

PATENTE DE INTRODUCCION

1661/DF/BREVETS KOLENE



Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LIMPIAR METALES"

32 8956

Solicitante: KOLENE CORPORATION, entidad norteamericana, residente en 12.890 Westwood Avenue-DETROIT-MICHIGAN 48 223, EE.UU. DE AMERICA.

Para conseguir una mejor comprensión de este concepto inventivo, debe tenerse presente que se han usado ya, con anterioridad, distintos materiales en formas de sales alcalinas molidas, fundidas, para eliminar el óxido incrustado y materiales similares

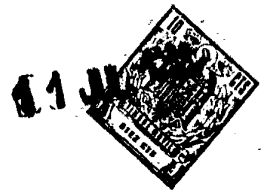


de las superficies metálicas, tales como la mezcla bien conocida descrita en la Patente Norteamericana nº 2,458,661, concedida a Webster, y otros, y conocida en el comercio con el nombre de Kolene K-1. Aunque estos materiales son extremadamente eficientes para muchas aplicaciones, se ha comprobado que con determinados problemas especialmente difíciles, las composiciones y métodos de la técnica anterior, dejan de dar resultado. Por ejemplo, las tuberías de acero inoxidable y similares, se fabrican frecuentemente por un proceso de extrusión o estirado, utilizando vidrio de varias formas como lubricante. Estos procedimientos se describen detalladamente, entre otras, en la Patente nº 2,538,917 concedida a Sejournet. El producto resultante, no solo tiene una incrustación de óxidos formada en su superficie a causa de las elevadas temperaturas utilizadas en el interior y en el exterior de la caja para la fabricación, sino que además incluye una capa tenazmente trabada, fundida y vitrificada, frecuentemente falta de uniformidad, que varía de espesor desde pocas centesimas de milímetros hasta unos 6 mm en algunos sitios. Industrialmente y para la eliminación de este revestimiento de escorias, se utilizan muchos medios mecánicos tales como el chorro de arena, pero se observará fácilmente que además de las dificultades inherentes a un procedimiento de esta naturaleza, la superficie de acero inoxidable resultante del mismo puede hallarse picada o dotada de otras señales. Aunque algunos baños alcalinos fundidos tales como Kolene K-I son útiles para la limpieza de superficies sometidas a este tipo de tratamiento, puede ser necesario sumergir el pro-



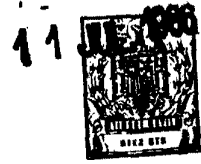
5 ducto metálico, de 6 a 8 veces, antes de separar todo el vidrio y el óxido. Esta caja de vidrio "así formada" se ha comprobado que es más difícil de limpiar que los materiales silíceos resultantes de los moldes de fundición u otros procedimientos aplicados.

10 Además de la limpieza de los metales revestidos con vidrio, resultantes de los procedimientos Sejournet y otros análogos, se ha tropezado con otros problemas difíciles utilizando materiales de la técnica anterior. Por ejemplo, la eliminación de escorias del titanio, aunque posible con composiciones corrientemente empleadas, plantea problemas especiales, dado que a las temperaturas elevadas de 482°C y superiores, necesarias para la limpieza eficiente, con anterioridad, la
15 superficie metálica tiene una tendencia a captar hidrógeno resultante de un fenómeno conocido como "acritud" para el decapado, que afecta perjudicialmente las propiedades del metal, precisando por ello el empleo de recocido en vacío. Los materiales de la técnica anterior
20 se han ensayado a temperaturas inferiores a 482°C pero a estas temperaturas de tratamiento relativamente bajas, además de una disminución apreciable en la efectividad de limpieza de las sales, el baño fundido se hace extremadamente viscoso dificultando de modo especial la limpieza.
25 Con objeto de proporcionar un procedimiento comercialmente adecuado para la limpieza de metales, es conveniente utilizar un baño de sal fundida, de una viscosidad relativamente reducida, susceptible de separar el depósito en forma de óxidos y similares, de las superficies metálicas, desplazado continuamente por agi-
30



tación del mismo de un modo análogo al descrito, por ejemplo, en la Patente Norteamericana nº2,863,465 a Shoemaker y otros, por cuyo medio la efectividad del baño se sostendrá durante un periodo prolongado de tiempo, tanto si la operación se realiza por partidas como si es de tipo continuo. Los materiales de la técnica anterior han sido especialmente ineficaces, tanto desde un punto de vista de limpieza como de eliminación, salvo el empleo de las temperaturas relativamente elevadas que antes se indican. Estos problemas, se amplian algo con el empleo de varias aleaciones de titanio que son más difíciles de desoxidar que el titanio puro, y con las cuales ha sido necesario usar temperaturas prácticamente superiores a 482°C y a veces incluso superiores a 538°C, con objeto de proporcionar un desoxidado completo.

Análogamente, muchas aleaciones falsas de acero conocidas generalmente en el comercio con la denominación de "superaleaciones" o aleaciones forjadas resistentes al calor, son especialmente difíciles de limpiar utilizando materiales de la técnica anterior. Estas aleaciones, tienen elevada resistencia oxidativa y tensil a temperaturas de 1371°C y contienen aditivos tales como cromo para combatir la oxidación, níquel manganeso, nitrógeno, molibdeno o tungsteno para hacerlas "austeníticas" y cobalto, titanio, aluminio y silicio para proporcionar nueva super-resistencia y otras características deseables para utilizarse en equipo industrial para presión elevada, motores de chorro, proyectiles dirigidos y similares. Una vez más, el empleo



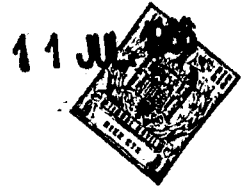
5 de límites de temperatura normales superiores a 482°C
necesarios con materiales de la técnica anterior, da
por resultado un producto que adolece de muchas de-
ficiencias. Por ejemplo, las super-aleaciones desincrus-
tadas de este modo están sometidas a la picadura, al -
ataque galvánico posible en la sal, especialmente en
aleaciones portadoras de molibdeno, y al posible endu-
recimiento con el tiempo. Además, las composiciones de
la técnica anterior a estas elevadas temperaturas, tie-
nen una tendencia a formar más óxidos sobre la superfi-
cie metálica que los eliminados en contraste con lo con-
trario del caso actual. Los intentos para utilizar tem-
peraturas inferiores que las empleadas en las super-alea-
ciones, dan por resultado una desincrustación ineficaz
y una viscosidad inicial del baño fundido que lo hace
difícil para la limpieza.

10
15
20 Constituye un objeto principal de este
invento, el proporcionar composiciones y métodos para la
limpieza de distintos metales, libres de los inconvenien-
tes anteriores y otros.

Otro objeto de este invento es propor-
cionar mezclas de sales alcalinas fundidas, prácticamen-
te anhidras, que sean especialmente adecuadas para pro-
cesos de limpieza excepcionalmente difíciles.

25 Otro objeto de este invento, es propor-
cionar un material del tipo descrito que tenga una com-
posición únicamente susceptible de uso en una gran va-
riedad de procedimientos distintos, sin modificación.

30 Un objeto especialmente importante de
este invento es proporcionar una composición dotada de



5 la capacidad de limpiar eficientemente superficies metálicas especialmente sensibles, a temperaturas relativamente bajas, por ejemplo inferiores a 482°C y con preferencia inferiores a 427°C, sin convertirse en indeseablemente viscosa y difícil para la limpieza.

Todavía otro objeto de este invento es proporcionar un método para desincrustar y quitar los materiales cristalinos obtenidos utilizando un lubricante vítreo a temperaturas elevadas.

10 Otro objeto de este invento es proporcionar un método para la desincrustación del titanio y aleaciones que contengan una parte elevada de este metal, que impiden la captación de hidrógeno, evitando así la necesidad de gastos relativos por tratamientos protectores, tales como el recocido en vacío.

15 Un nuevo objeto de este invento es proporcionar métodos para limpiar la superficie de aleaciones de acero forjado, resistentes al calor, de tal modo que se evite el efecto pernicioso sobre las características del producto.

20 Adicionalmente, constituye un objeto importante de este invento, el proporcionar una composición y método para la limpieza de metales, altamente eficientes y seguros en cuando a su funcionamiento, relativamente económicos y sencillos en su aplicación, y especialmente no-corrosivos para el equipo que se utilice.

25 Otros y nuevos objetos, consisten en la combinación especial y en las relaciones cuantitativas en las partes componentes de las composiciones y la disposición específica de las etapas de manipulación de los

30

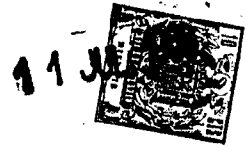


métodos.

De acuerdo con los objetos anteriores, se ha comprobado que un material de limpieza fundido, prácticamente anhidro, constituido por la mezcla siguiente, tiene todas las propiedades y características deseadas.

	<u>Material</u>	<u>Límites, peso %</u>	<u>Porcentaje de peso preferido</u>
	Nitrato sódico	9-15	12
	Cloruro sódico	5-15	10
5	Hidróxido potásico	8-20	15
10	Hidrosico sódico	50-78	63

En la preparación de las composiciones a utilizar de acuerdo con los métodos de este invento, es de importancia capital la relación ponderal entre el hidróxido potásico y el hidróxido sódico. Aunque muchas Patentes de la técnica anterior sugieren en general el empleo de uno o de ambos materiales, no se ha reconocido hasta ahora que el hidróxido potásico, proporcione ventajas únicas en la composición. El hidróxido potásico es más activo y disuelve las incrustaciones de hierro y sus óxidos, con mas facilidad que los baños de hidróxido sódico. Las composiciones análogas sin hidróxido potásico, se ha comprobado que son especialmente ineficaces e indeseables, dado que no proporcionan las propiedades excelentes del desincrustado y desvitrificación del material de este invento y, además, se comprueba que algunas veces incluso oxidan la superficie metálica que se trata, en lugar de retirar los óxidos. Una relación ponderal entre componentes de por lo menos 0,1, se ha comprobado que es necesaria para hacer



la composición eficaz como material de limpieza para muchos fines y especialmente con respecto a su eficiencia en la desincrustación del titanio, y de ciertas aleaciones del mismo difíciles de tratar. Además, la presencia del hidróxido potásico en por lo menos esta relación cuantitativa, ha proporcionado las propiedades únicas de desincrustado-desvitricación, para limpiar superficies metálicas obtenidas utilizando un lubricante vítreo. Asimismo, la conservación de este nivel de hidróxido potásico, hace el material especialmente eficaz para limpiar otras superficies metálicas normalmente difíciles, tales como las superaleaciones de acero forjado resistente al calor. El nivel superior de la relación ponderal entre hidróxido potásico e hidróxido sódico en la composición, puede ser algo variado, pero se ha observado que un valor prácticamente en exceso de 0,4 es indeseable desde el punto de vista comercial. Las ventajosas propiedades de limpieza proporcionadas por la presencia del hidróxido potásico, han de equilibrarse con su coste elevado en comparación con el hidróxido sódico, y su efecto corrosivo tanto sobre el equipo empleado, como en relación con el material sometido a tratamiento.

La presencia del nitrato sódico en el baño alcalino fundido, se ha comprobado también que es crítica para la producción de una técnica de desincrustación y desvitricado eficiente. Este material en la mezcla específica antes indicada, contribuye a las propiedades únicas del baño, y a su capacidad de empleo para fines de limpieza variados.



5 Se observará que el cloruro de sodio se incluye en un porcentaje relativamente elevado en comparación con el 1 o 2% de cloruro sódico restante en cáusticos comercialmente preparados, de su procedimiento de fabricación, este material ayuda a proporcionar un baño fundido que permanece relativamente fluido o de baja viscosidad, incluso a temperaturas de tratamiento algo reducidas, tales como inferiores a 482°C o incluso por debajo de 427°C. Como antes se indicó esta propiedad del baño fundido de este invento, es extremadamente importante para proporcionar un método comercialmente aceptable para la desincrustación continua, prolongando así su duración eficaz y evitando la contaminación indeseable del producto.

15 Aunque todos los materiales que forman parte del baño a que este invento se refiere son conocidos y se utilizan en la limpieza de superficies metálicas, la combinación especial a continuación indicada, y la relación cuantitativa específica entre los componentes de la mezcla, proporciona un resultado sinérgico que no es posible alcanzar con los materiales separados de otras combinaciones de los mismos. Específicamente, esta composición particular tiene la ventaja de ser útil sin modificación, para la limpieza de un modo eficiente en varias superficies metálicas que con anterioridad habían ofrecido dificultades.

20 Aunque es de gran importancia el que se incluyan todos los materiales en las relaciones cuantitativas anteriormente indicadas, no lo es menos el excluir algunos de los materiales que han figurado en composición



nes anteriores. Por ejemplo, algunos baños sugeridos por la técnica anterior han precisado la presencia de componentes adicionales, tales como carbonatos alcalinos. Sin embargo, se ha comprobado que los baños de esta composición han de sustituirse frecuentemente dado que su efectividad se deteriora por debajo de un punto de utilidad mínimo. Este descenso relativamente rápido de eficiencia del baño, es un resultado directo de la presencia del carbonato. Análogamente, la inclusión de otros varios materiales se ha observado que daba origen a efectos perjudiciales en el baño, en muchos casos. Los compuestos que contienen hidrógeno, tales como los hidruros y similares, hacen el baño indeseable para la limpieza del titanio dado que los efectos de la "fragilidad" debida al hidrógeno, aumentan. Así la composición específica definida por este invento y solo ella puede proporcionar las características únicas de aplicación a fines múltiples que se desean.

Con respecto a los métodos de tratamiento, el metal a limpiar se sumerge en un baño fundido, de la composición anterior, durante un periodo de tiempo que puede ser tan reducido como 30 segundos, mientras el baño se conserva a temperatura elevada. Se comprenderá que el tiempo de tratamiento dependerá del tamaño y de la pieza a trabajar así como del tipo y espesor del material a retinar, y de la temperatura de dicho baño. Aunque la temperatura puede variar entre límites separados, desde por encima de su punto de fusión a más de 538°C, la composición específica del baño de este invento permite el uso del mismo a temperaturas relativamen-



te bajas, inferiores a 482°C e incluso por debajo de 427°C en aquellos casos en que las temperaturas más elevadas resultarían indeseables, tales como en el tratamiento de titanio, aleaciones del mismo y superaleaciones de aquel. Esta capacidad evita el envejecimiento del material y otros varios fenómenos desventajosos, tales como la captación de hidrógeno, la picadura o escoriación, la oxidación y similares, como antes se indicó.

5

10

Después de la inmersión, el metal se retira del baño alcalino, se lava con preferencia en agua para eliminar todo el baño adherido a sus superficies, y se somete al decapado de modo convencional en un material ácido diluido tal como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, que puede hallarse al estado de cloruro sódico añadido al ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fluorhídrico y similares, solos o mezclados, mantenidos a temperatura elevada, por ejemplo superior a unos 37,8°C para proporcionar una superficie limpia y brillante. Los tratamientos de decapado, pueden variar en alto grado, de acuerdo con técnicas bien conocidas.

15

20

El baño de este invento, mantiene su eficiencia durante periodos prolongados, añadiéndosele de cuando en cuando pequeñas cantidades de material adicional para reemplazar las pérdidas que se presentan por la adherencia de líquido en las piezas de trabajo y sus soportes; estas adiciones intermitentes mantienen a la vez el volumen y el equilibrio del baño.

25

30

Descrito ya este invento en sus conceptos fundamentales, y en términos generales, los ejemplos es



pecíficos siguientes servirán para su aclaración aunque debe tenerse presente que estos ejemplos no deben considerarse como limitativos.

5 EJEMPLO 1.- Una carga de 770 gramos de un material de
===== la composición preferida antes indicada,
se añadió a un recipiente de sal y se calentó a una temperatura de aproximadamente 482°C. En el baño y durante periodos de tiempo comprendidos entre 30 segundos y varias horas, se sumergieron pedazos de tubo revestido de
10 vidrio e incrustado, de 508 mm. de longitud y 89 mm. de diámetro, con capas no uniformes vítreas adheridas y fundidas en su superficie, de hasta 6,35 mm. de espesor en algunos sitios, resultado de un procedimiento de extrusión tipo Sejournet. Los tubos tratados se retiraron a
15 continuación del baño, se enfriaron rápidamente en agua y se decaparon en un material ácido diluido, de modo convencional. Prácticamente se eliminaron toda la escoria y el vidrio, en la mayor parte de los casos por una sola inmersión. En casos extremadamente difíciles, una
20 sola reinmersión funcionó para limpiar por completo las superficies, teniendo el producto final un terminado brillante y sin manchas. Las incrustaciones o escorias, se retiraron fácilmente durante el tratamiento.

25 Se comprobó que piezas análogas tratadas con composiciones de la técnica anterior, precisaban de 6 a 8 inmersiones antes de limpiarse prácticamente la superficie.

30 EJEMPLO 2.- Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, ===== sumergiendo piezas en trabajo de titanio, con superficies provistas de escorias formadas por pro-



cedimientos de recocido o revenido a temperaturas superiores a 1200°C y tan elevadas como 1450°C. La temperatura del baño se conservó entre 427 y 482°C. Los productos resultantes se desincrustaron completamente sin captación de hidrógeno. Incluso reduciendo la temperatura a entre 371 y 427°C se obtuvo un excelente desincrustado, mientras que la viscosidad del baño permaneció suficientemente reducida para permitir el desenlodado satisfactorio.

Muestras análogas de titanio tratadas utilizando materiales de la técnica anterior, precisaron temperaturas superiores a 482°C para obtener el desincrustado satisfactorio, y el material captó hidrógeno dado por resultado efectos perjudiciales desde el punto de vista de las características físicas del titanio metálico en operaciones ulteriores.

EJEMPLO 3.- Se utilizó un procedimiento similar al Ejemplo 2 para desincrustar aleaciones especialmente difíciles de titanio, tales como las siguientes:

Tipo 481, que contienen 8% de manganeso;
" 461, " " 5% de aluminio y 2,5% de estaño;
" 464, " " 6% de " y 4% de vanadio, y
" 120, VCA que contiene 13% de vanadio, 11% de cromo y 3% de aluminio.

El desincrustado completamente satisfactorio de los materiales anteriores, se realizó a temperaturas inferiores a 482°C e incluso por debajo de 427°C.

El someter estos materiales a técnicas de desincrustado del tipo anterior, dió por resultado el endurecimiento con el tiempo, y otros efectos indeseables.



5 EJEMPLO 4.- Utilizando un procedimiento análogo al
===== Ejemplo 2, se desincrustaron distintas
muestras de superaleaciones de acero, condicionadas por
el tratamiento térmico y el laminado en caliente formán-
dose así capas de óxido; las muestras eran de,

Multimelt (M) - 18-22% de cromo, 18-22%
de níquel, 2,75-3,75% de molibdeno, 2-3% de tungsteno,
18-22% de cobalto, 0,75-1,5% de columbio, y el resto e-
sencialmente hierro;

10 Hasteloy X - 20-23% de cromo, 46% de ní-
quel, 8-10% de molibdeno, 0,2-1% de tungsteno, 0,5-2,5%
de cobalto, y 17-20% de hierro;

Hasteloy B - 26-30% de molibdeno, 4-6% de
hierro, el resto esencialmente níquel;

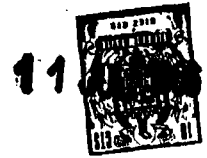
15 Hasteloy C - 13-17% de cromo, 16-18% de mo-
libdeno, 3,7-5,3% de tungsteno, 4,5-7% de hierro, y el
resto esencialmente níquel.

20 Aleación Haynes 25 - 19-21% de cromo, 9,11%
de níquel, 14-16% de tungsteno, 2% máximo, de hierro, el
resto esencialmente cobalto; y

Rene' 41 - 11,5% de cromo, 76% de níquel,
4% de silicio, otros elementos 5%.

25 El desescriado completo de estos materiales
a temperaturas inferiores a 482°C e incluso por debajo de
427°C, se ha realizado con la sal permaneciendo débil y
fluida facilitando así el desenlolo de los mismos.

30 Los tratamientos análogos de estas superalea-
ciones y de otras comparables, con composiciones de la téc-
nica anterior, precisó el empleo de temperaturas superio-
res a 482°C y dió por resultado el escoriado, el endure-



cimiento con el tiempo, el ataque galvánico, y la oxidación por la sal.

5 Se observará que se suministran composiciones y métodos para la limpieza de metales específicamente de una gran variedad de materiales normalmente difíciles, a temperaturas relativamente bajas, que satisfacen todas las condiciones de la aplicación indicadas, y otras incluyendo muchas ventajas de utilidad práctica y de importancia comercial.

10 Dado que pueden prepararse muchísimos tipos del concepto inventivo indicado, y teniendo en cuenta que pueden introducirse modificaciones de los modelos antes descritos, ha de tenerse presente que todo lo anteriormente manifestado, ha de interpretarse solo como
15 aclaratorio y no limitativo.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente
20 indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Introducción por 10 años en España sobre: "Procedimiento para limpiar metales", caracterizándose por lo siguiente:
25

1.-"Procedimiento para limpiar metales" especialmente a base de acero inoxidable, titanio o acero forjado, caracterizado porque se sumerge el metal a tratar en un baño fundido constituido esencialmente
30 por una mezcla de 9 a 15% en peso de nitrato sódico,



5 de 5 a 15% en peso de cloruro sódico, de 8 a 20% en peso de hidróxido potásico y de 50 a 78% en peso de hidróxido sódico; siendo la relación ponderal de hidróxido potásico a hidróxido sódico por lo menos, de 0,1 y prácticamente no superior a 0,4 (durante por lo menos 30 segundos) manteniendo dicho baño a una temperatura elevada, por encima de su punto de fusión, durante la inmersión, retirándose después el metal del baño citado.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha mezcla contiene esencialmente 12% en peso de nitrato sódico, 10% en peso de cloruro sódico, 15% en peso de hidróxido potásico y 63% en peso de hidróxido sódico.

15 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se incluye además las etapas de lavar el metal retirado del baño citado, en agua y de someterlo a un tratamiento de decapado en una solución de ácido diluido.

20 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura se mantiene por debajo de 482°C.

25 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura se mantiene entre 371 y 427°C.

6.- Procedimiento para limpiar metales; tal y como queda descrito sustancialmente en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 16 hojas escritas a máquina por una sola cara. **11 JUL 1966**

Madrid,

KOLENE CORPORATION.

J. GÓMEZ ACEBO Y MODET
por Firmado: A. GARCÍA BRAVO