

363318

P - 40.737

A 59/A.63/Spain

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE C-23
SUBCLASE C



Memoria descriptiva

5 MAR 1969

para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de ALBRIGHT & WILSON LIMITED

entidad / ~~de nacionalidad~~ británica

con domicilio en Oldbury, cerca de Birmingham, Warwickshire,  
Inglaterra.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA CROMAR SUSTRATOS DE METAL  
FERRO"  
(Clase Internacional C23c)

28.2.69

- 1 -



5 La presente invención se refiere a un procedimiento para cromar substratos de metal férreo, en el que se forma sobre el substrato una capa adherente porosa que contiene cromo, y después se somete todo a un tratamiento térmico en presencia de un haluro, para hacer que el cromo se difunda en el substrato. Tales procedimientos se denominarán en lo sucesivo "procedimientos para cromar por compactación". En la Solicitud de patente española también en tramitación nº 341347, presentada el 3 de junio de 1967, cedida ahora a los solicitantes de la presente, se describe un procedimiento de este tipo, en el que el haluro, que se define como haluro ferroso, o uno que reaccione con hierro para dar un haluro ferroso, se aplica al substrato tras la formación de la capa adherente porosa que contiene cromo. En dicha memoria se indica que es particularmente deseable usar como haluro un haluro ferroso hidratado, y entre otros sugeridos se encuentran los haluros manganeso, de níquel y de cobalto hidratados.

10  
15  
20 En la solicitud de patente española también en tramitación nº 350945, presentada el 26 de febrero de 1968, cedida ahora a los solicitantes de la presente, se describe un procedimiento de este tipo, relativamente barato, en el que la capa que contiene cromo se deriva de ferrocromo. Se indica que, para que su uso sea satisfactorio, el ferrocromo debe estar modificado de manera que se refuerce su capacidad para incrustarse en el substrato de metal férreo. Entre los métodos allí descritos para modificar el ferrocromo se encuentra la incorporación de aluminio, silicio o fósforo en la aleación. Se ha hallado ahora que la presencia de estos elementos en la capa



superficial aplicada al sustrato puede producir alguna porosidad en el revestimiento final del artículo por difusión de cromo, después del tratamiento térmico. También se ha hallado que se puede producir alguna porosidad si se incluyen otros diversos elementos en capas superficiales aplicadas al sustrato, como puede desearse, por ejemplo, por sus efectos beneficiosos sobre el procedimiento de difusión de cromo, o debido a que se desea su presencia en el revestimiento de aleación difundido. Entre tales elementos están el titanio y el tántalo.

Se cree que tal porosidad es resultado de que los elementos aditivos forman fácilmente óxidos a temperaturas menores que la temperatura usada para provocar el cromado, los cuales óxidos no son reducibles a las temperaturas usadas para cromar. Esto puede producir como resultado la formación de una película inerte de óxido en la capa superficial, y provocar así porosidad. Otros elementos aditivos, tales como vanadio, niobio y molibdeno, pueden formar, por calentamiento en contacto con haluro hidratados, óxidos u oxihaluros volátiles que provocan la pérdida de aditivo, de la superficie que se esté cromando. Los elementos tales que reaccionan fácilmente con oxígeno, a temperaturas menores que aquella a la que tiene lugar la difusión de cromo en un sustrato de metal férreo, para formar óxidos u oxihaluros, se denominan en lo sucesivo "elementos captadores de oxígeno". Entre ellos se incluyen el aluminio, silicio, fósforo, vanadio, titanio, tántalo, molibdeno y niobio.

Se ha hallado ahora que se pueden obtener revestimientos no porosos satisfactorios, por difusión de



5 cromo, sobre substratos de metal férreo, por un procedi-  
 miento de cromar por compactación, cuando hay elementos  
 captadores de oxígeno presentes en la capa que contiene  
 cromo, si se emplea como haluro uno que sea anhídrido y  
 5 reaccione con el elemento aditivo durante la etapa de tra-  
 tamiento térmico, formando su haluro. Tales haluros se de-  
 nominarán en lo sucesivo "haluros reactivos anhídros".

10 Por tanto, la presente invención proporciona  
 un procedimiento de cromar por compactación, en el que  
 se forma sobre un sustrato de metal férreo una capa ad-  
 herente porosa que contiene cromo, que también contiene  
 un elemento aditivo captador de oxígeno, y sometiéndole a  
 un tratamiento térmico para hacer que el cromo se difunda  
 en el sustrato, en presencia de un haluro reactivo anhi-  
 15 dro según se acaba de definir.

Aunque el ámbito de la invención no está en mo-  
 do alguno limitado por ninguna teoría concreta, se cree  
 que en presencia de "elementos captadores de oxígeno" son  
 de utilidad los "haluros reactivos anhídros", mientras  
 20 que los hidratados no lo son, debido a que el agua de  
 cristalización de los compuestos hidratados es desprendi-  
 da durante el tratamiento térmico, y reacciona con los  
 "elementos captadores de oxígeno", formando un óxido u  
 oxihaluro.

25 También se ha llado, sorprendentemente, que  
 ciertos haluros anhídros de los que no sería de esperar  
 que reaccionasen particularmente bien con el hierro, for-  
 mando haluros ferrosos, como se requiere para el proce-  
 dimiento descrito en la memoria presentada con el número  
 30 de solicitud 350.945, son especialmente adecuados para



ser usados en la presente invención. Entre ellos están los haluros de metal alcalino. Aunque, de nuevo, no se pretende limitarse a esta teoría, puede ser que el haluro del elemento aditivo actúe como compuesto intermedio, y reaccione a su vez con hierro, formando haluro ferroso.

Desde el punto de vista práctico, los haluros reactivos anhidros a usar en el presente procedimiento pertenecen a dos clases, concretamente aquellos que se han de aplicar en forma seca, para mayor conveniencia en forma de polvo, al sustrato de metal férreo que tiene una capa que contiene cromo, y aquellos que se pueden aplicar como solución o en forma seca. Esta última clase consta de haluros solubles en agua que forman sobre el sustrato, cuando se secan, un revestimiento de haluro anhidro.

Los haluros reactivos anhidros que no se pueden emplear en solución se pueden aplicar al sustrato de metal férreo, sobre el que se ha compactado una capa que contiene cromo, en los casos en que el tratamiento subsiguiente del sustrato sea tal que el polvo no quede suelto durante la manipulación. Entre tales haluros se incluyen el fluoruro de aluminio, manganoso, de níquel y de cobalto, y los cloruros manganoso, de níquel y de cobalto, anhidros, pero preferiblemente son el fluoruro de aluminio y el cloruro manganoso anhidros.

Los haluros que no tienen que emplearse en forma seca se aplican normalmente al sustrato por inmersión de éste en una solución del haluro, y secándole luego mediante un secador infrarrojo, por ejemplo. Los haluros que no tienen forma hidratada, que son particularmente adecua-



dos para ser aplicados de esta forma, son los haluros de metal alcalino.

5 Para mayor sencillez de aplicación y almacenamiento, se prefiere normalmente emplear haluros que no necesiten ser usados en forma seca.

10 Aunque la mayoría de los haluros anhidros a usar en la presente invención son haluros metálicos, no necesitan serlo. Por ejemplo, se puede emplear cloruro amónico. Este puede ser particularmente útil si el elemento captador de oxígeno es vanadio. En este caso, si se aplican a la superficie del sustrato vanadio o ferrovanadio finamente molidos, conteniendo éste último preferiblemente al menos 50% de vanadio, y haluro amónico, se produce cloruro vanádico, dado que el ferrovanadio reacciona con cloruro de hidrógeno a aproximadamente las temperaturas requeridas para formar cloruro de hidrógeno por descomposición de cloruro amónico.

15 Normalmente, los haluros reactivos anhidros a usar en la presente invención se aplican directamente al sustrato en forma de polvos o soluciones, dado que ello permite que el sustrato a tratar se disponga para la etapa de tratamiento térmico teniendo la superficie adyacente en contacto, por ejemplo en el caso del fleje de acero en forma de rollo cerrado. Sin embargo, si el sustrato se ha de calentar en una disposición en la que haya una separación entre superficies adyacentes, se puede introducir directamente en el horno un haluro que sea volátil a una temperatura alcanzada durante el tratamiento térmico. Por ejemplo, se puede introducir directamente en el horno tricloruro de aluminio, en vez de aplicarlo al



substrato.

Si se desea, se pueden emplear mezclas de dos o más haluros reactivos anhídros, estén o no comprendidos en la misma clase. También se ha hallado que se pueden superar los problemas asociados con la formación de compuestos intermetálicos en la capa superficial, empleando fluoruros como haluros reactivos anhídros. Estos problemas son particularmente pronunciados en el caso de que se incluya aluminio en la capa superficial, ya que este forma compuestos intermetálicos especialmente estables, en forma de aluminuros de cromo. Los fluoruros, por ser más reactivos que los cloruros, están más capacitados para romper los compuestos intermetálicos, y desprender así el cromo unido en estos compuestos, para el procedimiento de difusión. Se ha hallado que los fluoruros que son de utilidad de esta forma son los relacionados antes como de utilidad para evitar la formación de óxidos en el revestimiento.

Los haluros de metal alcalino adecuados son los fluoruros, cloruros, bromuros y yoduros de sodio y potasio. Se pueden emplear solos o en mezclas, tales como mezclas de fluoruro y cloruro potásico y de cloruros sódico y potásico. Sin embargo, se ha hallado que es especialmente beneficiosa la incorporación de haluro de metal alcalino, especialmente los bromuros o yoduros, particularmente potásicos. Se cree que esto es debido a que, incluso en sistemas en los que no hay fuente evidente de oxígeno, es posible que quede retenido algo de oxígeno residual en o sobre la superficie del substrato o del producto aplicado, y que forme zonas de porosidad en el revestimiento final. La inclusión de un bromuro o yoduro de



metal alcalino (preferiblemente potasio) en el revesti-  
miento de haluro alivia este problema. El bromuro o yodu-  
ro se disocia parcialmente a la temperatura de trabajo,  
y el metal alcalino libre capta cualquier oxígeno resi-  
5 dual, formando un óxido que es volátil y/o inofensivo.  
Los haluros de metal alcalino usados en este tipo de pro-  
cedimiento de cromar, como captadores de oxígeno, pueden  
ser la única fuente de haluro presente, o pueden estar  
presentes además de otros haluros usados normalmente para  
10 promover la acción de cromar.

Son haluros de metal alcalino particularmente  
útiles para ser usados en la presente invención el bromu-  
ro potásico, y los yoduros sódico y potásico; sin embar-  
go, se prefiere especialmente una mezcla de fluoruro po-  
15 tásico con un poco de yoduro potásico.

La capa superficial que contiene cromo y ele-  
mentos aditivos seformará sobre el substrato de cualquier  
manera que sea conveniente. Sin embargo, generalmente se  
preferirá molar una aleación que contenga los elementos  
20 deseados, hasta un tamaño de partícula menor que aproxi-  
madamente 0,12 mm, normalmente igual a aproximadamente  
0,08 mm, y esto es lo que se aplica al substrato y se com-  
pacta sobre él, por ejemplo mediante rodillos fijados de  
manera que den una presión lineal de varias toneladas por  
25 centímetro lineal, o haciendo pasar el artículo revesti-  
do a través de una boquilla. Sin embargo, si se desea, el  
elemento aditivo se puede aplicar separadamente del cro-  
mo, por ejemplo en forma de ferroaleación.

El fleje sobre el que se ha compactado el pol-  
30 vo que contiene cromo y aditivo, y sobre el que se ha



aplicado el haluro, se somete luego a un tratamiento térmico en atmósfera no perjudicial, según se define aquí, para hacer que el cromo se difunda en el substrato.

5 Aunque, como se ha indicado antes, normalmente se prefiere, por razones económicas, efectuar el tratamiento térmico requerido para los procedimientos de la invención de tal manera que sus superficies adyacentes estén en contacto, siendo esto posible si el revestimiento de haluro anhídrido se aplica directamente a la capa superficial adherente porosa que contiene cromo, también se puede emplear una técnica en la que el substrato se calienta en una forma tal que las superficies adyacentes no estén en contacto, por ejemplo en forma de rollo abierto de fleje de acero.

15 Cuando el substrato se dispone para la etapa de tratamiento térmico de tal manera que sus superficies estén en contacto, normalmente se purgará el horno haciendo pasar a través del mismo hidrógeno seco, u otro gas inerte, hasta una temperatura de aproximadamente 250 °C, para eliminar el oxígeno atmosférico y otras impurezas perjudiciales, y a esta temperatura se interrumpe la purga y luego se lleva al horno hasta la temperatura de cromar. Si se desea, se puede aplicar al substrato un compuesto que se volatilice durante el tratamiento térmico dando un producto no perjudicial que pueda ayudar a purgar, pero se ha hallado que, en general, cuando se emplean haluros anhídridos, tales auxiliares de purga no son necesarios.

25 Si el substrato se dispone de manera espaciada para el tratamiento térmico, el horno se calienta, pa-



sando por él una corriente de purga, de hidrógeno gaseoso, hasta una temperatura menor que aquella a la que sea volátil el haluro del elemento aditivo captador de oxígeno, y una vez alcanzada esta temperatura se continúa el calentamiento hasta la temperatura de cromar, en atmósfera que no es purgada ni recirculada fuera del horno.

Cualquiera que sea la forma de tratamiento térmico empleado, se ha hallado que normalmente es preferible purgar el horno durante un periodo de aproximadamente 13 horas, normalmente calentándole hasta la temperatura de purga durante un periodo de aproximadamente 3 horas, y manteniéndole así durante aproximadamente 10 horas. El substrato se mantendrá normalmente a la temperatura de cromar durante un periodo de aproximadamente 16 horas.

Aunque el procedimiento de la invención se ha descrito principalmente en relación al cromado de fleje de acero, es igualmente adecuado para otros substratos sobre los que se pueda compactar una capa adherente porosa que contenga cromo. Por ejemplo, de esta manera se pueden cromar rollos de alambre, chapas de acero y tuberías o tubos de acero.

El procedimiento de la invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

Unos trozos de acero laminado en caliente (1,90 mm), que tenía un contenido de carbono del 0,06%, fueron desengrasados en un baño alcalino de desengrasar, decapados en ácido sulfúrico inhibido caliente, decapados en ácido nítrico al 10% en vol/vol, durante 10 seg, y luego



lavados con agua. Una aleación consistente en 5% de aluminio, 78% de cromo y el resto de hierro fué molida hasta 0,08 mm, y aplicada a ambas superficies del acero, en cantidad de 161 g de cromo por m<sup>2</sup> de superficie. Después se compactó la aleación en la superficie del acero, haciendo pasar el fleje entre rodillos. Luego se aplicó fluoruro de aluminio anhidro, en forma de polvo, a una superficie de los flejes, en cantidad equivalente a 43 g por m<sup>2</sup> de superficie. Los flejes, completos con el polvo aplicado, fueron apilados juntos después, y atornillados entre chapas gruesas de acero al carbono, para simular un rollo cerrado. Después se puso la pila de chapas en un horno adecuado, que luego fué purgado con hidrógeno al 10% en argon, durante 2 horas, a 200°C. Al cabo de este tiempo se introdujo hidrógeno en el horno, y se elevó la temperatura hasta 400°C durante 10 horas, para asegurar la eliminación de los contaminantes perjudiciales. Luego se interrumpió el paso de gas por el horno, y se elevó la temperatura del horno hasta 950°C durante un periodo de 6 horas, y se mantuvo a esta temperatura durante 21 horas.

Después de enfriar, los flejes se retiraron del horno y se lavaron con agua. Las superficies tenían un color gris plateado, y eran resistentes a la corrosión por agua, cloruro sódico acuoso y ácido nítrico acuoso. El examen metalográfico reveló que la capa de aleación por difusión estaba exenta de poros. La eliminación de una porción del revestimiento, por limado, y la disolución del núcleo de acero en ácido nítrico acuoso al 50%, reveló un revestimiento de 0,076 mm de espesor, que era insoluble en ácido nítrico. El análisis del revestimien-



to, tras disolverlo en ácido clorhídrico, mostró un contenido de hierro del 74%. Un experimento similar, efectuado de la forma descrita, pero usando una solución de cloruro ferroso tetrahidratado, en vez de fluoruro de aluminio anhidro, produjo un revestimiento del que se vió, por examen metalográfico, que tenía poros diseminados, y su espesor era de 0,048 mm, medido como antes.

### Ejemplo 2

Unos trozos de acero laminado en caliente (1,98 mm), que tenía un contenido de carbono del 0,26%, fueron desengrasados en un baño alcalino de desengrasar, decapados en ácido sulfúrico inhibido caliente, decapados en ácido nítrico al 10% en vol/vol, durante 10 seg, y lavados luego con agua. Una aleación consistente en 5% de aluminio, 78% de cromo y el resto de hierro fué molida hasta 0,08 mm, y aplicada a ambas superficies del acero, en cantidad de 161 g de cromo por m<sup>2</sup> de superficie. Después, la aleación fué compactada en la superficie del acero, haciendo pasar el fleje entre rodillos. Los flejes revestidos fueron sumergidos luego en una solución de fluoruro potásico (80 partes) en agua (100 partes), y secadas bajo un secador infrarrojo, dando una captación total de fluoruro potásico igual a 43 g por m<sup>2</sup> de superficie. Después, los flejes fueron apilados juntos y atorillados entre chapas gruesas de acero al carbono, para simular un rollo cerrado. La pila de chapas fué puesta luego en un horno adecuado, que después fué purgada con hidrógeno al 10% en argon, durante 2 horas, a 200 °C. Al cabo de este tiempo se introdujo hidrógeno en el horno, y se elevó la temperatura hasta 400 °C durante 10 horas,



para asegurar la eliminación de contaminantes perjudiciales. Luego se interrumpió el paso de gas por el horno, y se elevó la temperatura del horno hasta 950 °C, durante un periodo de 6 horas, y se mantuvo a esta temperatura durante 21 horas.

Después de enfriar, los flejes fueron retirados del horno y lavados con agua. Las superficies tenían un color gris plateado, y eran resistentes a la corrosión por agua, cloruro sódico acuoso y ácido nítrico acuoso. El examen metalográfico reveló que la aleación por difusión estaba exenta de poros. La eliminación de una porción del revestimiento, por limado, y disolución del núcleo de acero en ácido nítrico acuoso al 50%, revelaron un revestimiento de 0,076 mm de espesor, que era insoluble en ácido nítrico. El análisis del revestimiento, tras disolverlo en ácido clorhídrico, mostró un contenido de hierro del 74%. Un experimento similar efectuado de la manera descrita, pero usando una solución de cloruro ferroso tetrahidratado, en vez de fluoruro potásico, produjo un revestimiento del que se vió, por examen metalográfico, que tenía poros diseminados, y su espesor era de 0,040 mm, medido como antes.

Ejemplo 3

Unos trozos de acero laminado en caliente, de 2,5 mm de espesor, y que contenía 0,05% de carbono, fueron desengrasados en un baño alcalino de desengrasar, decapados en ácido sulfúrico inhibido caliente, decapados en ácido nítrico al 10% en vol/vol, durante 10 seg, y lavados con agua. Una aleación consistente en 4,8% de



silicio, 78,3% de cromo, y el resto de hierro, fué molida hasta 0,08 mm, y aplicada a ambas superficies del acero, en cantidad de 161 g de cromo por m<sup>2</sup> de superficie. Después se compactó la aleación en la superficie del fleje, haciendo pasar el fleje entre rodillos. Los flejes revestidos fueron sumergidos luego en una solución de yoduro potásico (80 partes) en agua (108 partes), y fueron sacados bajo un secador infrarrojo, dando una captación total de yoduro potásico igual a 43 g por m<sup>2</sup> de superficie. Los flejes de acero fueron apilados juntos y atornillados entre chapas gruesas de acero al carbono, para simular un rollo cerrado, y fueron puestas en un horno adecuado, que se purgó con hidrógeno durante 2 horas a temperatura ambiente. Luego se elevó la temperatura hasta 480 °C, durante un periodo de 4 horas, y se mantuvo a esta temperatura durante 10 horas. Después se interrumpió el paso de gas por el horno, y se elevó la temperatura hasta 950 °C, durante un periodo de 6 horas, y se mantuvo a esta temperatura durante 24 horas. El examen metalográfico del acero cromado producido usando yoduro potásico mostró unas capas de aleación por difusión completamente no porosas.

Después de enfriar, los flejes fueron retirados del horno y lavados con agua. Las superficies tenían color gris plateado, y eran resistentes a la corrosión por agua, cloruro sódico acuoso y ácido nítrico acuoso. La eliminación de una porción del revestimiento, por limado, y el tratamiento con ácido nítrico acuoso al 50%, para disolver el núcleo de acero, revelaron un revestimiento de 0,079 mm que era insoluble en ácido nítrico. El análisis del revestimiento, tras disolverlo en ácido



clorhídrico, mostró un contenido de hierro del 74%.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Gran Bretaña el 9 de Febrero de 1.968 bajo el nº. 6646/68 y el 20 de Mayo de 1.968 bajo el nº.24029/68, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

### REIVINDICACIONES

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:

1.- Un procedimiento para cromar sustratos de metal férreo, que comprende formar sobre él una capa adherente porosa que contiene cromo, la cual contiene también un elemento aditivo captador de oxígeno, según se ha definido en la memoria, y someterle a un tratamiento térmico, para hacer que el cromo se difunda en el sustrato, en presencia de un haluro reactivo anhidro.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, donde, después de la aplicación del haluro al sustrato, el sustrato es empaquetado de manera que tenga sus superficies adyacentes en contacto.

3.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el haluro empleado es uno que puede aplicarse a partir de una solución.



5

4.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el haluro empleado es un fluoruro.

5

5.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el haluro empleado es un haluro de metal alcalino.

10

6.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el haluro comprende fluoruro de aluminio, sodico o potásico, cloruro manganeso, sodico o potásico, bromuro sodico o potásico, o yoduro sodico o potásico, anhídros.

15

7.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el elemento aditivo captador de oxígeno incorporado en la capa superficial que contiene cromo, es aluminio, silicio, fósforo, molibdeno, titanio, niobio o tántalo.

20

8.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el tratamiento térmico se efectúa en atmósfera no perjudicial, a temperatura comprendida entre 920 y 1000°C.

9.- Un procedimiento para cromar sustratos de metal ferreo.

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

- 5



Esta Memoria consta de diecisiete hojas escritas a máquina por una sólo cara.

Madrid, 5 MAR. 1969  
P. A.

*Arta*

1.3.69

BPD/.