

17 AGO. 1967



P-35.336

A. 40/II/Spain

341347

Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de ASSOCIATED CHEMICAL COMPANIES LIMITED.

entidad / de nacionalidad Británica

con domicilio en Beckwith Knowle, Harrogate, Yorkshire, Inglaterra

por: "PROCEDIMIENTO PARA CROMIZAR PIEZAS DE TRABAJO DE METAL FERREO" (Clase Internacional C23b).



La presente invención se refiere a la cromización, o impregnación con vapores de haluro de cromo, de piezas de trabajo metálicas a las que se ha dado una capa superficial porosa adherente que contiene cromo metálico, en contacto de metal a metal con la pieza de trabajo, y que están en contacto entre sí, especialmente, pero no exclusivamente, rollos cerrados de fleje de acero.

En la cromización de una pieza de trabajo metálico férrea, se pone en contacto un vapor de haluro de cromo con la superficie de la pieza de trabajo, a alta temperatura. El haluro de cromo se interacciona con el hierro en la superficie de la pieza de trabajo, produciendo cromo metálico, el cual se difunde en la superficie de la pieza de trabajo, formando una superficie de aleación de hierro/cromo por difusión.

Un método para efectuar el procedimiento de cromización comprende introducir vapor de haluro de cromo en un horno que contiene la pieza de trabajo a cromizar que es calentada hasta una temperatura del orden de 1000°C. El vapor de haluro de cromo es formado usualmente por acción de un halógeno o ácido halogenado sobre una fuente de cromo, que puede estar dispuesta dentro del horno.

Otro método para conseguir la cromización consiste en empaquetar la pieza de trabajo en una mezcla en polvo que contiene una fuente de cromo. Luego se calienta la pieza de trabajo empaquetada, usualmente en un horno herméticamente cerrado, hasta una temperatura de al menos 900°C. A esta temperatura, los ingredientes del



polvo envolvente reaccionan entre sí, produciendo haluro de cromo que luego provoca la cromización de la pieza de trabajo. Sin embargo, en este tipo de método se desperdicia mucho cromo, ya que solo aproximadamente el 40% del cromo presente en el polvo envolvente aparece realmente en la aleación superficial de hierro/cromo producida en la pieza de trabajo.

En la patente belga nº 683.362, presentada el 29-6-66, se describe un procedimiento para cromizar, que permite conseguir la utilización sustancialmente total del halógeno y cromo introducidos en el horno. Además, por ese procedimiento se puede efectuar el procedimiento de cromizar a temperaturas significativamente menores que las que hasta ahora se han considerado necesarias.

Estos métodos se basan en la libre circulación de gas sobre la superficie de la pieza de trabajo, para permitir que el haluro llegue a todas las partes de la pieza de trabajo. Sin embargo, cuando la pieza de trabajo está en contacto con otro artículo, el haluro no es capaz, ni siquiera aplicando una presión considerable, de penetrar entre las superficies que están en contacto, para provocar una magnitud de cromización uniforme y aceptable en tales superficies. Así, aunque la cromización de piezas de trabajo metálicas ha sido conocida y practicada durante muchos años, aún no se ha ideado un método práctico para la cromización satisfactoria de superficies que están en contacto entre sí, y no se creía que tal procedimiento pudiera ser de hecho posible.

Se ha propuesto variar los procedimientos de cromización en los que se pone la pieza de trabajo en un

17 AG



5 polvo envolvente que contiene las fuentes de cromo y ha-
lógeno, aplicando los reactivos de cromo y halógeno, jun-
tos, en forma de polvo, a la superficie del fleje de ace-
ro durante el arrollamiento del fleje. En esta propuesta,
el polvo era atrapado entre las convoluciones del fleje
arrollado, que luego era calentado directamente hasta -
la temperatura requerida para provocar la cromización.
Sin embargo, tal procedimiento no es practicable comer-
cialmente, ya que se pueden perder cantidades apreciables
10 de polvo de entre las convoluciones del rollo, durante -
la manipulación. Esto puede provocar una cromización de-
sigual durante el calentamiento, a no ser que se tomen-
precauciones especiales para minimizar la pérdida, por
ejemplo por soldadura de chapas terminales sobre los ex-
15 tremos abiertos del rollo. Igual que en otros procedi-
mientos que implican el uso de un polvo empaquetado, so-
lo se usará una pequeña proporción del cromo del reves-
timiento de polvo.

Otro método por el que se ha conseguido la cro-
20 mización se basa en el hecho de que cuando un articulo -
revestido de cromo es calentado hasta una temperatura -
de aproximadamente 1000°C, tiene lugar una difusión tér-
mica del cromo en el sustrato, sin ayuda de ninguna reac-
ción química. En un ejemplo propuesto de este método, la
25 pieza de trabajo fué revestida de polvo de cromo, que -
luego fué compactado sobre la superficie de la pieza de
trabajo, mediante una técnica de laminación. La pieza -
de trabajo fué calentada después en un horno, a través
del cual se hizo pasar una corriente de hidrógeno. Se -
30 propuso la inclusión de algo de halógeno en la corriente



gaseosa, para eliminar cualquier óxido presente en el -
 revestimiento de polvo. La propuesta está, restringida,
 en su descripción, a artículos que no estén en contacto
 entre sí, y se dice que para asegurar que sea eficaz -
 5 cualquier halógeno que pueda haber sido incorporado en
 la corriente gaseosa, es necesario tener espacio suficient
 te entre las superficies adyacentes de las piezas de tra-
 bajo que estén siendo cromizadas, para permitir la libre
 circulación de los gases sobre estas superficies. Además,
 10 se dice que la separación de las superficies es necesaria
 en todos los casos, para evitar que se suelden las super-
 ficies adyacentes.

Se ha descubierto ahora un método mediante el
 cual se pueden cromizar con éxito superficies en contac-
 15 to entre sí: En muchos casos, el procedimiento de la in-
 vención permite conseguir también mejor utilización, tan-
 to del cromo como del halógeno presentes en el horno de
 cromización, que la que se había considerado posible has-
 ta ahora. Sorprendentemente, no tiene lugar ninguna solda-
 20 dadura entre las superficies adyacentes. El procedimiento
 de la invención tiene también la ventaja, comercialmente
 atractiva, de que se puede usar con éxito para cromizar
 aceros que no han sido sometidos a ningún procedimiento
 de descarburización, y que no han recibido adiciones es-
 25 peciales de materiales, tales como titanio, que minimi-
 zan la migración del carbono en el acero. Esto presenta
 un contraste con otros métodos de cromizar, en los que -
 se ha considerado necesario usar tales aceros especial-
 mente tratados.

30 Por tanto, la presente invención proporciona -



17

un procedimiento para cromatizar piezas de trabajo de metales férreos, que comprende: 1) formar sobre una o más piezas de trabajo metálicas férreas, a las que se ha dado una capa superficial porosa adherente, que contiene cromo metálico en contacto de metal a metal con la pieza de trabajo, un revestimiento adherente que contiene un haluro metálico, el cual haluro metálico es uno que reaccione con el hierro, a la temperatura y en la atmósfera con que se pretende usarlo, durante el calentamiento de la pieza de trabajo revestida, provocando la formación de la aleación por difusión, para producir un haluro férreo; poner en contacto entre sí las superficies de la pieza o piezas de trabajo revestidas; y 2) calentar la pieza o piezas de trabajo revestida, en un horno, hasta una temperatura de al menos 750°C, durante el tiempo suficiente para hacer que se forme una aleación, por difusión superficial, del espesor y composición deseados, haciéndose pasar un gas de purga por el horno, suficientemente durante al menos el periodo de calentamiento, para asegurar que todos los productos nocivos de volatilización o descomposición, o el aire atrapado, que podrían ser desprendidos del revestimiento o entre las superficies de contacto, son eliminados del horno antes de que puedan causar ningún daño.

Se cree que las piezas revestidas, antes de ser calentadas para provocar la difusión, son una novedad.

Como se ha indicado antes, el procedimiento de la invención se refiere a la cromización de superficies que están en contacto entre sí, Aunque es de gran utili-



dad en el tratamiento de fleje de acero arrollado, también puede ser aplicado a la cromización de pilas de chapas no espaciadas de metal, o artículos con forma.

5 Las piezas de trabajo que han de ser crominadas según la invención son artículos de metal férreo a los que se ha dado una capa superficial de cromo adherente, en una o más caras. En el fleje u hoja de acero se prefiere revestir ambos lados. De forma algo sorprendente, se ha hallado que no se requiere usualmente el

10 revestimiento de los bordes del fleje u hojas, ya que se consigue sin él la cromización adecuada de los bordes. La capa superficial es una que contiene cromo metálico en contacto directo de metal a metal con las superficies de la pieza de trabajo. Para que la capa superficial

15 inicial pueda contener el cromo suficiente para formar la capa final deseada de aleación por difusión, sobre la superficie de la pieza de trabajo, sin ser tan espesa que pierda su porosidad, es deseable que la capa contenga al menos 20%, preferiblemente al menos 50% de cromo.

20 Preferiblemente, está en forma de cromo metálico relativamente puro, o una aleación del mismo, por ejemplo una aleación de cromo/hierro. La capa superficial puede contener también otros metales, por ejemplo níquel, que se pueda desear incorporar en la aleación superficial finalmente producida en el sustrato.

25

Como se ha indicado antes, el procedimiento de la invención es relativamente insensible al contenido de carbono en el metal férreo. Aunque en el procedimiento de la invención se pueden usar aceros a los que se hayan añadido ingredientes, tal como titanio, que -

30

07 AGO



minimicen la migración del carbono en el acero, es posi-
ble y preferido el uso de aceros normales de los que se
dispone en el comercio, por ejemplo aceros bajos en car-
bono efervescentes o coronados, aceros laminados en ca-
5 liente, aceros de contenido medio de carbono, y otros -
aceros que no hayan sido descarburizados; aceros calma-
dos con aluminio, y aceros inoxidable. Se apreciará que
la naturaleza de la pieza de trabajo influye en la natu-
raleza y espesor del revestimiento obtenido. Por tanto,
10 se puede variar la naturaleza del substrato, para produ-
cir un producto que tenga las propiedades óptimas para
el uso a que se destine.

El término "adherente" se usa aquí con el sig-
nificado de que la capa superficial de cromo, y el re-
15 vestimiento aplicado subsiguientemente, ha de estar lo
suficientemente unido a la superficie de la pieza de tra-
bajo para permitir que sea manipulada durante la trans-
ferencia desde la operación de aplicación al horno, o
bien, en el caso del fleje de acero, para permitir que
20 el fleje sea arrollado, sin que se desprenda la capa su-
perficial de cromo ni el revestimiento. La capa super-
ficial que contiene cromo puede ser depositada sobre la
superficie de la pieza de trabajo por métodos conocidos.
Entre tales métodos se incluye la deposición electrolí-
25 tica de cromo a partir de soluciones usuales de cromar,
pulverización en plasma, o a la llama, de un polvo o -
alambre que contiene cromo, y compactación, por una téc-
nica de laminación, de un polvo que contenga cromo, que
haya sido distribuido previamente sobre la superficie -
30 de la pieza de trabajo.

341347

17 489



La cantidad de cromo que se aplica inicialmente como capa superficial a la pieza de trabajo depende del uso final a que se destine la pieza de trabajo tratada, y de las propiedades deseadas para tal uso final.

5 Por ejemplo, cuando se está cromizando acero bajo en carbono, para producir una superficie resistente a la corrosión, es usual proporcionar una capa de aleación, por difusión, de cromo/hierro, sobre la superficie del acero bajo en carbono, la cual capa tiene un espesor de

10 0,05 a 0,08 micras. En las aplicaciones en que el acero bajo en carbono ha de ser estirado, o se le ha de dar forma después de cromizar, es deseable que la capa de aleación por difusión no tenga un contenido de cromo demasiado alto. Para tales aplicaciones es deseable una

15 capa de difusión que no contenga más de 30% de cromo. Para obtener tal capa de difusión de 0,05 a 0,08 micras de espesor, la capa superficial aplicada a la pieza de trabajo contiene de 120 a 190 g de cromo por m² de superficie de la pieza de trabajo. Sin embargo, como se ha

20 indicado antes, la capa superficial inicial de cromo ha de ser porosa, para permitir la difusión de vapores a través de ella. La porosidad depende en gran parte del espesor de la capa superficial y del método por el que es aplicada a la pieza de trabajo. Así, si el cromo es depositado electrolíticamente sobre la pieza de trabajo,

25 por técnicas de cromado usuales, el máximo espesor que se puede depositar sin pérdidas importantes de porosidad es del orden de 0,025 micras. Cuando el cromo es aplicado como polvo de tamaño de partícula equivalente a malla

30 B.S. 200, y este polvo es compactado sobre la pieza de -



17 A

trabajo mediante una operación de laminación, la capa superficial puede ser de hasta 0,076 micras de espesor. Así, cuando se requiere una cantidad concreta de cromo por unidad de área de la capa superficial, el método usado para conseguir esta capa superficial está determinado por el hecho de que tal método concreto produzca o no produzca una capa superficial que sea lo suficientemente porosa para facilitar la difusión de los vapores subsiguientemente formados, a través de ella. Sin embargo, se ha hallado que, en general, la aplicación de una capa superficial que tiene de 0,0025 a 0,025 micras de espesor proporciona un resultado satisfactorio con una variedad de técnicas de aplicación.

El revestimiento que se aplica a la pieza de trabajo revestida de cromo, en la parte (1) del procedimiento de la invención, antes mencionada, es uno que contiene un haluro metálico. El haluro metálico preferido es un haluro de hierro, especialmente un haluro ferroso. Los haluros de níquel son los haluros metálicos de segunda elección. Aunque se pueden usar mezclas de haluros de hierro y otros haluros metálicos, se prefiere usar exclusivamente el haluro de hierro. Los haluros metálicos usados en este procedimiento de cromización, aparte de los haluros ferrosos, son aquellos haluros metálicos que reaccionan con el hierro formando haluros ferrosos, cuando son calentados hasta la temperatura y en la atmósfera que se pretenden usar durante el calentamiento de las piezas de trabajo revestidas, para provocar la formación de la aleación por difusión. Se puede determinar fácilmente si un haluro metálico concreto es



17 49

adecuado, por un simple ensayo en el que una chapa de -
acero es revestida de una solución del haluro metálico,
o se mezclan entre sí polvos del haluro metálico y hie-
rro, para formar muestras de ensayo. Las muestras son -
5 calentadas hasta la temperatura a la que se pretende que
tenga lugar la cromización, es decir, hasta al menos -
750°C, y se mantienen a esta temperatura durante varias
horas. Para mayor conveniencia, se ha hallado que el ca-
lentamiento hasta aproximadamente 800°C proporciona una
10 indicación satisfactoria de la idoneidad o no idoneidad
del haluro metálico para su uso en el procedimiento de
cromización, Durante el calentamiento de las muestras se
hace pasar sobre ellas una corriente del gas de purga, -
tal como hidrógeno, que se pretenda usar como atmósfera
15 protectora durante la difusión, hasta el momento en que
la temperatura llegue a 400°C. Una vez alcanzado este va-
lor, se interrumpe la corriente de gas, y se eleva más
la temperatura, hasta el límite deseado. Si un haluro -
metálico va a ser adecuado para su uso en la presente -
20 invención, se habrá formado durante el calentamiento ha-
luro ferroso, que se puede detectar en la atmósfera que -
rodea a la muestra de ensayo, o sobre la superficie de -
la muestra, una vez completado el calentamiento.

El haluro preferido es cloruro ferroso o un -
25 cloruro ferroso hidratado. En vez del haluro ferroso, se
pueden usar otros compuestos de hierro y halógeno, que -
por calentamiento se descompongan o se interaccionen en-
tre sí, o con el revestimiento de cualquier hierro de la
pieza de trabajo, produciendo el haluro ferroso deseado.
30 Evidentemente, tales otros compuestos de hierro y haló-

17 AGO



5 geno no deben producir productos de volatilización o -
descomposición, que producirían un perjuicio apreciable
al revestimiento o sustrato a la temperatura a que son
liberados, como se especifica con mayor detalle más ade-
10 lante. Entre los compuestos de hierro y halógeno adecua-
dos se incluyen los haluros férricos y sus hidratos. Los
compuestos pueden formar haluros ferrosos por una reac-
ción de oxidación/reducción con el revestimiento, y pe-
siblemente también con la capa superficial. Entre los
15 haluros ferrosos y compuestos de hierro y halógeno ade-
cuados se incluyen el cloruro ferroso, bromuro ferroso,
yoduro ferroso, fluoruro ferroso, cloruro ferroso dihi-
dratado, cloruro ferroso tetrahidratado, fluoruro ferro-
so tetrahidratado, fluoruro ferroso octahidratado, yodu-
ro ferroso tetrahidratado, cloruro férrico, bromuro féé
rrico, fluoruro férrico, cloruro férrico hexahidratado,
y bromuro férrico hexahidratado. Los haluros ferrosos,
y sus precursiones de hierro y halógeno, se han de consi
20 derar como equivalentes entre sí en el procedimiento de
la invención. Aquí son denominados colectivamente con el
término haluros de hierro.

Entre otros haluros metálicos adecuados pra -
el presente uso de incluyen los de cobalto, níquel o man
25 ganeso, especialmente sus cloruros. Igual que en el caso
de los haluros de hierro, se pueden usar otros compues-
tos de metal y halógeno que inter-reaccionen entre sí,
con la capa superficial de cromo y/o con el hierro de la
pieza de trabajo, durante el calentamiento, para produ-
cir los haluros metálicos y/o directamente el haluro fe-
30 rroso, ingrediente activo de la cromización. Otros com-



puestos de metal y halógeno son considerados equivalentes de los haluros metálicos, si producen haluros ferrosos - durante el procedimiento de cromización, de acuerdo con los criterios antes expuestos, y son denominados colectivamente con el término haluro metálico. Entre otros compuestos de metal y halógeno adecuados se incluyen los hidratos de los haluros metálicos, tales como $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ y $CoCl_2 \cdot 6H_2O$.

Se apreciará que el procedimiento de cromización de la presente invención puede originar aleaciones superficiales, sobre la pieza de trabajo, que contiene una proporción del metal originalmente presente en el revestimiento de haluro metálico aplicado a la pieza de trabajo; por ejemplo, los haluros de níquel producen una superficie de aleación que contiene níquel.

Aunque el haluro metálico, y el revestimiento de haluro metálico que se aplica sobre el revestimiento que contiene cromo metálico poroso, pueden ser cualquiera de los haluros metálicos antes descritos, el procedimiento de cromización, en la parte restante de la memoria - descriptiva, se describe principalmente en relación con un revestimiento que contiene los haluros metálicos preferidos, es decir, los haluros de hierro, y cloruro ferroso en particular. Se ha de entender que la exposición es igualmente válida para los otros haluros metálicos - aquí mencionados.

Además del cloruro ferroso u otro haluro metálico, el revestimiento aplicado a la pieza de trabajo - puede contener también otros ingredientes tales como cargas, e ingredientes que ayudan a la adhesión del revesti-

17 AG 

miento a la pieza de trabajo. Sin embargo, se prefiere no usar ingredientes que no sean el haluro metálico y, como se describe más adelante, un compuesto formador de gas. El uso de cargas y coadyuvantes de adhesión puede conducir a la introducción de materiales nocivos en el sistema, y su uso es a menudo innecesario, ya que en su ausencia se consigue una adhesión satisfactoria del revestimiento.

El revestimiento que contiene el haluro de hierro es aplicado a la pieza de trabajo de forma conocida, por ejemplo por revestimiento en rodillos, aplicación a pincel, pulverización o inmersión. El revestimiento puede ser aplicado a todas las superficies expuestas de la pieza de trabajo. Sin embargo, cuando se tratan piezas de trabajo en forma de fleje o chapa, es posible conseguir resultados satisfactorios revistiendo solo uno de los lados de la pieza de trabajo y apilando o arrollando después, de manera que las superficies revestidas de haluro de hierro entren en contacto con las superficies que no han sido tratadas de esta forma. El haluro de hierro actúa entonces no solo sobre la superficie revestida de cromo a la que ha sido aplicado, sino también sobre la superficie adyacente, no revestida de haluro de hierro. Los métodos para aplicar el revestimiento requieren usualmente que el medio de revestimiento esté en forma fluida, y se pueden preparar, de forma conocida soluciones o suspensiones de los ingredientes de revestimiento. Aunque se pueden usar disolventes o diluyentes orgánicos, se prefiere usar agua, en la preparación del medio de revestimiento, y se ha hallado que el

341347

17 AGO



5 uso de agua puede ayudar en algunos casos a la adhesión del revestimiento a la pieza de trabajo. Cuando el revestimiento ha sido aplicado en forma fluida, desde luego - es necesario secar, y quizá curar, el revestimiento, para hacerle adherente, antes de apilar o arrollar. El tratamiento previo adopta usualmente la forma de un precalentamiento. La duracion y temperatura del precalentamiento dependen de la composición del revestimiento, y del disolvente o diluyente usado durante su aplicación - a la pieza de trabajo. Se ha hallado que es satisfactorio el uso de temperaturas de hasta 300°C, preferiblemente no más de 150°C, durante periodos de hasta aproximadamente 1 min.

15 Un revestimiento especialmente preferido para el presente uso consiste en cloruro ferroso hidratado y cloruro amónico (como compuesto formador de gas, que se describirá más adelante), en proporción, en peso, de 3 a 10 partes de cloruro ferroso, y 1 parte de cloruro amónico. Tal revestimiento es suficientemente adherente a la pieza de trabajo, cuando es aplicado en solución o suspensión en agua, para evitar el uso de aglutinantes o cargas.

20 El revestimiento es aplicado a la pieza de trabajo en cantidad suficiente para proporcionar la cantidad deseada de halógeno, para asegurar que la cromización - tenga lugar a velocidad razonable, al calentar la pieza de trabajo revestida. Se ha hallado que si se aplica una cantidad del revestimiento suficiente para proporcionar de 1 a 50%, preferiblemente de 5 a 30%, de la cantidad teórica de halógeno para reaccionar con todo el cromo de

30

341347

17 AGO



5 la capa superficial de la pieza de trabajo, para formar haluros de cromo, se consiguen velocidades de cromización satisfactorias. Cuando el revestimiento es aplicado a solo una superficie de la pieza de trabajo, se ha de prever una cantidad para tener en cuenta el hecho de que - aproximadamente la mitad del halógeno presente será requerido para provocar la cromización de la superficie no revestida con la que está en contacto.

10 Una vez formado en la pieza de trabajo un revestimiento adherente que contiene el haluro de hierro, aquella es tratada según la parte (2) del procedimiento de la invención. Se apreciará que hasta este punto del - procedimiento, los artículos a cromizar no tienen superficies en contacto entre sí. Sin embargo, una vez aplicado el revestimiento de haluro de hierro a las piezas 15 de trabajo, éstas pueden ser apiladas, laminadas, arrolladas, o puestas en contacto de otra forma, entre sí, para situarlas en el horno de cromización. Dado que el - revestimiento es adherente, los artículos revestidos - 20 pueden ser almacenados durante algún tiempo, antes de ser cromizados, si se desea.

25 La operación de difusión tiene lugar a temperaturas mayores que aproximadamente 750°C, y se efectúa en una atmósfera protectora, que es una atmósfera compuesta sustancialmente por hidrógeno, que es el preferido, o - uno de los gases nobles, tal como argon o helio, o cualquier mezcla de estos gases. La atmósfera contendrá también cualquier haluro reaccionante desprendido del revestimiento. Para una cromización eficaz, el ambiente del - 30 horno debe estar sustancialmente exento de sustancias -

17 AGO 19



que provocan daños, por ejemplo oxidación, carburización y/o nitruración, a la pieza de trabajo, a la capa superficial que contiene cromo, y/o al revestimiento. Entre las sustancias que provocan estos efectos perjudiciales se incluyen el oxígeno, nitrógeno, carbono, y precursores de los mismos, por ejemplo vapor de agua y aire. - Aunque teóricamente es deseable que tales sustancias - (aquí denominadas indeseables y/o perjudiciales) no estén presentes en el horno en ningún momento durante el - procedimiento, ello no es una posibilidad práctica, ya que estas sustancias están presentes o son formadas, en cierta medida, a partir de los componentes del horno, - tal como los refractarios. También entran en el horno - durante los periodos de parada entre ciclos, o por fugas. Además, en muchos casos son introducidas como componentes del revestimiento que contiene haluro metálico, o como aire atrapado entre las superficies de contacto de las piezas de trabajo revestidas. La presencia de - cantidades apreciables de tales sustancias indeseables - puede ser tolerado en el horno, con tal de que sean eliminadas sustancialmente del horno de que el horno llegue a una temperatura a la que causen daños. Esto se consigue haciendo pasar un gas por el horno. El horno es - purgado durante las primeras etapas del procedimiento - de calentamiento, y preferiblemente también antes del - calentamiento.

Esta necesidad de purgar para eliminar del - horno sustancias indeseables, permite mayor flexibilidad en la elección de los componentes del revestimiento que contiene haluro metálico. El revestimiento puede conte-

341347

17 A



ner ciertas sustancias que se volatilizan o descomponen, formando sustancias indeseables, siempre que tal volatilización o descomposición tenga lugar lo suficientemente temprano en el ciclo de calentamiento, para que las sustancias indeseables sean eliminadas sustancialmente durante la purga. Específicamente, se aprovecha de esta forma el gas de purga para utilizar haluros metálicos hidratados, de los que se dispone a menudo a menor coste que los haluros metálicos no hidratados. Análogamente, se pueden utilizar en el revestimiento haluros amónicos, como se describe con mayor detalle más adelante.

Se puede usar hidrógeno, argon o helio, y los otros gases nobles, para toda la purga, y también para formar la atmósfera protectora durante la subsiguiente cromización a temperaturas elevadas. Se pueden emplear gases de pureza comercial. Se pueden usar gases que contienen nitrógeno, tal como amoníaco de craqueo, para purgar el horno a baja temperatura, por ejemplo a menos de 400°C, y preferiblemente a temperatura menor que aproximadamente 200°C. Cuando se usa una purga inicial con un gas que contiene nitrógeno, la purga es en dos etapas, usándose hidrógeno o uno de los gases nobles, en las últimas etapas de la purga. Dado que la purga inicial del aire del horno requiere grandes volúmenes de gas de purga, se prefiere efectuar la purga inicial usando una mezcla de nitrógeno e hidrógeno, tal como 95 partes de nitrógeno y 5 partes de hidrógeno. Esta preferencia es consecuencia de factores de economía y seguridad.

Durante el calentamiento del horno, cualquier



material volátil desprendido del revestimiento, junto con aire atrapado, es eliminado en gran parte de entre las superficies de las piezas de trabajo revestidas, - particularmente cuando las áreas de las superficies en contacto son pequeñas, por expansión de estos materiales volátiles. Los materiales desprendidos, junto con los - desprendidos del horno, y cualquier aire presente, son eliminados luego del horno, mediante la corriente de gas de purga, antes de que puedan causar un daño apreciable al revestimiento o sustrato. En esta parte (2) del procedimiento de la invención, el paso del gas de purga por el horno es continuado durante al menos un periodo suficiente para asegurar que sustancialmente todos los vapores perjudiciales hayan sido eliminados de la atmósfera del horno. Aunque se puede continuar la purga del horno durante todo el calentamiento de la pieza de trabajo - revestida, hasta y a la temperatura de cromización, preferiblemente se evita tal operación, ya que puede tener como resultado la eliminación de cantidades excesivas - de los haluros reaccionantes, del revestimiento de la - pieza de trabajo, por evaporación. Por tanto, se prefiere efectuar la parte (2) del procedimiento, en la que se calienta la pieza de trabajo revestida, en dos etapas. - En la primera etapa, la pieza de trabajo revestida es - calentada en un horno, para provocar el desprendimiento de cualquier material perjudicial que pueda estar presente en el revestimiento, y el procedente de otras fuentes dentro del horno, que luego es eliminado del horno - mediante el gas de purga; luego se interrumpe la corriente de gas de purga, y en la segunda etapa se eleva más -



la temperatura del horno, para provocar la cromización de la pieza de trabajo.

5 La temperatura alcanzada durante la primera -
 etapa debe ser lo suficientemente grande para provocar -
 la vaporización de cualquier producto perjudicial, de
 volatilizaci3n y descomposici3n, que pueda ser despren-
 dido del revestimiento, pero desde luego no ha de ser
 tan alta que se evaporen del revestimiento cantidades -
 excesivas de los haluros reaccionantes. La temperatura
 10 a la que se evaporarían cantidades apreciables de los -
 haluros reaccionantes está usualmente comprendida entre
 350 y 700°C. Una vez vaporizados sustancialmente todos
 los materiales perjudiciales, y barridos del horno me-
 diante el gas de purga, la corriente de gas es interrump
 15 pida, o al menos reducida al caudal mínimo requerido pa-
 ra asegurar que el horno se mantiene bajo una ligera -
 presi3n positiva. Entonces se continúa el calentamiento
 del horno, en la segunda etapa, hasta una temperatura -
 de al menos 750°C, para provocar la cromizaci3n.

20 Aunque se puede calentar el horno directamente
 hasta la temperatura a que se evaporarían del revesti-
 miento los haluros reaccionantes,,se prefiere efectuar -
 este calentamiento en etapas, especialmente cuando las -
 áreas de las superficies en contacto son de tamaño apre-
 25 ciable. Aunque se puede conseguir una cromizaci3n adecua-
 da usando un revestimiento que solo contenga el haluro -
 de hierro, se prefiere tener presente en el revestimiento
 un compuesto que se descomponga o vaporice por calenta-
 miento, produciendo un gas que no provoque daño aprecia-
 30 ble a la temperatura a que es desprendido o está presente



en cantidad apreciable. La presencia de este compuesto es especialmente deseable cuando el revestimiento original de materiales perjudiciales, y las áreas de las superficies en contacto son grandes, dado que una cierta proporción de los materiales perjudiciales desprendidos del revestimiento será atrapada entre las superficies de contacto. El desprendimiento del gas ayuda a la eliminación, antes de que puedan provocar ningún daño apreciable al revestimiento o sustrato, del aire o productos de descomposición o volatilización del revestimiento, que pueden ser atrapados entre las superficies en contacto, y que de lo contrario podrían no ser eliminados durante esta etapa del procedimiento de calentamiento. Se prefiere que la temperatura de descomposición o volatilización del compuesto formador de gas sea lo suficientemente alta para que la vaporización de cualquier producto perjudicial del revestimiento tenga lugar antes de que tenga lugar el desprendimiento del gas del compuesto formador de gas. Se ha hallado que, en general, el uso de haluros amónicos, tales como cloruros amónico, satisface todos los requisitos antes esquematizados para el compuesto formador de gas. Aunque tales compuestos pueden originar gases nitrogenados que podrían causar daño a temperaturas suficientemente altas, estas últimas son más altas que aquellas a las que son desprendidos los gases, y la cantidad de gas residual que queda entre las superficies en contacto es demasiado pequeña para causar daño apreciable a las temperaturas más altas. El compuesto formador de gas puede estar presente en cantidad de hasta 50%, preferiblemente de 10 a 30%, en peso, basado

17



en el contenido de haluro de hierro en el revestimiento.

De la descripción que antecede se deduce que la etapa (1) de la parte (2) del procedimiento implica usualmente la siguiente secuencia de sucesos: (a) los productos de descomposición o volatilización son desprendidos del revestimiento, a una temperatura menor que aquella a la que se desprende gas del compuesto formador de gas presente en el revestimiento. La pieza de trabajo revestida permanece por debajo de esta última temperatura durante un periodo suficiente para asegurar el desprendimiento sustancialmente total de cualquier vapor perjudicial, que luego es barrido del horno por la corriente de gas de purga. Se ha hallado que, en general, el uso de temperaturas de 100 a 300°C para esta primera etapa de calentamiento proporciona resultados satisfactorios. Se observará que las temperaturas empleadas en esta primera etapa son sustancialmente iguales que las empleadas para secar o curar el revestimiento, después de su aplicación a la pieza de trabajo. Sin embargo, en este último caso se continuó el calentamiento durante solamente un periodo corto, mientras que para vaporizar los materiales perjudiciales el calentamiento se puede efectuar durante periodos prolongados; (b) cuando el horno ha estado a la temperatura deseada durante un periodo suficientemente largo para asegurar el desprendimiento de sustancialmente todos los materiales perjudiciales del revestimiento, la temperatura del horno es elevada luego hasta una temperatura que es superior a la requerida para desprender gas del compuesto formador de gas, presente en el revestimiento, pero que aún no es lo



suficientemente alta para provocar la evaporación de -
cantidades excesivas de reaccionante, del revestimiento
de haluro. En esta segunda etapa, el gas desprendido del
compuesto formador de gas expelle a los vapores perjudi-
5 ciales atrapados entre las superficies en contacto, o
retenidos en el revestimiento o en la pieza de trabajo.
Los vapores expelidos son barridos luego del horno, me-
diante la corriente de gas de purga que se está haciendo
pasar por el horno; (c) cuando los vapores perjudiciales
10 desplazados de entre las superficies en contacto por los
gases resultantes de la descomposición y/o volatilización
del compuesto formador de gas, han sido eliminados del
horno por la corriente de gas de purga, se interrumpe o
reduce el flujo de gases. La temperatura a que se inte-
15 rrumpe o reduce el flujo de gas es menor que aquella a
la que tiene lugar una vaporización excesiva de los ha-
luros reaccionantes del revestimiento, y de hecho la tem-
peratura alcanzada en el horno, cuando han sido elimina-
dos todos los vapores perjudiciales, puede estar bastan-
20 te por debajo de este límite. Se prefiere continuar el
paso de los gases de purga hasta que la temperatura lle-
gue aproximadamente a 400°C, aunque la temperatura puede
variar entre 350 y 700°C según el diseño del horno usado.
Es deseable interrumpir o reducir el flujo de gases de -
25 tal forma que el horno esté bajo una ligera presión po-
sitiva, y que se mantenga esta presión durante la cromi-
zación, para hacer mínimo el riesgo de cualquier fuga -
de aire al horno. Una vez interrumpido o reducido el -
flujo de gas a través del horno, se eleva la temperatura
30 del horno hasta aquella temperatura a la que tiene lugar

17 A



la cromización.

5 En la etapa final de la parte (2) del procedi-
miento, la temperatura del horno es elevada hasta al -
menos 750°C, y preferiblemente hasta al menos 780°C, -
para cromizar la pieza de trabajo. El horno es manteni-
do a esta temperatura elevada durante el periodo requere-
10 rido para asegurar que tenga lugar la cromización de la
pieza de trabajo. Tal periodo depende del espesor y com-
posición deseados para la aleación de cromo y hierro a
conseguir sobre la superficie de la pieza de trabajo,
y usualmente es del orden de 4 a 40 horas, a temperatu-
ras que en general están comprendidas entre 800 y 1000°C.
Aunque si se desea se pueden usar temperaturas mayores -
que éstas, la naturaleza de la pieza de trabajo impone
15 la máxima temperatura que se puede usar, dado que por
encima de una temperatura dada tiene lugar la deforma-
ción, e incluso la fusión de la pieza de trabajo. La -
máxima temperatura que se puede usar se puede determinar
en cada caso por tanteo.

20 Aunque la anterior descripción del procedimien-
to describe el calentamiento en términos de distintas -
etapas, se ha de entender que la elevación de temperatu-
ra puede ser continua en operaciones comerciales, aunque
no necesariamente a velocidad constante. Probablemente -
25 ésto es lo que sucederá en el calentamiento de hornos -
grandes, que requieren largos periodos de calentamiento,
consecuencia de una velocidad lenta de calentamiento.

30 La invención será ilustrada a continuación e
por los siguientes ejemplos, en los que todas las partes
se dan en peso.

341347



17 A3

Ejemplo 1

Un trozo de fleje de acero de 1,00 mm (0,2% de carbono) fué desengrasado en un baño disolvente de desengrasado, decapado en ácido nítrico al 10% en vol/vol, -
5 durante 10 seg, y lavado con agua. Se aplicó polvo de -
cromo metal (malla B.S. 200) a ambas superficies del fleje de acero, en cantidad de 132 g/m^2 , y se compacto haciendo pasar el fleje entre rodillos. El fleje de acero cubierto de cromo fue llevado luego por una solución de
10 cloruro ferroso tetrahidratado (4,2 partes) y cloruro amónico (0,97 partes) en agua (0,5 partes), y fué secado haciendo pasar el fleje bajo un secador infrarrojo, -
dando una captación de 43 g/m^2 de revestimiento. Una longitud de 6,1 m de fleje tratado fué arrollada bajo ten-
15 sión de 454 kg, sobre un mandril de 89 mm de diámetro exterior, y el extremo libre fué amordazado para conservar la tensión.

El rollo fué situado en un horno adecuado, -
que luego fué purgado con hidrógeno durante 3 horas a
20 250°C , tras el cual periodo se elevó la temperatura hasta 400°C , en un periodo de 1,5 horas. Se continuó el -
flujo de gas a través del horno durante 10 horas, para -
asegurar la eliminación total de los productos perjudiciales. Luego se interrumpió el flujo de gas, y se elevó la temperatura hasta 800°C , en un periodo de 4 horas,
25 y se mantuvo a esta temperatura durante 24 horas.

Después de enfriar, el rollo fué retirado del
horno y lavado con agua, para eliminar el exceso de halaruro. Las superficies tenían un color gris plata, y eran
30 resistentes a la corrosión por agua, cloruro sódico acuoso



17 AG

so, ácido nítrico acuoso, incluso des ués de ser dobla-
das. La eliminación de una porción del revestimiento, -
con una lima, y tratamiento con ácido nítrico al 50%,
hirviendo, para disolver el núcleo de acero, reveló un
5 revestimiento de 0,051 mm de espesor, que era insoluble
en ácido nítrico. Al análisis del revestimiento, después
de disolver en ácido clorhídrico, mostró un contenido de
hierro del 69%.

Ejemplo 2

10 Un trozo de chapa de acero de 1,00 mm (0,2% -
de carbono) fué desengrasado por inmersión en un limpia-
dor alcalino, y luego fué tratado anódicamente en ácido
sulfúrico al 50%, durante 30 seg, con una densidad de -
corriente igual a 43 amp/dm². La chapa fue transferida -
15 luego a un baño de revestimiento de ácido crómico, cata-
lizado, y se hizo pasar una corriente de 32 amp/dm² hasta
que se depositó una capa de cromo de 0,0076 mm de espe-
sor. Luego, la chapa cromada fué lavada, secada y sumer-
gida en una solución consistente en cloruro ferroso te-
20 trahidratado (4 partes) y cloruro amónico (1 parte) en -
agua (5 partes), y se seco bajo un calentador infrarrojo,
dando una captación de revestimiento de 43 g/m². Luego -
se situó una pila de tales chapas en un horno adecuado,
y fue sometida a un tratamiento térmico similar al usado
25 en el ejemplo 1. Al retirar la chapa del horno, se halló
que se había formado un revestimiento de cromización de
0,025 mm de espesor, que contenía 71% de hierro.

Ejemplo 3

30 Un trozo de fleje de acero de 1,00 mm (0,2% -
de carbono) fué desengrasado en un baño disolvente de -

341347



17 A

desengrasado, decapado en ácido nítrico al 10% en vol/vol. durante 10 seg, y lavado con agua. Se aplicó polvo de cromo metal malla B.S. 200 a ambas superficies del fleje de acero, en cantidad de 133 g/m², y se compactó haciendo pasar el fleje entre unos rodillos. El fleje de acero cubierto de cromo fue pasado luego por una solución de bromuro ferroso (6 partes) y cloruro amónico (1 parte) en agua (6 partes), y fué secado haciendo pasar el fleje bajo un secador infrarrojo, dando una captación de revestimiento de 43 g/m². Una cierta longitud del fleje seco fue arrollada bajo tensión de 365 kg, sobre un mandril de 8,9 cm de diámetro exterior, y el extremo libre fue amordazado para conservar la tensión.

El rollo fue puesto en un horno adecuado, que luego fue purgado con hidrógeno durante 3 horas a 250°C tras el cual período se elevó la temperatura hasta 400°C durante un período de 1,5 horas. El flujo de gas fue continuado en el horno durante 10 horas, para asegurar la eliminación sustancialmente total de los productos perjudiciales. Luego fue interrumpido el flujo de gas, y se elevó la temperatura hasta 900°C en un período de 5 horas, y se conservó a esta temperatura durante 16 horas.

Después de enfriar, el rollo fue retirado del horno y lavado con agua, para eliminar el exceso de haluro. La superficies tenían un color gris plata, y eran resistentes a la corrosión por agua, cloruro sódico acuoso y ácido nítrico acuoso, incluso después de ser dobladas. La eliminación de una porción del revestimiento, con una lima, y el tratamiento con ácido nítrico acuoso al 50%, hirviendo, para disolver el núcleo de acero, reveló un

17 AGO. 19



revestimiento de 0,066 mm de espesor, que era insoluble en ácido nítrico: El análisis del revestimiento, después de disolver en ácido clorhídrico, mostró un contenido de hierro del 71,1%.

5

Ejemplo 4

Unos trozos de fleje de acero de 1,00 mm (0,2% de carbono) fueron desengrasados en un baño alcalino de desengrasado, decapados en ácido nítrico al 10% en vol/vol, durante 10 seg, y lavados con agua. Se aplicó a ambas superficies de los flejes de acero polvo de cromo-metal menor de Malla B.S. 200, en cantidad de 161 g/m². La compactación del cromo sobre la superficie del fleje se consiguió haciendo pasar los flejes entre unos rodillos. Los flejes de acero cubiertos de cromo fueron sumergidos luego en una solución de cloruro férrico hexahidratado (5,7 partes) y cloruro amónico (1 parte) en agua (7,2 partes), y secados bajo un secador infrarrojo, dando una captación de revestimiento de 43 g/m². Luego fueron apilados los flejes de acero en un horno adecuado, que después fue cargado con hidrógeno durante 3 horas a 250°C, tras el cual primero se elevó la temperatura hasta 400°C en un periodo de 1,5 horas. Se continuó el flujo de gas a través del horno durante 14 horas, para asegurar la eliminación total de productos perjudiciales. Luego se interrumpió el flujo de gas, y se elevó la temperatura hasta 850°C durante un periodo de 4,5 horas, y se conservó a esta temperatura durante 24 horas.

10

15

20

25

30

Después de enfriar, los flejes de acero fueron retirados del horno y lavados con agua, para eliminar el exceso de haluro. Las superficies tenían un color gris -

17 AG 

plata, y eran resistentes a la corrosión por agua, cloruro sódico acuoso, ácido nítrico acuoso, incluso después de ser dobladas.

5 La eliminación de una porción del revestimiento, con una lima, y el tratamiento con ácido nítrico - acuoso al 50%, hirviendo, para disolver el núcleo de - acero, reveló un revestimiento de 0,0082 mm de espesor, que era insoluble en ácido nítrico. El análisis del re-
10 vestimiento, después de disolver en ácido clorhídrico, - mostró un contenido de hierro del 77%.

Ejemplo 5

Unos trozos de flejes de acero de 1,00 mm (-
0,2% de carbono) fueron desengrasados en un baño alcali-
no de desengrasado, decapados en ácido nítrico al 10% -
15 en vol/vol, durante 10 seg, y lavados con agua. Se apli-
có a ambas superficies de los flejes de acero polvo de
cromo metal (malla B.S. 200), en cantidad de 161 g/m².
La compactación del cromo sobre la superficie de los -
flejes se consiguió pasando los flejes entre unos rodi-
20 llos. Los flejes de acero cubiertos de cromo fueron su-
mergidos luego en una solución de yoduro ferroso (anhidro)
(4 partes) y yoduro amónico (1 parte) en agua (7,2 par-
tes), y secados bajo un secador infrarrojo, dando una -
captación de revestimiento de 43 g/m². Después se apila-
25 ron los flejes de acero en un horno adecuado, que luego
fué purgado con hidrógeno durante 3 horas a 250°C, tras
el cual periodo se elevó la temperatura hasta 400°C du-
rante un periodo de 1,5 horas. Se continuó el flujo de -
gas a través del horno durante 14 horas, para asegurar -
30 la eliminación total de los productos perjudiciales. -

17 AGO



Luego se interrumpió el flujo de gas, y se elevó la temperatura hasta 900°C en un periodo de 4 horas, y se conservó a esta temperatura durante 24 horas.

5 Después de enfriar, los flejes de acero fueron retirados del horno y lavados con agua, para eliminar el exceso de haluro. Las superficies tenían un color gris plata, y eran resistentes a la corrosión -- por agua, cloruro sódico acuoso, ácido nítrico acuoso, incluso después de ser dobladas.

10 La eliminación de una porción del revestimiento, con una lima, y tratamiento con ácido nítrico acuoso al 50%, hirviendo, para disolver el núcleo de acero reveló un revestimiento de 0,056 mm de espesor, que -- era insoluble en ácido nítrico. El análisis del revestimiento, después de disolver en ácido clorhídrico, mos
15 tró un contenido de hierro del 70%.

Ejemplo 6

Un trozo de fleje de acero de 1,00 mm (0,2% de carbono) fué desengrasado en un baño disolvente de --
20 desengrasado, decapado en ácido nítrico al 10% en vol/-vol, durante 10 seg, y lavado con agua. Se aplicó a ambas superficies del fleje de acero polvo de cromo metal (malla B.S. 200), en cantidad de 131 g/m², y se compactó pasando el fleje entre unos rodillos. El fleje de --
25 acero cubierto de cromo fué pasado luego por una solución de cloruro de níquel hexahidratado (5,7 partes) y cloruro amónico (1 parte) en agua (7,2 partes), y fué secado haciendo pasar el fleje bajo un secador infrarrojo, dando una captación de cloruros de níquel y amónico
30 igual a 43 g/m². Una longitud de 6,1 m del fleje trata-



17 AG

do fué arrollada bajo una tensión de 340 kg, sobre un -
mandril de 3,9 cm de diámetro exterior, y el extremo li-
bre fué amordazado para conservar la tensión.

5 El rollo fue puesto en un horno adecuado, que
luego fue purgado con una mezcla de hidrógeno al 10% en
vol/vol, en argon, durante 2 horas a 200°C. La tempera-
tura fue elevada luego hasta 400°C en un periodo de 2 -
horas. Se continuó el flujo de gas a través del horno -
durante 10 horas, para asegurar la eliminación total de
10 productos perjudiciales. Luego se interrumpió el flujo
de gas a través del horno, y se elevó la temperatura -
hasta 900°C en un periodo de 5 horas, y se conservó a es-
ta temperatura durante 16 horas.

15 Después de enfriar se retiró el rollo del horno,
y se lavó con agua, para eliminar el haluro residual. -
Las superficies tenían un color gris plata, y eran resis-
tentes a la corrosión por agua, cloruro sódico acuoso y
ácido nítrico acuoso, incluso después de ser dobladas.

20 La eliminación de una porción del revestimien-
to, con una lima, y el tratamiento por ebullición en áci-
do nítrico acuoso al 50%, para disolver el núcleo de ace-
ro, reveló un revestimiento de 0,064 mm de espesor, que
era insoluble en ácido nítrico. El análisis del revesti-
miento, después de disolver en ácido clorhídrico mostró
25 un contenido de hierro del 76%.

Ejemplo 7

Unos trozos de fleje de acero de 1,00 mm fue-
ron desengrasados decapados y lavados como se describe
en el ejemplo 6. Los flejes fueron revestidos de polvo -
de cromo metal, en cantidad de 172 g/m², y el polvo de -
30

17 AG



5 cromo fue compactado como en el ejemplo 6: Los flejes -
cubiertos de cromo fueron sumergidos luego en una solu-
ción de cloruro manganoso tetrahidratado (80 partes) y
cloruro amónico (14 partes) en agua (100 partes), y se-
10 cados bajo un secador infrarrojo, dando una captación -
de cloruros manganoso y amónico de 43 g/m^2 . Los flejes -
de acero fueron apilados en un horno adecuado, que fue
purgado con hidrógeno durante 3 horas a 250°C , tras el
cual período se elevó la temperatura hasta 400°C en un
15 período de 1 a 2 horas. Se continuó el flujo de gas a
través del horno durante 14 horas, a esta temperatura.
Luego se interrumpió el flujo de gas, y se elevó la -
temperatura hasta 900°C , y se mantuvo a esta temperatu-
ra durante 16 horas.

15 Después de enfriar, las chapas fueron retira-
das del horno y lavadas con agua. Las superficies tenían
un color gris plata, y eran resistentes a la corrosión
por agua, cloruro sódico acuoso, ácido nítrico acuoso,
20 incluso después de ser dobladas. El análisis del reves-
timiento de aleación de cromo/hierro, después de disol-
ver el núcleo de acero en ácido nítrico, mostró un con-
tenido de hierro del 52%. El espesor de la aleación era
de 0,038 mm. un contenido de hierro del 52%. El espesor
de la aleación era de 0,038 mm.

25 Ejemplo 8

Se repitió el experimento descrito en el ejem-
plo 7, usando cloruro cobaltoso hexahidratado en vez del
cloruro manganoso hidratado. De nuevo, los flejes de -
acero, después del tratamiento, tenían superficies de -
30 color gris plata, resistentes a la corrosión. La capa -



de aleación de cromo/hierro tenía 0,033 mm de espesor, y contenía 40% de hierro.

5 Aunque en el procedimiento se utiliza la purga, y particularmente la última etapa de la operación de purga, con hidrógeno o uno de los gases nobles, para -
eliminar sustancias que son perjudiciales para la operación de cromización, el procedimiento es lo suficientemente flexible para tolerar las pequeñas cantidades de materiales perjudiciales que puedan estar presentes bajo condiciones de operación prácticas, cuando se usan -
10 materiales de pureza comercial.

El procedimiento de la presente invención ha sido ilustrado en los ejemplos en relación con un procedimiento discontinuo, es decir, las piezas de trabajo en
15 cuya superficie se ha dado primero la capa que contiene cromo metal, y que luego son revestidas con la capa que contiene haluro, son arrolladas y/o dispuestas en una -
pila de piezas de trabajo, que luego se sitúa en un horno, y después se calienta el horno. El procedimiento es adaptable también a una operación continua en el horno, transportando rollos o pilas de las piezas de trabajo -
20 revestidas a través de un horno de túnel, que tiene zonas a diferentes temperaturas. Tal horno requeriría medios para purgar durante sus secciones iniciales, seguido por el uso de la atmósfera protectora, en las restantes
25 secciones.

El procedimiento de la presente invención es útil para cromizar pilas o rollos de metal férreo. Los -
30 rollos son formados a partir de un material de fleje continuo, que suele ser corrientemente chapa de espesor re-



lativamente pequeño. El procedimiento es útil también para producir alambre cromizado, y tubería, cromizando rollos de estos artículos. Para mayor utilidad, la operación de cromización se efectúa apilando aquellas piezas de trabajo de metal férreo que no son arrolladas -
5 fácilmente, tal como material de chapa más pesada, y -
piezas de trabajo de metal férreo en forma de fondos, -
que forman una pila encajada. Los procedimientos de la técnica anterior no han tenido éxito en la cromización de piezas de trabajo fuertemente arrolladas, o piezas -
10 de trabajo apiladas, cuando las piezas de trabajo adyacentes están en contacto directo entre sí.

Dado que se pueden hacer muchas realizaciones de la invención sin salir del espíritu y ámbito de la misma, se ha de entender que en la invención se incluyen
15 todas las modificaciones y variaciones que caigan dentro del ámbito de las reivindicaciones adjuntas.

La presente solicitud que corresponde a la -
presentada en Bran Bretaña, con fecha 7 de Junio de --
20 1.966, bajo los números 25.415/66 provisional, 29 de -
Noviembre de 1.966 nº 25.415/66 completa, 16 de Marzo -
de 1.967 nº 12445/67 y 11 de Abril de 1.968 nº 16641/67,
se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente -
Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25

- N O T A -

341347

30



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:

5 1.- Procedimiento para cromizar piezas de trabajo de metal férreo, que comprende: (1) formar sobre una o más piezas de trabajo de metal férreo, a las que se ha dado una capa superficial porosa adherente que contiene cromo metálico, en contacto de metal a metal con
10 la pieza de trabajo, un revestimiento adherente que contiene un haluro metálico, el cual haluro metálico es uno que reaccione con el hierro, a la temperatura y en la atmósfera en que se le pretende usar, durante el calentamiento de la pieza de trabajo revestida para provocar la formación de la aleación por difusión, para producir un haluro ferroso; poner en contacto entre sí las superficies de la pieza o piezas de trabajo revestidas;
15 y (2) calentar la pieza o piezas de trabajo revestidas, en un horno, hasta una temperatura de al menos 750°C, durante un tiempo suficiente para producir una aleación superficial, por difusión, del espesor y composición -
20 deseados, haciéndose pasar a través del horno un gas de purga, suficientemente durante al menos el periodo de calentamiento, para asegurar que se eliminen del -
25 horno, antes de que causen daño apreciable, sustancialmente todos los productos perjudiciales de volatilización descomposición, o el aire atrapado, que podrían ser desprendidos del revestimiento o de entre las superficies en contacto.

30 2.- Procedimiento según la reivindicación 1,



17-400

donde el haluro metálico empleado es un haluro de hierro, un haluro de níquel, un haluro de cobalto o un haluro de manganeso, o un hidrato de los mismos.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, donde el haluro metálico es un haluro ferroso o férrico, o un hidrato de los mismos.

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el haluro empleado es un cloruro.

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la pieza de trabajo revestida es calentada en un horno, a través del cual se está haciendo pasar un gas de purga, hasta una temperatura que es lo suficientemente grande para provocar la vaporización de cualquier producto perjudicial de volatilización y descomposición que se haya podido desprender del revestimiento, pero que está por debajo de la temperatura a la que se eliminarían del revestimiento, por evaporación, cantidades excesivas de haluros reaccionantes, durante un periodo suficiente para provocar el desprendimiento de sustancialmente todos los productos de volatilización y descomposición del revestimiento, y del aire atrapado entre las superficies en contacto de las piezas de trabajo revestidas; luego se interrumpe el flujo de gas; y se continúa el calentamiento de las piezas de trabajo revestidas, hasta y a una temperatura de al menos 750°C, durante el tiempo suficiente para hacer que se forme aleación, por difusión, del espesor y composición deseados.

6.- Procedimiento según cualquiera de las rei-

341347

vindicaciones precedentes, donde el revestimiento se aplica como solución o suspensión acuosa.

5 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde también está presente en el revestimiento un compuesto que se volatilizará o descompondrá por calentamiento a una temperatura menor que aquella a la que cualquiera de los materiales presentes en el horno o en el revestimiento podría causar daños al revestimiento o al sustrato, para producir un gas que no es perjudicial a la temperatura a la que es desprendido.

10 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, donde el compuesto formador de gas está presente en cantidad de hasta el 50% en peso del haluro metálico presente en el revestimiento.

15 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 u 8, donde el compuesto formador de gas comprende un haluro amónico.

20 10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 9, donde el calentamiento hasta la temperatura a la que se perderían del revestimiento, por evaporación, cantidades excesivas de haluro reactivo, se efectúa en varias etapas, donde se hace que cualquier producto perjudicial sea desprendido del revestimiento, y vaporizado, en una etapa inicial; y después, los vapores perjudiciales residuales que puedan quedar atrapados entre cualquiera de las superficies de las piezas de trabajo en contacto entre sí, son expelidos elevando la temperatura de la pieza de trabajo hasta un valor tal que se volatilice o descomponga cual--



quier compuesto formador de gas presente en el revestimiento.

5 11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 10, donde el flujo de gases de purga - a través del horno es interrumpido cuando se ha alcanzado una temperatura de 350 a 700°C.

10 12.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el calentamiento final de la pieza de trabajo revestida se efectúa a una temperatura de al menos 730°C.

15 13.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la etapa de calentamiento del procedimiento está precedida por un tratamiento previo, en el que la pieza de trabajo revestida es calentada hasta una temperatura de hasta 300°C.

14.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la capa superficial inicial de cromo ha sido obtenida por compactación de un polvo sobre la superficie de la pieza de trabajo.

20 15.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, donde la capa superficial inicial de cromo ha sido obtenida por una técnica electro-lítica.

25 16.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el revestimiento es aplicado a la pieza de trabajo en cantidad suficiente - para proporcionar de 1 a 50% de la cantidad teórica de - halógeno requerida para reaccionar con todo el cromo de la capa superficial inicial de la pieza de trabajo, para
30 formar haluros de cromo.



17. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la pieza de trabajo es una cierta longitud de fleje de acero, que ha de ser -- cromada en forma de rollo.

5

18.- Procedimiento según cualquiera de las -- reivindicaciones precedentes, donde la pieza de trabajo de metal férreo se hace de acero que no ha sido sometido a tratamiento de descarburización, o a la que no se ha añadido ningún aditivo que haga mínima la migración de carbono dentro del acero.

10

19.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, donde la pieza de trabajo se hace de acero efervescente o coronado.

20.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, donde la pieza de trabajo se hace de acero bajo en carbono.

15

21.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, donde la pieza de trabajo se hace de acero inoxidable.

20

22.- Procedimiento para cromizar piezas de -- trabajo de metal férreo.

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

La presente Memoria consta de treinta y nueve -- hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

25

Madrid, 1 ABR 1938

27-3-68/RTA.-

[Handwritten signature]

341347