se observaron sólo ligeros reventidos de color, que se pudieron retocar con facilidad, pero ningún reventamiento.

25. EJEMPLO 3 -

- En un baño de chapeado con un volúmen del baño de 15 l, que se preparó de la misma manera como en el ejemplo 2, se introdujeron pucheros esmaltados. Los fondos de los pucheros se habían mecanizado y pulido en el torno, se
30. desengrasaron cuidadosamente en la forma usual directamen-



te antes de su introducción en el baño y se decaparon con ácido clorhídrico semiconcentrado. Los tiempos de chapeados fueron de 10 hasta 30 minutos.

5. Se obtuvieron superficies de brillo mate, iguales. Los pucheros se almacenaron primeramente durante 2 meses en atmósfera ácida sin que, aparte de una capa de revenido, que se pudo quitar fácilmente frotando, se pudiesen apreciar fenómenos de corrosión.

10. Algunos pucheros se llenaron entonces con agua y se calentaron con un mechero de Bunsen de manera que el agua se mantuviese durante unas 20 horas hirviendo. El calentamiento se interrumpió varias veces y el agua se renovó. El fondo de los pucheros tenía, hacia finales del ensayo, algunas reducidas precipitaciones de hollín y ligeros colores de revenido que, sin embargo, se podían retirar muy fácilmente. No se observaron fenómenos de corrosión.

15. Los pucheros se calentaron entonces en vacío a 300 hasta 400°C para imitar el hervido en seco de un puchero y se enfrió bruscamente con agua de la red.
20. El revestimiento de metal sobre el fondo no mostró, aquí tampoco, variaciones apreciables.

25. Los fondos de los pucheros se fregaron -para comprobar la solidez al fregado de los revestimientos- durante aproximadamente 1/2 con un medio para limpiar los pucheros. Los fondos recuperaron un aspecto brillante tal y como se obtiene al pulir las capas sobre una muela de trapos. No se pudo apreciar ninguna rebaja del material.



N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del inven  
to, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe  
hacerse constar que las disposiciones anteriormente indica  
das son susceptibles de modificaciones de detalle en cuan  
to no alteren su principio fundamental, siendo lo que cons  
tituye la esencia del referido invento y por lo que se so  
licita Patente de Introducción por 10 años en España, sobre:

5.

"PROCEDIMIENTO PARA ENNOBLECER SUPERFICIES EXPUESTAS A FLU  
JOS TERMICOS"; caracterizándose por lo siguiente:

10.

1.- Procedimiento para ennoblecer superficies  
expuestas a flujos térmicos, especialmente a flujos térmi  
cos alternos, caracterizado porque dichas superficies se  
proveen parcial o totalmente, de un revestimiento mediante  
precipitación química de aproximadamente un 85 % hasta 99 %  
de níquel y aproximadamente un 15 hasta 1 % de boro y los  
objetos se calientan a continuación durante 15 minutos, pre  
ferentemente 30 hasta 60 minutos a temperaturas entre 300  
y 600°C, preferentemente entre 400 y 450°C.

15.

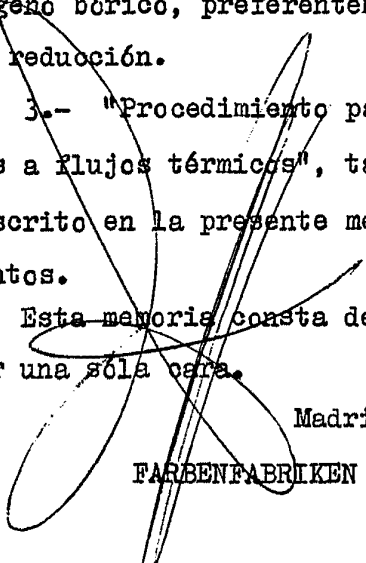
20.

2.- Procedimiento, según la reivindicación 1,  
caracterizado porque los revestimientos se aplican sobre  
las superficies por níquelado químico empleando compuestos  
de hidrógeno bórico, preferentemente boranato sódico como  
medio de reducción.

25.

3.- "Procedimiento para ennoblecer superficies  
expuestas a flujos térmicos", tal y como queda sustancial  
mente descrito en la presente memoria, e ilustrado en dibu  
jos adjuntos.

Esta memoria consta de trece hojas escritas a má  
quina por una sola cara.



Madrid, 8 FEB. 1936

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. GOMEZ ACEBO Y MODEJ  
p. p. Firmado: E. Hernández Ruiz

322777

ESCALA  
VARIABLE

10 FEB 1968

FIG. 1

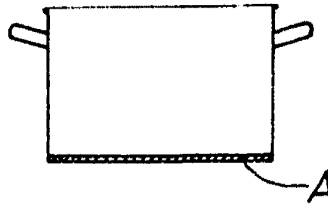


FIG. 2

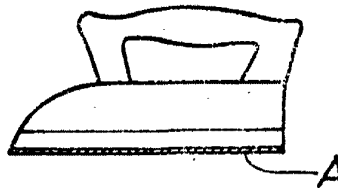
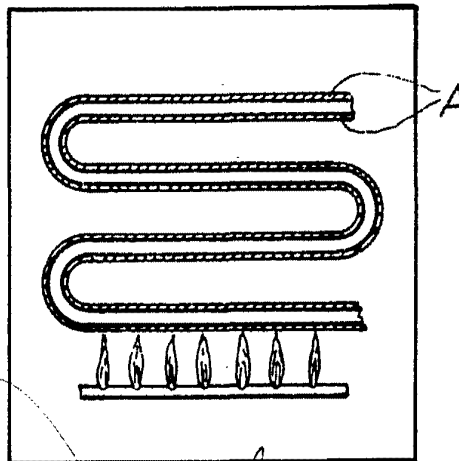


FIG. 3



8 FEB 1968

J. GOMEZ ACEBO Y MODET  
a. p. Representante: E. Hernández Ruiz