

380695

P - 45.025

380695

A.87/SPAIN

SECCION TECNICA  
CLASIFICACION  
CLASE C23  
SUBCLASE C



**Memoria descriptiva**

para solicitar PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA 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 METALES  
FERROSOS"

(Clase Internacional C23c)

380695

2 JUL



La presente invención se refiere a la producción de artículos de metal férreo cromado, y a los artículos así producidos.

5 Las superficies no protegidas de los artículos de metal férreo ferroso se oxidan muy rápidamente cuando son sometidas a una atmósfera oxidante, y especialmente en presencia de humedad y a temperatura elevada. En consecuencia, es deseable aplicar un revestimiento protector adherente, que evite que se forme óxido y otros productos de corrosión. Un revestimiento protector adecuado es una aleación de hierro-cromo producida in situ por un procedimiento de cromado, en el que la superficie del sustrato de metal férreo es calentada en presencia de un material metálico que contiene cromo y un activador o vehículo volatilizable que contiene halógeno.

10 Un procedimiento de cromado de la técnica anterior implica la preparación de una suspensión que contiene una fuente finamente dividida de cromo metálico, un tipo específico de activador en estado líquido, y un material de carga; aplicar la suspensión a un artículo de metal férreo a cromar; secar la suspensión aplicada sobre el artículo; y someter luego el artículo de metal férreo a condiciones de cromado. El procedimiento de suspensión no es satisfactorio para preparar grandes cantidades de fleje o chapa de metal férreo cromado, ya que hasta ahora no ha sido posible adaptarle con éxito a líneas de revestimiento comerciales, de gran velocidad, producir así un producto cromado uniforme de calidad excepcional a bajo coste.

15 20 25 30 Otros procedimientos de cromar de la técnica an-

380695

20 J



terior implican la aplicación de una capa porosa adherente, que contiene cromo, al substrato a cromar, por ejemplo por electrolisis o deposición a la llama, de manera que la capa que contiene cromo esté en contacto de metal a

5 metal con el substrato. En un procedimiento de este tipo, un revestimiento determinado de ferrocromo en polvo es depositado sobre una o ambas superficies de un fleje de metal férreo, y el fleje revestido es laminado para densificar las partículas y producir una capa compacta de fe-

10 rrocromo sobre una o ambas superficies. La operación de densificar requiere un tren de laminación, lo que introduce complicaciones económicas y tecnológicas. Los trenes de laminación para este fin implican grandes inversiones de capital, un mantenimiento caro, mano de obra experta,

15 y problemas complejos de control de reducción. En una práctica, se aplica un activador al revestimiento densificado, en una etapa adicional de revestimiento, y el fleje se enrollado y tratado a una temperatura de cromado, en atmósfera protectora. Las etapas de densificar el re-

20 vestimiento y aplicar el activador no pueden ser realizadas a grandes velocidades del fleje sin que se encuentren problemas. Análogamente, si la capa adherente porosa es formada por otros medios que produzcan un contacto de metal a metal, tal como electrolisis, se requieren equipo

25 y técnicas relativamente complejos y caros. En otra práctica es necesario usar recocado en rollo abierto, para cromar un fleje densificado. Se ponen unos medios separadores, de alambre, entre capas o convoluciones adyacentes del fleje, revestido densificado, para proporcionar acceso para el gas activador y para evitar soldadura durante la etapa de calentamiento. Una vez completada la

30



etapa de calentamiento, el fleje cromado ha de ser desenrollado, para retirar el alambre, en aún otra etapa adicional de tratamiento. En aún otra práctica, un revestimiento de una mezcla finamente dividida de una fuente de cromo, un activador y una carga inerte es introducido en el espacio entre convoluciones del fleje, manteniendo el fleje estrechamente enrollado. En la manipulación posterior de este material enrollado, hay tendencia a que el revestimiento caiga del rollo, y para evitar esto se ponen unas piezas en los extremos.

La presente invención proporciona un procedimiento para cromar artículos de metal férreo tales como fleje y chapa, cuando se emplea un material en forma de partículas suministrador de cromo, el cual procedimiento supera muchas de las desventajas antes mencionadas. La invención puede ser adaptada fácilmente a líneas de revestimiento comerciales de alta velocidad, y se produce un producto de alta calidad uniforme, usando un mínimo de etapas de tratamiento. En consecuencia, se reducen sustancialmente los costes sin sacrificio de la calidad.

En el procedimiento de la invención se aplica el substrato una capa no perjudicial que tiene propiedades adhesivas, y se deposita sobre ella material en partículas que contiene cromo, antes de someter el substrato a tratamiento térmico. Así, la adherencia del revestimiento que contiene cromo al substrato es provocada no por contacto de metal a metal entre el cromo y el substrato, sino por acción del adhesivo.

Por tanto, la presente invención proporciona un procedimiento para cromar substratos de metal férreo, que

380695



comprende:

1) formar una capa adhesiva sobre el menos una superficie del substrato;

5 2) depositar sobre dicha capa adhesiva material en partículas que contiene cromo, para obtener sobre el substrato una capa adherente que contiene cromo;

10 3) someter el substrato revestido a una temperatura de cromado de cromado elevada, para cromar las superficies revestidas del substrato, en atmósfera protectora, en presencia de un activador que contiene halógeno.

Aunque el procedimiento de la invención es de uso general, se ha hallado que es particularmente útil para procedimientos en los que las superficies adyacentes del substrato están en yuxtaposición entre sí, y separadas solo por la capa adherente de material que contiene cromo. En este caso, la capa adherente contendrá también, normalmente, el activador que contiene halógeno. Para tal procedimiento es particularmente útil que el propio activador que contiene halógeno sea el adhesivo empleado, y, como se discutirá más adelante, ello puede conseguirse si se usa como activador un haluro de hierro.

15  
20

La invención será descrita a continuación con referencia específica al cromado de formas de metal férreo relativamente delgadas, tales como fleje continuo y chapas individuales, para las que es particularmente adecuada. Con el término "material de chapa", según aquí se usa, se pretenden abarcar el fleje continuo de metal férreo, chapas individuales de metal férreo, y similares.

25

Para llevar a la práctica una variante preferida de la invención, el material de chapa de metal férreo es

30

380695

20 JUN



sometido a un procedimiento de limpieza de la técnica anterior, para eliminar los contaminantes de la superficie, y el material de chapa limpio es secado. Se aplica una película o revestimiento uniforme de un líquido volatilizable que tiene un activador que contiene halógeno y/o un aglutinante, al menos a una superficie del material de chapa limpio y seco, y el material de chapa húmedo resultante es hecho pasar por una zona de deposición de polvo, en la que se le aplica un revestimiento en partículas de material pulverulento que contiene cromo metálico. El material de chapa recientemente revestido es calentado hasta una temperatura elevada, durante un periodo de tiempo suficiente para volatilizar el líquido del revestimiento en partículas. Por volatilización del líquido se forma un revestimiento adherente, y puede ser reunida una pluralidad de capas de material de chapa de manera que tengan las superficies adyacentes en contacto, y ser tratada sin densificar el revestimiento en partículas. El conjunto resultante es tratado a una temperatura de cromado elevada, durante un periodo de tiempo suficiente para proporcionar a ambos lados del fleje un revestimiento cromado. Como se discutirá en más detalle más adelante, se pueden hacer diversas modificaciones y mejoras de este procedimiento.

El material de chapa de metal férreo adecuado es un acero de bajo contenido en carbono, que tenga, por ejemplo, un contenido de carbono de 0,001 a 0,3%, y preferiblemente el contenido de carbono no debe exceder de aproximadamente 0,08%. Los mejores resultados se obtienen usualmente para los menores contenidos de carbono dentro del intervalo anterior, tal como aproximadamente 0,01-0,05%

380695



de carbono o menos. Se dispone en el comercio de materiales de chapa de acero adecuado con poco carbono, tal como, por ejemplo, fleje continuo laminado en frío, producido a partir de acero efervescente o acero de colada continua desgasificado bajo vacío, que tiene un contenido de carbono dentro de los intervalos citados. El espesor del material de chapa puede variar entre amplios intervalos, pero para la mayoría de los usos tiene un espesor entre aproximadamente 0,076 y 3,2 mm. La chapa negra de grosor de hojalata es satisfactoria, igual que los materiales de chapa más pesada útiles en la manufactura de silenciadores de escape de automóviles, parachoques y similares, que pueden tener espesores que varían entre aproximadamente 0,46 y 1,52 mm. Aunque actualmente se prefieren los anteriores materiales de chapa, se entiende que son satisfactorios aún otros materiales de chapa de metal férreo, y la composición química y el espesor pueden ser según las prácticas de cromado de la técnica anterior.

Los materiales de chapa de metal férreo se someten normalmente a las etapas usuales de limpieza y lavado de la técnica anterior, para eliminar suciedad, incrustaciones, aceite, grasa y otros contaminantes superficiales que afectarían adversamente a las etapas subsiguientes del procedimiento. Por ejemplo, el material de chapa puede ser tratado electrolíticamente como ánodo y/o como cátodo en electrolitos alcalinos acuosos, ser aclarado con agua y luego decapado en ácido sulfúrico. El material de chapa limpiado de esta manera puede ser lavado con agua limpia y secado, y luego está listo para ser humedecido

380695

20 JUL 1970



con el líquido que contiene el activador y/o aglutinante.

Cuando se usa un activador que tenga características de adherencia bajo las condiciones de secado, tal como cloruro ferroso y otros haluros de hierro, no es necesario aplicar un aglutinante independiente antes de la etapa de revestimiento, ya que la solución del activador es un aglutinante excelente, y se forma un revestimiento en partículas adherente uniforme. No es necesario aplicar un revestimiento en partículas sobre la superficie inferior del fleje, y ello simplifica el procedimiento, y se requiere menos equipo de revestimiento.

En los casos en que el activador no tenga características de adherencia bajo las condiciones del procedimiento, se aplica a la superficie del substrato un aglutinante independiente. Según otra variante importante de la invención, se puede aplicar un aglutinante a las superficies superior y/o inferior del material de chapa, antes, durante o después de aplicar el activador, para formar o ayudar a que se forme un revestimiento en partículas adherente de cromo. El aglutinante tiene características de adherencia bajo las condiciones del procedimiento, y se pueden usar aglutinantes de la técnica anterior, de la misma manera y en las mismas cantidades expuestas en la técnica anterior. El aglutinante puede ser aplicado en estado seco, tal como en forma de polvo finamente dividido, o en estado líquido, tal como en forma de solución, en cantidades suficientes para formar una superficie pegajosa bajo las condiciones de revestimiento de cromo. Entre los ejemplos de aglutinantes adecuados de la técnica an-

20 JUL



380695

terior se incluyen soluciones acuosas, a de 1 a 10%, y preferiblemente de 2 a 5%, de silicato sódico, metilcelulosa y polímeros tales como polivinilpirrolidona. La solución aglutinante puede ser aplicada por separado a la superficie del sustrato, en forma de película delgada, o se puede añadir un aglutinante soluble a la solución activadora, y aplicarlo junto con el activador, como se ha discutido antes.

Se entenderá que el activador y aglutinante empleados (si se emplean) no serán perjudiciales para el producto. Es decir, no tendrá, ni él mismo ni como resultado de cualquier producto de descomposición que pueda formar, efectos perjudiciales sobre el procedimiento de cromado, ni producirá inclusiones porosas en el producto cromado.

Entre los activadores a usar en la práctica de la presente invención se incluyen aquellos compuestos que contienen halógenos, y mezclas de ellos, conocidos como adecuados como fuente de halógeno en los procedimientos de cromado de la técnica anterior. Numerosos activadores de la técnica anterior, que a veces son denominados vehículos, están expuestos en las patentes EE.UU. nº. 1.853.369, 3.163.553, 3.222.212 y 3,312.546. Los haluros de hierro y/o los haluros hidratados de hierro son los activadores actualmente preferidos. Entre los ejemplos específicos se incluyen el fluoruro ferroso, cloruro ferroso, bromuro ferroso, yoduro ferroso, fluoruro férrico, cloruro férrico, y sus monodi-, tri-, tetra-, penta-, hexa y otros hidratos, todos los cuales son denominados aquí colectivamente haluros de hierro. Los más preferidos son el cloruro

380695

380695

20 JUN



ferroso y/o cloruro férrico, y los hidratos antes menciona-  
 dos del cloruro ferroso y/o férrico. Entre otros haluros  
 metálicos se incluyen los fluoruros, cloruros, bromuros  
 y/o yoduros de manganeso, cobalto, níquel, aluminio, y  
 5 metales alcalinos, y sus hidratos. Los haluros amónicos,  
 y especialmente el cloruro amónico, son útiles como acti-  
 vadores, y pueden ser usados solos o en mezcla con los  
 activadores anteriores. Cuando se usan mezclas, la pro-  
 porción en peso entre haluro amónico, por ejemplo, clo-  
 10 ruro amónico, y el activador o activadores restantes, pue-  
 de variar entre aproximadamente 1:20 y 1:3, preferible-  
 mente es de entre 1:15 a 1:6.

El activador se disuelve preferiblemente en un  
 disolvente normalmente líquido volatilizable, que pueda  
 15 ser eliminado fácilmente del revestimiento en partículas,  
 por evaporación a temperatura ambiente o por calentamien-  
 to a temperatura moderadamente elevada, tal como aproxi-  
 madamente de 35 a 200°C. Entre los ejemplos de disolventes  
 volatilizables se incluyen el agua, que usualmente se pre-  
 20 fiere para el cloruro ferroso y/o férrico y otros activa-  
 dores solubles en agua; alcoholes que contienen de 1 a 8  
 átomos de carbono; hidrocarburos líquidos, especialmente  
 fracciones destiladas de petróleo; hidrocarburos halogena-  
 dos que hierven por debajo de aproximadamente 200°C, que  
 25 contienen aproximadamente de 1 a 8 átomos de carbono; y  
 cetonas líquidas que hierven por debajo de aproximadamen-  
 te 200°C, que contienen aproximadamente de 3 a 8 átomos  
 de carbono.

No siempre es necesario que el activador esté  
 30 disuelto en el líquido volatilizable. Por ejemplo, en

380695



algunos casos el líquido volatilizable puede contener una suspensión finamente dividida del activador, y la suspensión puede ser aplicada a la superficie del material de chapa.

5           La concentración del activador en el disolvente líquido volatilizable puede variar en amplios intervalos, tales como, por ejemplo, desde al menos de 10 a 100 g/litro hasta 500 a 1000 g/litro, o hasta la cantidad requerida para producir una solución saturada del activador.

10   En general, solo es necesario que el activador esté presente en concentración que asegure que la cantidad de líquido a aplicar sobre la superficie del substrato depositará por evaporación la cantidad de activador deseada. Así, estará en gran parte determinada por el volumen de

15   líquido volatilizable que puede ser evaporado en la etapa de secado sin formar ampollas u otras imperfecciones en el revestimiento. La solución puede ser aplicada en cantidad tal que humedezca la superficie con una película uniforme de líquido, y la concentración de activador

20   se ajusta de manera que proporcione aproximadamente de 10,8 a 108 o de 10,8 a 215 g, y preferiblemente aproximadamente de 21,5 a 54 g de activador por m<sup>2</sup> por lado de área superficial a humedecer. La solución puede ser

25   aplicada a solo una o a ambas superficies del material de chapa. La solución puede ser aplicada a un lado solo por pulverización u otras técnicas adecuadas, tal como el uso de rodillos humedecidos. En los casos en que la solución es aplicada a ambas superficies, el material de

30   chapa puede ser sumergido en una masa de solución, seguido por retirar de la solución el material de chapa

380695



húmedo, haciéndole pasar entre rodillos de estrujamiento o de dosificación, para eliminar el exceso de líquido. La superficie del substrato debe ser humedecida uniformemente con una película delgada de la solución, sin que  
5 forme charcos ni escurra el líquido, para obtener los mejores resultados, y preferiblemente se aplica la solución en uno o ambos lados del substrato pulverizando una cantidad controlada de solución, o por contacto con rodillos estriados humedecidos que tienen una cantidad controlada de solución sobre ellos. En los casos en que la  
10 solución sea demasiado diluída para aplicar la cantidad deseada de activador en una aplicación, se puede hacer una pluralidad de aplicaciones, seguidas por evaporación del disolvente entre etapas, con la excepción de la última etapa, ya que el material de chapa debe estar humedecido con la solución durante la aplicación del material que contiene cromo metálico, en la etapa de revestimiento que sigue. La aplicación del activador en ambos lados del substrato permite mejor control, y supera muchos problemas prácticos de aplicación. Además, puede tener como  
20 resultado un producto mejorado, especialmente en los casos en que el material que contiene cromo es aplicado solo a una superficie. Se pueden usar soluciones más diluídas para aplicar un peso dado de activador por unidad de peso de cromo metálico, sin el problema de la solución escurra o forme charcos, según se ha discutido antes, ni de agrietamiento del revestimiento durante el secado. Se pueden obtener mayores proporciones en peso entre activador y cromo metálico, y es más fácil trabajar con las  
25 soluciones de activador más diluídas, que se requieren para  
30

20 JUL 1970



380695

conseguir una proporción en peso dada.

Se pueden emplear mezclas de dos o más activadores, y también mezclas impuras en las que se incluye un activador. Una mezcla que produce resultados desusadamente buenos es el líquido de decapado con ácido clorhídrico, gastado, que se produce en el decapado de metal férreo con ácido clorhídrico comercial. El líquido de decapado gastado contiene algo de ácido clorhídrico libre, y cantidades sustanciales de cloruro ferroso y/o férrico en forma de sus hidratos. Puede ser usado según se produce en las operaciones normales de laminación de acero, pero preferiblemente es concentrado por evaporación, de manera que aumente la concentración del contenido de cloruro ferroso y/o férrico. El líquido de decapado con ácido clorhídrico, gastado, que ha sido concentrado por evaporación hasta una densidad relativa de aproximadamente 1,3 a 1,4 g/cc, o más, produce resultados excepcionalmente buenos. Si se desea, se puede añadir cloruro ferroso y/o férrico adicional al líquido de decapado, tal como es producido o tras concentración, para aumentar la concentración del activador. Por ejemplo, el cloruro ferroso tetrahidratado puede estar presente en la solución de activador en cantidad total de 500 a 1000 g/litro, o más.

La fuente de cromo metálico puede ser cromo de pureza comercial, o cromo aleado con metales que no tengan efecto perjudicial sobre el procedimiento de cromado. Usualmente se prefiere el ferrocromo y para obtener los mejores resultados debe tener un contenido de carbono de 0,05% o menos. Las aleaciones de cromo-níquel-hierro en general, y especialmente las aleaciones que contienen el



5 cromo y el níquel aproximadamente en las proporciones en que existen en los aceros inoxidable de la técnica anterior, son también muy útiles y están abarcadas en el término materiales de fuente de cromo metálico, para los fines de la invención. El polvo de níquel también puede ser codepositado con la fuente de cromo, para proporcionar las relaciones en peso deseadas entre cromo y níquel, tales como las existentes en los aceros inoxidable de la técnica anterior. El polvo que contiene cromo puede ser

10 positado también sobre sustratos distintos de metales féreos, tales como, por ejemplo, acero revestido de níquel que tenga un espesor de revestimiento de níquel de 0,0125 a 0,05 mm, y preferiblemente igual a 0,025 mm. El contenido de cromo metálico en el material de fuente debe

15 ser al menos 20%, y para obtener mejores resultados al menos 50%. En los casos en que se emplee ferrocromo, el contenido de cromo es preferiblemente al menos 70%, y es muy satisfactorio el ferrocromo comercial que contiene aproximadamente 72 a 84% de cromo.

20 La fuente de cromo metálico está en forma de partículas, y las partículas son de un tamaño útil en el método de aplicación elegido. Aunque son adecuados cierto número de métodos de aplicación, usualmente se prefiere poner la superficie del sustrato en contacto con una

25 suspensión gaseosa de las partículas metálicas secas, bajo condiciones tales que sean dirigidas sobre la superficie húmeda. Entre los métodos adecuados para aplicar la fuente de cromo se incluyen la deposición electrostática, o el uso de una mesa vibratoria, tambor dosificador, o lecho fluidizado. El método actualmente preferido es por de-

30

380695



posición electrostática, usando aparatos y técnicas de la técnica anterior, descritos en la bibliografía y en patentes tales como la patente EE.UU. nº. 3.090.353 y patentes mencionadas anteriormente. En los casos en que la superficie del substrato esté en contacto con un aerosol de las partículas que contienen cromo, el tamaño de partícula no debe ser mayor de aproximadamente 4 mm, y preferiblemente no debe ser mayor de aproximadamente 0,595 mm. Las partículas de que se dispone en el comercio, que tienen un tamaño de aproximadamente 0,595 a 0,300 mm, preferiblemente de aproximadamente 0,155 a 0,074 mm, y para mejores resultados menos de 0,105 a 0,074 mm, son muy satisfactorias, y son tamaños de partícula prácticos que son útiles para producir revestimientos uniformes por procedimientos de deposición electrostática bien conocidos en la técnica anterior.

El material que contiene cromo es depositado sobre el substrato de metal férreo en cantidad tal que proporcione un peso deseado de cromo metálico por unidad de área superficial. En los casos en que la fuente tenga un contenido de cromo relativamente bajo, la cantidad de revestimiento a depositar se ajusta correspondientemente, para proporcionar el peso deseado de cromo metálico. Como regla general, el contenido de cromo metálico en el revestimiento debe ser al menos  $54 \text{ g/m}^2$  de área superficial a cromar, y preferiblemente al menos de 97 a  $108 \text{ g/m}^2$ . Usualmente se producen mejores resultados cuando el revestimiento contiene aproximadamente de 118 a  $162 \text{ g/m}^2$  de área superficial a cromar, y el peso del revestimiento puede ser aumentado según se desee, hasta el límite superior,

6:9-73

380695

20



que es aproximadamente de 375 a 540 g de cromo metálico por m<sup>2</sup> de área superficial a cromar. La proporción en peso entre cromo y activador es normalmente de 1:1 a 10:1, preferiblemente de 2:1 a 5:1. Se entide que los pesos de revestimiento están dados tomando como base cada lado, y están basados en el contenido de cromo metálico en los mismos.

La fuente de partículas de cromo es aplicada al substrato mientras aún está húmedo o pegajoso a causa de la solución de activador y/o aglutinante, y de preferencia inmediatamente después de la aplicación de la solución. Cuando se aplica de esta forma, la solución actúa como aglutinante temporal de las partículas metálicas. Las partículas son depositadas y conservadas sobre la superficie húmeda en forma de revestimiento uniforme de partículas de cromo, y se produce sobre el substrato una capa cromada más uniforme.

El contenido de líquido en el revestimiento en partículas puede ser eliminado por calentamiento a temperatura elevada. Esto puede efectuarse convenientemente haciendo pasar el substrato revestido a través de una estufa mantenida a una temperatura suficientemente alta para causar la rápida evaporación del líquido, y preferiblemente por encima del punto de ebullición, durante un periodo de tiempo suficiente para secar la superficie del substrato. Cuando el líquido es agua, es satisfactoria una temperatura de aproximadamente 95 a 175°C, y preferiblemente de aproximadamente 125 a 155°C, y el substrato puede ser calentado durante hasta aproximadamente 15 min, normalmente de 1 a 60, preferiblemente de 5 a 30 seg, para

380695

20



asegurar una evaporación sustancialmente total del agua,  
y la pérdida de al menos algo del agua de hidratación,  
cuando está presente en el activador. Por ejemplo, el  
agua de hidratación del cloruro ferroso tetra- o hexa-  
5 hidratado puede ser reducida hasta el mono- o dihidrato,  
y esto es deseable, ya que se debe eliminar sustancialmen-  
te toda el agua antes de comenzar la etapa de cromado. La  
eliminación del líquido produce un revestimiento en par-  
tículas adherente sobre el substrato que contiene el ac-  
10 tivador y la fuente de cromo. Sorprendentemente, los ac-  
tivadores elegidos, tal como los haluros de hierro, son  
lo suficientemente eficaces como aglutinantes para evi-  
tar que las partículas de cromo sean eliminadas fácilmen-  
te de la superficie revestida seca, por frotamiento con  
15 los dedos. Además, la superficie revestida seca puede  
ser enrollada o pasada bajo un rodillo sin pérdida sus-  
tancial del revestimiento de cromo en partículas, y no  
es necesaria ninguna etapa de densificación.

Los substratos que tienen superficies revesti-  
20 das pueden ser dispuestos para el tratamiento térmico de  
cualquier manera conveniente. Por ejemplo, pueden ser  
dispuestos en pilas, o dispuestos por separado en un hor-  
no. Las longitudes de fleje de acero pueden ser enrolla-  
das a modo de rollo abierto o cerrado. Si se emplean téc-  
25 nicas de rollo abierto, no es necesario entonces que la  
capa adhesiva aplicada al substrato contenga el activa-  
dor de halógeno, ya que éste puede ser introducido por  
separado en el horno.

Sin embargo, preferiblemente, se reúne una plura-  
30 lidad de capas del material de chapa revestida seca, para



cromar sus superficies, teniendo las capas o convoluciones adyacentes del material de chapa al menos un revestimiento adherente de cromo en partículas entre ellas. En los casos en que el material de chapa está en forma de chapas individuales, esto puede efectuarse convenientemente apilando las chapas revestidas secas en relación de superposición, sin densificar el revestimiento. Cuando el material de chapa está en forma de fleje continuo, el fleje revestido seco es enrollado, sin densificar las partículas del revestimiento que contienen cromo metálico. El fleje puede ser enrollado bajo una tensión lineal de aproximadamente 0,9 a 3,6 kg por mm de anchura del fleje, y esta magnitud de enrollamiento es satisfactoria, sin producir densificación ni deformación de las partículas del revestimiento en medida sustancial.

El conjunto preparado a partir del material de chapa revestido seco es sometido a un ciclo de tratamiento térmico bajo condiciones usuales de cromado, en atmósfera protectora. Preferiblemente, los conjuntos son puestos en un recipiente cerrado, que está provisto de un conducto de escape y conductos para suministrarle los gases deseados, para purgar el aire del recipiente con nitrógeno o un gas inerte, y para mantener una atmósfera protectora. Se proporcionan medios de calentamiento para mantener el recipiente a la temperatura deseada durante el ciclo de tratamiento térmico. En un ciclo de tratamiento térmico adecuado, el aire es reemplazado por nitrógeno, después se reemplaza la atmósfera de nitrógeno por una atmósfera protectora, incluyendo hidrógeno o una mezcla de hidrógeno o gas inerte, y los conjuntos son

380695

20 JUN



calentados hasta aproximadamente 370 a 425°C, y preferiblemente a aproximadamente 400°C, mientras se hace pasar la atmósfera protectora por el recipiente, para eliminar volátiles. Esta temperatura puede ser mantenida durante

5 aproximadamente de 5 a 20 horas, y preferiblemente durante aproximadamente 10 horas. Una vez completada la purga, la temperatura es elevada hasta aproximadamente 840 a 1010°C, y preferiblemente hasta aproximadamente 940 a 950°C, y esta temperatura de cromado es mantenida durante

10 un periodo de tiempo suficiente para cromar las superficies metálicas de la chapa. Por ejemplo, la temperatura de cromado puede ser mantenida durante de 10 a 80 horas, y preferiblemente durante aproximadamente de 20 a 40 horas. Durante este periodo de tiempo, el recipiente no es

15 purgado, y la atmósfera es mantenida a una presión positiva de 25 a 51 mm de agua. La atmósfera del recipiente puede ser hidrógeno puro, o una mezcla de un gas inerte, tal como argón o helio, e hidrógeno. Durante la etapa de cromado, el activador proporciona halógeno entre las capas

20 adyacentes de material de chapa del conjunto, y especialmente en las proximidades del material de chapa. Como es bien entendido en la técnica, el halógeno ayuda a y favorece el cromado de las superficies adyacentes, en un periodo de tiempo mínimo.

25 Una vez completada la etapa de cromado, la temperatura es reducida hasta aproximadamente de 340 a 400°C, o menos, y la atmósfera protectora que contiene hidrógeno puede ser reemplazada por nitrógeno gaseoso. Tras reducir la temperatura aún más, hasta aproximadamente 66 a 99°C,

30 o menos, el horno puede ser abierto y el material de chapa

380695

380695

20 JUN 1946



cromada es retirado. El material de chapa cromada es so-  
metido a lavado con pulverizadores de agua, y/o es puesto  
en contacto con cepillos accionados mecánicamente, para  
eliminar productos químicos residuales y carga inerte,  
5 cuando están presentes. Después, el material de chapa cro-  
mada puede ser cepillado, o se le puede dar otro trata-  
miento mecánico, para producir un acabado lustroso, o  
puede ser endurecido por laminación.

El procedimiento de la invención puede ser adap-  
10 tado fácilmente al funcionamiento de líneas continuas de  
revestimiento de fleje, y especialmente a líneas de alta  
velocidad, que trabajan a velocidades del fleje de varios  
cientos de metros por minuto, o más, donde los tratamien-  
tos críticos para producir el revestimiento adherente son  
15 efectuados mientras el fleje se desplaza sustancialmente  
en línea recta. El fleje es desenrollado continuamente y  
pasado por zonas sucesivas, para limpiar el fleje en hú-  
medo, secar el fleje limpio, aplicar una solución de un  
activador y/o aglutinante sobre la superficie superior del  
20 fleje seco, y preferiblemente también sobre la superficie  
inferior, depositar electrostáticamente la fuente de cro-  
mo en partículas, sobre al menos la superficie superior  
del fleje húmedo, y también, si se desea, sobre la super-  
ficie inferior, secar el revestimiento para formar un re-  
25 vestimiento adherente en partículas, y enrollar luego. El  
fleje es pasado de preferencia horizontalmente por la zo-  
na de deposición electrostática y por el horno, sin entrar  
en contacto con rodillos de por el lado revestido de cro-  
mo, con lo que el revestimiento de cromo en partículas que  
30 está sobre la superficie superior no es alterado antes de

380695

20



secar la solución y enrollar.

Se entiende que hay un activador presente en el momento de cromar, y que puede ser añadido en forma de polvo seco, como solución, o como gas, por cualquier método conveniente de la técnica anterior. Por ejemplo, si hay espacios entre superficies adyacentes del sustrato, se puede introducir un gas que contenga halógeno en el recipiente cerrado, en el momento de cromar, o se puede aplicar un activador en polvo seco, o una solución de activador, al material de chapa, por cualquier método conveniente adecuado, antes, durante o después de revestir con el revestimiento en partículas adherente que contiene cromo.

En los casos en que el revestimiento adherente de cromo en polvo es aplicado solo a la superficie superior del fleje, aún es posible, sorprendentemente, cromar ambas superficies. Ello se consigue sin necesidad de carga ni material de separación entre convoluciones adyacentes del fleje, ya que no hay tendencia a que se adhieran las chapas adyacentes. Cuando se desee, se puede emplear recocado en rollo abierto para la etapa de cromado, cuando el sustrato es revestido con cromo en uno o ambos lados.

No es necesario usar carga inerte tal como óxido refractario en polvo, pero se puede usar cuando se desee; por ejemplo, su presencia puede ser útil cuando se croman aceros especiales particulares. Si se emplea, se prefiere mezclar la carga con la fuente de cromo, y la mezcla es aplicada a la superficie del sustrato, humedecida con la solución de activador y/o aglutinante, por deposición.



electrostática, sin cambiar otras variables del procedimiento preferido antes discutido.

5 El procedimiento de la invención es especialmente útil para producir sobre sustratos de metal férreo una capa cromada que tenga un espesor de aproximadamente 0,025 a 0,075 mm. El material de chapa con revestimientos cromados que tienen espesores de 0,0375 a 0,0625 mm es especialmente útil en muchas aplicaciones comerciales, y puede ser producido fácilmente. El contenido medio de cromo en la capa cromada debe ser preferiblemente aproximadamente de 12 a 30%, y para los mejores resultados es aproximadamente de 18 a 25%.

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

15

EJEMPLO I

En este ejemplo se ilustra el uso de una solución acuosa de cloruro ferroso como aglutinante para el revestimiento de ferrocromo en polvo.

20

Un fleje de acero con poco carbono, que tiene un espesor de 0,625 mm, es limpiado electrolíticamente en solución alcalina acuosa de tipo conocido, siguiendo prácticas de la técnica anterior, y es aclarado con agua limpia para eliminar la solución alcalina de limpieza, decapado en ácido sulfúrico acuoso, aclarado con agua limpia para eliminar el exceso de solución de decapado, y secado.

25

El fleje limpio es pasado entre pulverizadores, y se aplica una solución acuosa que contiene aproximadamente 90 g de cloruro ferroso tetrahidratado por 100 ml de agua, en cantidad tal que humedezca las superficies superior e inferior. El fleje húmedo es pasado entre rodillos escurri-

30

380695

20



dores de caucho, para distribuir la solución sobre las superficies superior e inferior, en forma de película líquida uniforme que, por secado, depositará sobre ellas un revestimiento que contiene  $43 \text{ g/m}^2$  por lado, cuando se calcula como cloruro ferroso dihidratado.

El fleje húmedo es pasado por una zona de deposición electrostática horizontal, y se deposita electrostáticamente ferrocromo en polvo, que tiene un contenido de cromo del 84%, sobre las superficies superior e inferior del fleje, en presencia de la película líquida de solución. El ferrocromo en polvo es depositado uniformemente sobre las superficies tanto superior como inferior del fleje, en cantidad tal que proporcione  $137 \text{ g}$  de cromo metálico por  $\text{m}^2$  por lado.

El fleje revestido que sale de la zona de deposición electrostática es llevado horizontalmente a través de una estufa de infrarrojos, y es calentado en él hasta una temperatura de  $121^\circ\text{C}$ . El contenido de agua en la solución es eliminado en la estufa, sin formar ampollas u otras imperfecciones en el revestimiento a causa del escape de vapor de agua. También se elimina parte del agua de hidratación del cloruro ferroso tetrahidratado, ya que el cloruro ferroso seco resultante contiene aproximadamente de 1 a 2 moléculas de agua de hidratación por molécula de cloruro ferroso. El revestimiento en partículas seco de ferrocromo, sobre cada lado del fleje, es adherente y no puede ser eliminado fácilmente frotando con los dedos, la superficie del fleje tiene aspecto de lija, ya que las partículas, uniformemente espaciadas, están fuertemente adheridas a la superficie del fleje por sus



porciones inferiores, y las porciones superiores de las partículas se extienden hacia arriba desde ella, en relación de separación, y presenta gran área superficial por unidad de peso, para reaccionar con el activador. Además, 5 el revestimiento adherente de ferrocromo no es eliminado al enrollar el fleje, y las partículas permanecen uniformemente distribuídas a través de las superficies del fleje impiden el contacto directo entre las superficies de metal férreo de las convoluciones adyacentes del rollo, 10 y no se necesita separador refractario para evitar soldadura. Además, la circulación de gases en la zona adyacente a la superficie del fleje, durante los subsiguientes tratamientos indicados más adelante, se mejora, ya que hay una cierta cantidad de espacio de aire libre entre 15 las porciones elevadas de las partículas espaciadas y las convoluciones adyacentes del rollo.

El rollo de fleje revestido seco es puesto en un horno provisto de conducto de escape y conductos para suministrar una atmósfera protectora, y el horno es aislado de la atmósfera que lo rodea. El aire inicialmente 20 presente en el horno cerrado es purgado haciendo pasar nitrógeno gaseoso a través del mismo. Tras eliminar el aire, la atmósfera de nitrógeno es reemplazada por una atmósfera protectora que contiene hidrógeno. El horno 25 calentado a 400°C, y esta temperatura es mantenida durante 10 horas. Durante el periodo de 10 horas, la presión dentro del horno es mantenida a sustancialmente la presión atmosférica, mientras se purgan del horno los materiales volátiles. Luego se eleva la temperatura hasta 30 925°C sin más purga, y esta temperatura es mantenida

380695



5 durante 20 horas. Se mantiene dentro del horno una atmósfera protectora de hidrógeno, a una presión positiva de 25 a 51 mm de agua, y el mantenimiento a 925°C durante 20 horas tiene como resultado el cromado de ambas superficies del material de fleje. Al final de las 20 horas, el horno es enfriado hasta 210°C, y la atmósfera de hidrógeno es reemplazada por atmósfera de nitrógeno. El horno es enfriado luego hasta 175°C, y es abierto para retirar el rollo de fleje cromado. El fleje cromado es  
10 desenrollado, lavado con agua para eliminar productos químicos residuales, cepillado para darle un acabado lustroso, y endurecido por laminación.

15 Las medidas de espesor metalográficas en el revestimiento cromado indican un espesor de la capa uniforme igual a 0,041 mm. El espesor total de revestimiento cromado, en una hoja individual según se mide con un micrómetro es 0,1 mm. El análisis del revestimiento cromado individual muestra un contenido medio de cromo de 20,4%.

20 Los paneles preparados de esta manera pasaron con éxito el método de ensayo de laboratorio nº. 461-H-83 para tubos de escape, de fecha 25 junio 1956, prescrito por el Laboratorio de Corrosión de la división de Ingeniería de la Chrysler Corporation.

#### EJEMPLO II

25 Se sigue el método general del ejemplo I, con la excepción de que se emplea un fleje de acero con poco carbono que tiene un espesor de 0,74 mm, y de que se densifica el revestimiento adherente en partículas de ferrocromo, sobre la superficie del fleje seco, por lamina-



ción antes de enrollar.

Los datos obtenidos en este ejemplo muestran que el espesor de la capa uniforme de revestimiento cromado es 0,041 mm, y que el espesor total del revestimiento cromado es 0,1 mm. El análisis de la hoja individual indicó un contenido medio de cromo del 20,5%. Unos paneles preparados de esta manera pasaron el ensayo de tubos de escape descrito en el ejemplo I.

10

### EJEMPLO III

Se sigue el método general del ejemplo I, con la excepción de que se sustituye la solución acuosa de cloruro ferroso por líquido gastado de decapado con ácido clorhídrico.

15

El líquido gastado de decapado se produce en el decapado, usual en la laminación de aceros, del fleje de metal férreo con ácido clorhídrico acuoso. El líquido de decapado tiene una densidad relativa de 1,25 g/cc tal como es producido, y contiene cloruro ferroso hidratado y algo de ácido clorhídrico libre. El líquido de decapado es concentrado por evaporación hasta una densidad relativa de 1,37 g/cc, antes de ser usado. El peso de cloruro ferroso depositado sobre la superficie del fleje es el mismo que en el ejemplo I.

20

Los resultados obtenidos en este ejemplo son comparables a los del ejemplo I. Así, el líquido gastado de decapado con ácido clorhídrico es una excelente fuente de cloruro ferroso acuoso para ser usado en la invención.

380695

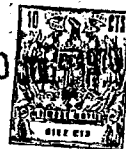


EJEMPLO IV

Se sigue el método general del ejemplo I, con la excepción de que se emplea un fleje de acero con poco carbono, con toda su dureza, que tiene un espesor de 0,89 mm, aplicando a las superficies de fleje 32 a 38 g de cloruro ferroso por m<sup>2</sup> por lado, cuando se calcula como dihidrato; aplicando el ferrocromo en polvo a solo la superficie superior del fleje; depositando sobre la superficie superior un revestimiento en partículas de ferrocromo que tiene un contenido de cromo metal de 273 g/m<sup>2</sup>. Así, en el fleje está presente la misma cantidad total de cromo metálico, pero la superficie inferior no está revestida. El fleje revestido seco es enrollado sin densificar por laminación el revestimiento en partículas de ferrocromo. Este rollo fué cromado a 950°C durante el periodo de 20 horas.

Los datos obtenidos en esta experiencia indican que el revestimiento cromado tiene un espesor uniforme de revestimiento de 0,064 mm en ambas superficies, y un espesor total de revestimiento cromado igual a 0,127 mm en la superficie cromada y a 0,089 mm en la inferior. La película cromada individual tenía un contenido medio de cromo igual a 20,2%. Los paneles preparados de esta manera pasaron el ensayo de tubos de escape descrito en el ejemplo I.

No hay tendencia a que las convoluciones adyacentes del rollo se suelden durante la etapa de cromado. Esto es cierto aunque no se use carga ni medio de separación entre convoluciones adyacentes de los rollos.



#### EJEMPLO V

Se sigue el método general del ejemplo I, con la excepción de sustituir la solución de cloruro ferroso por una solución acuosa de metilcelulosa al 2%, como aglutinante. Además, el grosor del fleje de acero con poco carbono es 0,89 mm, se aplica a la superficie del fleje revestido de ferrocromo, y seco, una solución de cloruro ferroso en tal cantidad que proporciona  $43 \text{ g/m}^2$ , por lado, de cloruro ferroso, cuando se calcula como dihidrato, y esta solución es secada antes de enrollar el fleje.

El revestimiento en partículas seco de ferrocromo no es densificado antes de enrollar. Los datos obtenidos en esta experiencia indican que el revestimiento cromado tiene un espesor uniforme de capa de 0,03 mm, y un espesor total de 0,051 mm. El análisis de la hoja cromada individual indica que el contenido medio de cromo es 20,5%. Los paneles preparados de esta manera pasaron el ensayo de tubos de escape descrito en el ejemplo I.

20

#### Experimento comparativo

Se siguió el método del ejemplo V, salvo en que el revestimiento en partículas, seco, de ferrocromo, es densificado por laminación antes de enrollar el fleje. Los datos obtenidos en esta experiencia indican que el revestimiento cromado tiene un espesor uniforme de capa de 0,03 mm, y un espesor total de 0,051 mm. El análisis de la hoja cromada separada indica que el contenido medio de cromo es 20,3%. Los paneles preparados de esta manera pasaron el ensayo de tubos de escape descrito en el ejemplo I.

380695

20



#### EJEMPLO VI

Se sigue el método general del ejemplo I, con la excepción de que se sustituye en la solución el cloruro ferroso por yoduro potásico, como activador, y se añade  
5 2% en peso de metilcelulosa como aglutinante.

Se forma sobre el fleje un revestimiento adherente en partículas de ferrocromo, debido en gran parte a la acción aglutinante de la metilcelulosa. Los resultados de este ejemplo, por lo demás, son comparables a los re-  
10 sultados indicados en el ejemplo I.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América el 13 de Junio de 1969 bajo el Nº. 833.189, reivindicaciones 1-18 y 20-25 y el 6 de Mayo de 1970 bajo el Nº. , reivindicación  
15 19, 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 Pa-  
20 tente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

- 1.- Un procedimiento para cromar sustratos de metales ferrosos, que comprende: 1) formar una capa adhesiva sobre, al menos, una superficie del sustrato,  
2) depositar sobre dicha capa adhesiva material en par-

15.7.70



tículas que contiene cromo, con el fin de obtener una capa adherente que contiene cromo, sobre el sustrato, 3) someter el sustrato recubierto a un tratamiento por calor para llegar a la formación de una capa de difusión de cromo, en una atmósfera protectora en presencia de un activador que contiene halógeno.

5 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el activador que contiene halógeno se aplica al sustrato antes de someter éste a un tratamiento térmico.

10 3.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el activador que contiene halógeno se aplica al sustrato antes de depositar sobre él el material que contiene cromo.

15 4.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que la capa adhesiva formada sobre el sustrato se obtiene aplicándole un líquido volatilizable que contiene el activador que incorpora el halógeno.

20 5.- Un procedimiento según la reivindicación 4, en el que el activador que contiene halógeno es un haluro de hierro.

25 6.- Un procedimiento según la reivindicación 5, en el que el activador que contiene halógeno es cloruro ferroso, cloruro férrico o un hidrato de los mismos.

7.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que el activador se deriva a partir de un líquido de decapado de ácido clorhídrico.

30 8.- Un procedimiento según una cualquiera de

15.7.70

380695



las reivindicaciones 1 a 3, en el que la capa adhesiva formada sobre el sustrato incorpora un aglutinante.

5 9.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que el activador se aplica a partir de una solución acuosa.

10 10.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la capa adherente de cromo se forma sobre el sustrato depositando un material en partículas que contiene cromo sobre una superficie adhesiva húmeda y secando luego la superficie.

15 11.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el material en partículas que contiene cromo se deposita mediante deposición electrostática.

20 12.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que después de la capa adherente que contiene cromo, el sustrato se dispone de modo que tenga las superficies adyacentes en contacto.

13.- Un procedimiento según la reivindicación 11, en el que el sustrato es un trozo de tira de acero y es enrollado en un rollo cerrado antes de ser sometido al tratamiento térmico.

25 14.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que ambas superficies del sustrato en hoja son recubiertas con un activador que contiene halógeno, pero sólo se recubre una superficie con material en partículas que contiene cromo.  
30 mo.

15.7.70



15.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que el tratamiento térmico comprende calentar el sustrato en nitrógeno y sustituir, subsiguientemente, la atmósfera de nitrógeno, con hidrógeno o una mezcla de hidrógeno y un gas inerte a una temperatura de menos de 370°C, y elevar subsiguientemente la temperatura.

16.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el tratamiento por calor para producir una capa de difusión de cromo, comprende un período de calentamiento sostenido a una temperatura, de más de 840°C.

17.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el sustrato es un fleje de un metal ferroso y el fleje es hecho pasar a través de una línea de recubrimiento horizontal, continua, que tiene primera y segunda zonas de recubrimiento, el fleje es recubierto sobre una superficie en la primera zona de recubrimiento con una composición líquida que comprende un líquido volatilizable y el activador, y en la segunda zona de recubrimiento, con partículas de materiales que contienen cromo mediante deposición electrostática.

18.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que el material que contiene cromo es ferrocromo.

19.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que se incorpora un material de carga inerte en la capa formada sobre el sustrato, antes de calentarle.

18.7.70

380695<sup>27</sup>



20.- Un procedimiento para cromar sustratos de metales ferrosos.

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

5 Esta Memoria consta de treinta y tres hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 27 NOV. 1972  
P.A.

*Alfonso de Ezquerro*  
Perez