

418825



P.- 55.383

"Interconnected Treatment"

Int. Cl. ^a G23C

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de KAMAN SCIENCES CORPORATION

entidad norteamericana

establecida en Old Windsor Road, Bloomfield, Connecticut,
Estados Unidos de América.

por: "UN METODO DE DENSIFICAR, ENDURECER Y CONFERIR
RESISTENCIA A UN CUERPO O UN REVESTIMIENTO QUE TIENE
POROSIDADES INTERCONECTADAS"
(Clase Internacional Colg)

6-11-73

-1-



Esta invención se refiere a un procedimiento para la producción de materiales que han sido unidos, densificados, reforzados y endurecidos por medio de un método cíclico múltiple de impregnación-curado de un compuesto de cromo que pasa a óxido de cromo.

5

El método básico empleado en la presente Solicitud de Patente, consiste en ciclos repetidos de impregnación-curado de un cuerpo poroso con un compuesto de cromo soluble que es convertible in situ por calor en un óxido de cromo. El cuerpo o recubrimientos de partida deben tener porosidad interconectada y pueden formarse inicialmente mediante cualquier método de unión tal como cocción (sinterización), soldadura en frío, aglutinantes de arcilla u otros materiales aglutinantes, o puede ser producido utilizando un "aglutinante" de compuesto de cromo que se transforma por calor formando una unión inicial de óxido de cromo entre los granos o materiales constituyentes seleccionados para el cuerpo básico.

10

15

Más específicamente, se ha descubierto que puede ser unido con óxido de cromo virtualmente cualquier material con tal que: (1) o bien esté compuesto de un óxido, tenga un constituyente óxido o pueda formar una pared que adhiera óxido sobre su superficie; (2) no sea soluble ni reactivo de modo adverso respecto al compuesto de cromo empleado como impregnante; (3) sea intrínseca-

20

25



mente estable al menos hasta la temperatura mínima de curado por calor que haya de emplearse cuando se convierta el compuesto de cromo soluble en un óxido de cromo.

5 Por consiguiente, es un objeto principal de la presente invención proporcionar un método mejorado de formar y densificar, endurecer, unir y reforzar cuerpos de una extensa variedad de materiales.

10 Otro objeto importante de la presente invención es proporcionar compuestos aglutinantes de cromo mejorados para usar en el procedimiento mejorado.

15 Todavía otro objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento mejorado de densificar, endurecer y reforzar cuerpos que están ligados por sistemas vítreos unidos, están autounidos, unidos químicamente, prensados en frío, unidos con óxidos o unidos con óxido de cromo.

20 Son ejemplos de materiales que pueden ser tratados mediante el procedimiento de la presente invención muchos de los nitruros, carburos, siliciuros, boruros, compuestos intermetálicos, ferritas, metales y aleaciones metálicas, óxidos complejos y mezclas de cualquiera de éstos que incluyen mezclas con óxidos. Es bien sabido, por ejemplo, que la mayor parte de los metales forman una capa muy delgada de óxido sobre sus superficies
25 cuando se exponen al aire. Si no, tal capa se formará

22



5 invariablemente con la aplicación de calor en una atmósfera de aire u oxidante. Lo mismo es cierto para el carburo de silicio, nitruro de silicio, carburo de boro, siliciuro de molibdeno y los compuestos semejantes en que se forman óxidos de silicio, boro, etc. En efecto, la mayor parte de tales materiales son bastante difíciles de obtener sin que se encuentren presentes estas capas delgadas protectoras de óxido.

10 Se encuentran incluidas dentro de la extensión de esta Solicitud de Patente los óxidos denominados complejos. Como se usa en la presente Memoria, un óxido complejo no quiere decir una mezcla de óxidos individuales sino un compuesto químico identificable. Son ejemplos el "zircón" o silicato de zirconio ($ZrSiO_4$ ó $ZrO_2.SiO_2$), titanato de calcio ($CaTiO_3$ ó $CaO.TiO_2$), estannato de magnesio ($MgSnO_3$ o $MgO . SnO_2$), zirconato de cerio ($CeZrO_4$ ó $CeO_2.ZrO_2$) etc. Estos Materiales, como es lógico, actúan de modo semejante a óxidos en tanto en cuanto forman una unión con óxido de cromo conforme a la invención.

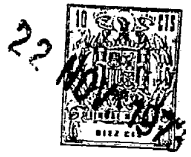
20 Debe indicarse que el uso para este procedimiento de cuerpos porosos básicos no se limita a aquellos formados a partir de granos en forma de partículas finamente divididas o polvos. También pueden densificarse, endurecerse y reforzarse, usando este procedimiento de unión con óxido de cromo, cuerpos que estén compuestos de mate-

25



5 riales que no se encuentran en forma de partículas. Son
ejemplos: fieltros metálicos sinterizados; rejillas de
vidrio o fibras refractarias o aislamientos; vidrios teji-
dos, telas refractarias o metálicas; cuerpos refractarios
en los que han sido incorporados alambres de refuerzo,
cintas de fibras, etc. Cualquier material seleccionado
que no se encuentre en forma de partículas debe cumplir,
como es lógico, los requisitos anteriormente descritos
con objeto de proporcionar una unión fuerte con óxido de
10 cromo y un aumento final de dureza y resistencia durante
el proceso de densificación cíclico, múltiple, de impreg-
nación-curado.

15 La expresión compuesto aglutinante de cromo,
soluble, tal como se usa en esta Solicitud de Patente, se
entiende significa cualquiera de una diversidad de impreg-
nantes o "aglutinantes" de cromo tales como soluciones
acuosas de: anhídrido crómico (CrO_3) denominado habitual-
mente ácido crómico cuando se mezcla con agua (H_2CrO_4);
cloruro de cromo ($\text{CrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$); nitrato de cromo
20 $[\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$; acetato de cromo ($\text{Cr}(\text{OAC})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$);
sulfato de cromo ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$); etc. También está
incluida una extensa variedad de dicromatos y cromatos
tales como dicromato de zinc, cromato de magnesio y mez-
clas de cromatos con ácido crómico. Asimismo está inclui-
25 da también una diversidad de compuestos solubles de cromo



más complejos que acaso puedan catalogarse mejor median-
te la fórmula generalizada $x\text{CrO}_3 \cdot y\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$. Estos
se preparan habitualmente reduciendo ácido crómico con
algún otro compuesto químico tal como ácido tartárico,
5 carbón, ácido fórmico y semejantes. Un segundo método es
disolver Cr_2O_3 ó $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ó hidróxido de cromo en
ácido crómico. Hay un límite de 12-15% aproximadamente de
Cr(III) de Cr_2O_3 que puede introducirse en este último
método debido a la baja solubilidad del Cr_2O_3 . En algunos
10 casos, con estos compuestos complejos de cromo prepara-
dos usando el primer método de preparación de impregnan-
tes, puede no haber una reacción completa. Por ejemplo,
un tratamiento de ácido fórmico con ácido crómico puede
dar como resultado algo de formiato remanente. No han si-
15 do efectuados análisis cuantitativos y cualquier material
orgánico remanente se oxidará y volatilizará en algún pun-
to durante el ciclo de curado por calor usado después
de cada ciclo de impregnación del cuerpo poroso.

Algunos de estos aglutinantes tales como ácido
20 crómico son sùmamente humectantes. Otros, tales como los
compuestos complejos de cromo ($x\text{CrO}_3 \cdot y\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$)
pueden ser preparados de modo que contengan concentracio-
nes grandes de iones cromo en solución.

Otros, tales como los cromatos, se ha encontra-
25 do que son útiles para conseguir valores elevados de du-



reza en unos pocos ciclos de impregnación-curado. Estos son útiles también para rellenar cuerpos que tienen una estructura de tamaño de poro relativamente grande, mientras que el uso de un compuesto tal como el acetato de cromo podría requerir varios ciclos de impregnación - cura-
5 do antes de conseguir un aumento apreciable de dureza.

Sólo los compuestos aglutinantes de cromo, solubles, acidificados, se ha encontrado que producen cuerpos súmamente duros que tienen resistencia mejorada. Las
10 soluciones básicas y neutras preparadas disolviendo compuestos aglutinantes de cromo tales como dicromato amónico, cromato potásico y semejantes, se ha encontrado que no producen aumento significativo de la dureza o resistencia. Como resultado de ello, estos compuestos muestran
15 ser útiles solamente para rellenar porosidades y no se pone de manifiesto que haya tenido lugar unión del óxido resultante formado dentro del cuerpo poroso.

Si bien se ha encontrado que muchos de estos aglutinantes de cromo especiales son muy útiles para apli-
20 caciones específicas o para formar uniones iniciales, el impregnante preferido para conseguir la dureza y resistencia máxima es, invariablemente, el ácido crómico. El ácido crómico tiene una marcada tendencia a formar poliácidos tales como ácido di-crómico, tri-crómico, etc.
25 Esta polimerización progresa con el tiempo a medida que



5 se elimina el agua. No se han apreciado diferencias notables en cuanto a unión, dureza y resistencia tanto si el ácido en uso se mezcla recientemente o tiene varios meses de antigüedad. La expresión ácido crómico tal como se usa en esta descripción, se pretende que incluya, por consiguiente, las formas polimerizadas que puedan existir en solución.

10 Todos los compuestos aglutinantes de cromo se usan normalmente en forma relativamente concentrada con objeto de conseguir la unión y densificación máxima del óxido de cromo. Las soluciones diluídas pueden tener tendencia a emigrar hacia la superficie de una parte porosa ocasionando un estado de endurecimiento superficial. Para ciertas aplicaciones esto puede ser deseable, como es lógico. Aún cuando en la mayor parte de los casos se usa agua como el disolvente preferido de los compuestos de cromo solubles, con frecuencia pueden usarse otros, 15 tales como alcoholes por ejemplo isopropílico, metílico y semejantes, N,N-dimetilformamida y semejantes.

20 Al curar a una temperatura preferiblemente superior a 316°C estos compuestos de cromo solubles se convertirán en óxido de cromo. Por ejemplo, al aumentar la temperatura el ácido crómico (H_2CrO_4) perderá en primer lugar su agua y el anhídrido crómico (CrO_3) que queda 25 empezará después a perder oxígeno a medida que la tem-



peratura se eleva más, hasta que a unos 316°C y más arriba se convertirá en óxido crómico de la forma refractaria (Cr_2O_3 ó $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). La misma situación existe para la forma del ácido crómico compleja, soluble, que ha reaccionado parcialmente ($x.\text{CrO}_3 \cdot y\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$) anteriormente discutida.

Compuestos de cromo tales como los cloruros, sulfatos, acetatos, etc. se convertirán también en Cr_2O_3 por calentamiento a temperatura adecuada. Los cromatos requieren en su totalidad una temperatura más alta para convertirse en la forma óxido (es decir en un cromito o un cromito más Cr_2O_3) que el ácido crómico por sí mismo. Para los fines de esta descripción se considera que los cromitos son un óxido de cromo.

Pueden formarse mediante uno de diversos métodos, cuerpos que tienen la porosidad interconectada requerida para el método de unión y densificación con óxido de cromo, cíclico, múltiple, de impregnación-curado. Teniendo en cuenta que son difíciles de establecer categorías bien definidas, los métodos incluyen sistemas tales como los siguientes:

(a) Sistemas vítreos unidos en donde los materiales constituyentes del cuerpo poroso han sido unidos con ayuda de un fundente o un material que forma vidrio. Estos requieren calentamiento de la parte a una temperatura



lo suficientemente elevada para formar o empezar a fundir el constituyente vítreo. Pueden considerarse incluidos en esta categoría de cuerpos de unión la mayor parte de las calidades comerciales de materiales cerámicos, incluyendo incluso las calidades de alúmina de 90%. También pueden ser incluidos en este grupo cuerpos nucleados y cuerpos de vidrio de 100%.

(b) Pueden prepararse también cuerpos de esqueleto auto-unido adecuados para el procedimiento presente, sinterizando o subcociendo parcialmente una parte formada, a una temperatura lo bastante elevada para comenzar a establecer uniones esencialmente sólo en los puntos de contacto del material del que está compuesto el cuerpo. El carburo de silicio auto-unido, por ejemplo, se prepara de este modo. Aún cuando éste es similar al método vítreo unido, la expresión auto-unido se reserva en general y se destina en esta solicitud de Patente a aplicarse a materiales relativamente puros cuando no ha sido añadido un material que forma vidrio tal como arcilla, óxido de sodio, etc. La temperatura de sinterización (y también la presión en el caso de cuerpos prensados en caliente) determinará el grado de unión y la cantidad de porosidad interconectada en el cuerpo. Este método se destina también a aplicarle a la formación de partes y cuerpos metálicos sinterizados, porosos.



(c) Sistemas unidos químicamente en los que el enlace se establece por medio de un agente de unión añadido. Son ejemplos de agentes de unión silicato sódico, fósforo monoaluminico, una sílice tal como Ludox[®] de DuPont, etc. Habitualmente se necesita algún tipo de calor para curar estos aglutinantes pero el proceso no puede ser denominado sinterización en el sentido usual de la técnica cerámica.

(d) Cuerpos prensados en frío en los que la auto-unión es también el mecanismo primario de unión. Un ejemplo es el prensado de ciertos polvos metálicos, tales como aluminio, cobre, titanio, cobalto y semejantes, en donde el forzar a los materiales en estrecho contacto ocasionará una acción de soldadura en frío, que tiene lugar entre los fragmentos o partículas. Algunos granos refractarios y otros materiales tales como óxido de aluminio y semejantes, también se prensarán en frío, obteniendo un cuerpo muy bien unido debido a la acción de interconexión de la estructura en partículas. Se ha encontrado que algunos de éstos tienen suficiente resistencia en "crudo" sin sinterizar, para ser tratados subsiguientemente por el presente método, sin dificultad, durante el ciclo o ciclos iniciales de impregnación-curado.

(e) Cuerpos unidos por óxido en donde la unión entre los



5 materiales constituyentes se efectúa por medio de un
óxido natural que se forma durante un ciclo de calenta-
miento. Un ejemplo es una parte o cuerpo prensado o
fundido en barbotina a partir de polvo de carburo de bo-
ro. Durante el calentamiento en una atmósfera de aire
o una atmósfera oxidante se formará óxido de boro sobre
los granos, lo que crea una estructura porosa pero unida.
Otro ejemplo es un cuerpo unido por medio de aglutinan-
tes especiales de silicona en que se forma a baja tempe-
10 ratura una unión de tipo de óxido de silicio.

(f) La unión con óxido de cromo, un caso especial de (e)
anterior, puede ser efectuada mediante la unión inicial
del cuerpo formado, establecida mediante el uso de un
compuesto de cromo que se convierte en óxido de cromo
15 mediante un ciclo de curado por calor. Este método de
unión es con frecuencia menos caro y/o más conveniente
que otros métodos, en especial cuando se considera que
pueden usarse normalmente para establecer la unión ini-
cial el mismo equipo de tratamiento y los mismos ciclos
20 que serán empleados subsiguientemente en la densifica-
ción, endurecimiento y refuerzo del cuerpo.

Puede apreciarse que el método actual de for-
mación y unión del cuerpo inicial no es crítico en tanto
la unión no sea destruida mediante el impregnante basa-
do en cromo soluble que ha de usarse durante el trata-
25



miento subsiguiente, reaccionando allí y procurando que el cuerpo tenga una porosidad interconectada adecuada para permitir la penetración adecuada del impregnante. Como es lógico, la unión debe ser asimismo suficiente para mantener la integridad del cuerpo por lo menos hasta la temperatura empleada para convertir por calor el impregnante de compuesto cromo en la forma de óxido de cromo. Las secciones que siguen cubren cuerpos y recubrimientos densificados, endurecidos y reforzados por medio de impregnantes de aglutinantes de cromo ácidos conforme a un método preferido de la invención.

5

10

1.- Tratamiento con óxido de cromo de cuerpos porosos previamente formados.

15

20

En la Tabla I se muestran algunos resultados de ensayos de densificación con óxido de cromo usando barras auto-unidas de nitruro de silicio (Si_3N_4), de 6,35 mm de diámetro x 12,5 cm de largo. Estas fueron impregnadas a presión usando una solución de ácido crómico (CrO_3 disuelto en agua) concentrada (peso específico 1,7 aproximadamente), como solución de impregnación.

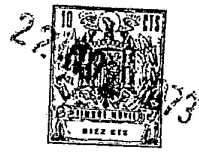
TABLA I

VALORES DE DUREZA MEDIDOS PARA BARRAS DE ENSAYO DE Si_3N_4 DESPUES DE TRECE CICLOS DE IMPREGNACION-CURADO USANDO ACIDO CROMICO

<u>Barra No.</u>	<u>Dureza Rockwell 15N</u>
2	96,95
3	97,0
4	94,9
6	94,5
7	96,7
8	95,3
10	94,6
11	96,1

NOTAS:

- (1) Las barras no pudieron medirse en la escala Rockwell 15N antes del tratamiento debido a lecturas por debajo de la escala.
- (2) El impregnante de ácido crómico tenía un peso específico de 1,7 aproximadamente.
- (3) Las barras de ensayo tenían 6,35 mm de diámetro x 12,5 cm. de largo.





Después de una impregnación total, las barras se calentaron empezando a una temperatura de 177°C y limitada a un máximo de 677°C. El ciclo total de calentamiento duró 1 hora aproximadamente. Este es un intervalo suficiente para convertir el ácido crómico en un óxido de cromo refractario (Cr_2O_3 ó $Cr_2O_3 \cdot xH_2O$). Estos ciclos de impregnación-curado fueron repetidos durante un total de 13 veces con objeto de conseguir los valores de dureza indicados. Las características específicas del método cíclico de impregnación-curado usado, es el identificado como Método A que figura a continuación:

Método A

- (a) Solución de impregnación: Solución de cromo soluble como se ha especificado
 - (b) Temperatura de la solución: Ambiente (temperatura ambiente)
 - (c) Ciclo de impregnación: 10 minutos con solución a 6,68 kgs/cm².man,
 20 minutos con solución a 0 kgs/cm².man. (presión ambiente)
 10 minutos con solución a 6,68 kgs/cm².man,
 20 minutos con solución a 0 kgs/cm² man (presión ambiente)
- se separa la pieza de la solución
 se separa el exceso de solución de la pieza



(d) Ciclo de curado

20 minutos a 177°C, 20 minutos a 454°C, 20 minutos a 677°C, 60 minutos de enfriamiento desde 677°C a temperatura ambiente

- 5 (e) Número de ciclos de impregnación-curado: según se indica.

10 Estas barras de nitruro de silicio eran tan porosas antes de la densificación que fué imposible medir la dureza en la escala Rockwell 15N. los valores de la dureza después de la densificación con óxido de cromo eran 94-97 en la escala 15N, siendo de hecho aproximadamente tan elevados como era de esperar para un cuerpo de Si_3N_4 prensado en caliente.

15 Se usó un máximo de 677°C para el ciclo de curado, lo que es suficientemente alto para conseguir una conversión rápida del impregnante, a óxido de cromo.

20 La Tabla II muestra los resultados de un conjunto de comparación de barras de ensayo preparadas a partir de un material de carburo de silicio recristalizado. Como en el caso de las barras de nitruro de silicio acabado de describir, éstas tenían también, aproximadamente, 6,35 mm de diámetro x 12,5 cm de largo, tenían una porosidad fina interconectada en su totalidad y se trataron de la misma manera. La dureza, determinada en
25 la escala Rockwell 15N antes del proceso de densifica-

TABLA II

VALORES DE DUREZA MEDIDOS PARA BARRAS DE ENSAYO DE SIC DESPUES DE TRECE CICLOS DE IMPREGNACION-CURADO
USANDO ACIDO CROMICO.

<u>Barra No.</u>	<u>Dureza Rockwell 15N</u>
A - 1	98,4
A - 2	96,6
A - 3	97,6
A - 4	97,8
A - 6	97,5
A - 7	97,5
A - 8	97,8
A - 9	97,3
A - 10	97,1

NOTAS:

- (1) Una muestra comprobada en la escala 45N = 45N -85.
- (2) Dureza antes del tratamiento \approx 15N-70.
- (3) El impregnante de ácido crómico tenía un peso específico de 1,7 aproximadamente.
- (4) Estas barras medían 6,35 mm de diámetro x 12,5 cm. de largo.





Se ha llevado a cabo un gran número de ensayos adicionales usando una diversidad de materiales porosos de carburo de silicio. Estos incluyen carburos de silicio auto-unidos, unidos con óxido y unidos con vidrio, e incluso materiales preparados convirtiendo carbono en carburo de silicio por medios de conversión térmico-química. En casi todos los casos, ha sido observado un marcado aumento de dureza y/o resistencia. La Tabla III enumera un grupo representativo de estos materiales que fueron medidos seguidamente para determinar su dureza y su resistencia a la flexión (Módulo de rotura). Las barras de Dow Corning, identificadas como DC, tenían 6,35 mm de diámetro x 12,5 cm de largo, mientras que todas las otras tenían aproximadamente 6,35 mm x 6,35 mm por 10 cm de largo.

En la tabla III, C-1,7 significa impregnante de ácido crómico que tiene un peso específico de 1,7 aproximadamente; MC-1 significa una solución de cromato de magnesio ajustada a un peso específico de 1,30 aproximadamente. MC-2 significa una solución de dicromato de magnesio con un peso específico también de 1,7 aproximadamente. ZC-8 es una solución de cromato de zinc con exceso de ácido crómico ajustada también a un peso específico de 1,7 aproximadamente. La identidad y proporciones de óxido metálico a trióxido de cromo en solución, pueden apreciarse con mayor facilidad para cada uno de estos cromatos,



5 haciendo referencia a la Tabla IV que reúne la composición de aglutinantes de cromo. Las muestras DC-1 a DC-5, C-1 a C-5 y E-17 a E-24 fueron tratadas con el aglutinante de ácido crómico C-1,7 como impregnante, para todos los ciclos.

10 Las muestras DC-8 y C-8 usaron MC-1 como impregnante para los trece ciclos. De modo semejante, las muestras E-11 a E-16 usaron MC-2 como impregnante para todos los ciclos. Los resultados en todos los casos usando las soluciones de cromato o dicromato de magnesio mostraron una resistencia a la flexión y una dureza más bajas que con el método de impregnación de ácido crómico para todos los ciclos.

TABLA III

BARRAS DE ENSAYO DE CARBURO DE SILICIO MOSTRANDO AUMENTO DE DUREZA Y RESISTENCIA EN FUNCION DE LOS CICLOS DE DENSIFICACION CON OXIDO DE CROMO

Muestra No.	Material	Líquido de impregnación	Número de ciclos de curado	Temperatura máxima de curado	Peso específico medido	Dureza Rockwell 15N	Resistencia a la flexión	Observaciones
DC-0	SiC unido con óxido, de Dow Corning	Ninguno	Ninguno	Ninguna	2,336	51,6	492 Kgs/cm ²	
DC-1	"	C-1,7	7x	677°C*	-	86,9	1580 Kgs/cm ²	
DC-2	"	"	9x	"	3,120	83,2	1410 kgs/cm ²	
DC-3	"	"	11x	"	-	80,8	1460 kgs/cm ²	
DC-4	"	"	13x	"	-	89,7	1462 kgs/cm ²	
DC-5	"	"	15x	"	3,299	94,9	1780 kgs/cm ²	
DC-8	"	MC-1	13x	"	-	68,3	700 kgs/cm ²	
C-0	SiC auto-unido de Corning Glass Works	C-1,7	Ninguno	Ninguna	-	demasiado blanda para medir	133 kgs/cm ²	
C-1	"	"	7x	677°C	-	91,9	842 kgs/cm ²	
C-2	"	"	9x	"	-	93,0	840 kgs/cm ²	
C-3	"	"	11x	"	-	94,8	1090 kgs/cm ²	
C-4	"	"	13x	"	-	95,4	990 kgs/cm ²	

121

22



TABLA III (continuación)

Muestra No.	Material	Líquido de impregnación	Número de ciclos de curado	Temperatura máxima de curado	Peso específico medido	Dureza Rockwell 15N	Dureza Rockwell 45N	Resistencia a la flexión	Observaciones
G-5	SiC auto-unido de Corning Glass Works	C-1,7	15x	677°C	-	94,5	80,0	1102 kgs/cm ²	
G-8	"	MC-1	13x	"	-	83,7	31,9	475 kgs/cm ²	
E-32 E-35	SiC auto-unido de Norton Lot #2	Ninguno	Número	-	2,67	88,0	-	1242 kgs/cm ²	
E-17 E-18	"	C-1,7	(7x)	677°C*	3,97	95,4	-	1046 kgs/cm ²	
E-19 E-20	"	"	10x	"	3,06	97,5	-	1520 kgs/cm ²	
E-21 E-22	"	"	13x	"	3,15	98,0	-	1414 kgs/cm ²	
E-23 E-24	"	"	13x	593°C	3,15	79,0	-	1671 kgs/cm ²	
E-11 E-12	"	MC-2	(7x)	677°C	2,98	87,7	-	1031 kgs/cm ²	
E-13 E-14	"	"	(10x)		2,96	93,0	-	1048 kgs/cm ²	
E-15 E-16	"	"	(13x)		2,97	94,8	-	1347 kgs/cm ²	



TABLA III (Continuación)

Muestra No.	Material	Líquido de impregnación	Número de ciclos de curado	Temperatura máxima de curado	Peso específico medido	Dureza 15N	Rockwell 45N	Resistencia a la flexión	Observaciones
A-1 A-5	SiC auto-unido de Norton Lot # 3	Ninguno	Número	-	2,741	82,4	-	803 kgs/cm ²	
A-6 A-7	"	C-1,7	13x	816°C [#]	3,081	92,0	-	1697 kgs/cm ²	
A-8 A-9	"	C-1,7	13x	816°C [#]	3,104	93,0	-	2165 kgs/cm ²	Atacado con HF antes del tratamiento
A-10	"	"	13x	"	3,073	92,0	-	2426 kgs/cm ²	Oxidado a 622°C 20 minutos antes de tratamiento
A-12 A-13	"	"	13x	"	3,117	92,8	-	2303 kgs/cm ²	Sumergido en solución C-1,7 a 66°C 10 minutos antes del tratamiento
G-32	SiC unido con óxido de Dow Corning	Ninguno	Ninguno	Ninguno	2,27	demasiado blando para medir	demasiado blando para medir	692 kgs/cm ²	
G-33	SiC unido con óxido de Dow Corning	C-1,7	13x	677°C	3,00	88,9	72,6	1061 kgs/cm ²	



TABLA III (Continuación)

Muestra N ^o .	Material	Líquido de impregnación	Número de ciclos de curado	Temperatura máxima de curado	Peso específico medido	Dureza Rockwell 15N 45N	Resistencia a la flexión	Observaciones
--------------------------	----------	-------------------------	----------------------------	------------------------------	------------------------	-------------------------	--------------------------	---------------

G-34	SiC unido con óxido de Dow Corning	ZC-840-1,7 (1x)+(12x)	677 ^o C	2,89	91,0	70,2	1269 kgs/cm ²	
------	------------------------------------	-----------------------	--------------------	------	------	------	--------------------------	--

* Temperatura de curado de 1093^oC usada sólo en el último ciclo de impregnación-curado.

** Temperatura de curado de 1260^oC usada sólo en el último ciclo de impregnación-curado.

- La tabla que figura a continuación muestra los diversos líquidos de impregnación, aglutinantes y líquidos de mezclado especificados en la divulgación junto con su descripción generalizada y fórmulas. Se indica también una descripción breve de su método de preparación y peso específico. Debe apreciarse que puede haber métodos alternativos de preparación de algunas de las soluciones mostradas.-

22



TA 31A IV

Símbolo	Descripción	Fórmula	Materiales para la preparación	Partes en peso de aditivos	Procedimiento de preparación	Peso específico
C-165	Acido Crómico	H_2CrO_4	Trióxido de cromo (CrO_3)	-	Disuélvase en agua	1,65
C-1,7	Acido Crómico	H_2CrO_4	Trióxido de cromo (CrO_3)	-	Disuélvase en H_2O añadiendo exceso de CrO_3 . Déjese estar durante un día aproximadamente o más mientras la solución de ácido crómico polimeriza. Añádase H_2O adicional si es necesario para ajustar el peso específico.	1,7
CRC-2	Compuesto de cromo complejo soluble.	$xCrO_3 \cdot yCr_2O_3 \cdot zH_2O$	Carbono (C) Trióxido de cromo (CrO_3)	≈ 9 ≈ 240	Añádase CrO_3 a H_2O para preparar una solución concentrada. Después añádase lentamente el carbono y agítese. La reacción puede necesitar calor para su iniciación. Déjese estar hasta que la reacción para.	1,7
C-7	"	"	Oxido de cromo (Cr_2O_3) o $Cr_2O_3 \cdot xH_2O$	≈ 210	Añádase CrO_3 a H_2O para preparar una solución concentrada. Calientese la solución a unos $80^\circ C$ y añádase lentamente Cr_2O_3 (grado de pigmento) hasta que se disuelva.	1,84
CC-1	Cloruro de cromo	$CrCl_3 \cdot 10H_2O$	Cloruro de cromo ($CrCl_3$)		Disuélvase $CrCl_3$ en H_2O	1,3



TABLA IV (Continuación)

Símbolo	Descripción	Fórmula	Materiales para la preparación	Partes en peso de aditivos	Procedimiento de preparación	Peso específico
MC-1	Cromato de magnesio	MgCrO ₄	Oxido de magnesio (MgO) Trióxido de cromo (CrO ₃)	≈ 40,3 ≈ 100	Añádase CrO ₃ a H ₂ O para preparar una solución concentrada. Después añádase lentamente MgO hasta que se disuelva.	1,3
MC-2	Dicromato de magnesio	MgCr ₂ O ₇	Oxido de magnesio (MgO) Trióxido de cromo (CrO ₃)	≈ 40,3 ≈ 200	"	1,65
MC-4	Mezcla de ácido crómico-cromato de magnesio	MgCrO ₄ ⁺ xCrO ₃	"	≈ 40,3 ≈ 400	"	1,65
MC-6	"	"	"	≈ 40,3 ≈ 600	"	1,65
MC-10	"	"	"	≈ 40,3 ≈ 1000	"	1,65
ZC-2	Dicromato de Zinc	ZnCr ₂ O ₇	Oxido de zinc (ZnO) Trióxido de cromo (CrO ₃)	≈ 40,7 ≈ 200	Añádase CrO ₃ a H ₂ O para preparar una solución concentrada. Después añádase lentamente ZnO hasta que se disuelva.	1,65
ZC-4	Mezcla de cromato de zinc y ácido crómico	ZnCrO ₄ ⁺ xCrO ₃	"	≈ 40,7 ≈ 400	"	1,65
ZC-8	"	"	"	≈ 40,7 ≈ 800	"	1,65
ZC-10	"	"	"	≈ 40,7 ≈ 1000	"	1,65





En la muestra G-34, la solución de ZC-8 (cromato de zinc-ácido crómico) se usó sólo como impregnante para el ciclo inicial de impregnación curado y después se siguió con ácido crómico puro para los doce ciclos restantes de impregnación-curado. Esto mostró una ligera mejora en la resistencia a la flexión sobre la Muestra G-33 donde se usó ácido crómico como impregnante para los 13 ciclos. En otros ensayos, el uso de una o dos impregnaciones iniciales con solución de cromato-ácido crómico ha mostrado con frecuencia una dureza y/o una resistencia mejorada sobre las del ácido crómico solo como impregnante para todos los ciclos. En otros casos no ha sido así. Se cree que los tamaños de poro iniciales del cuerpo pueden jugar un papel importante en cuanto al sistema impregnante óptimo. La totalidad de las muestras de la Tabla III fueron tratadas usando el sistema cíclico de impregnación a presión y calentamiento denominado Método A excepto los ensayos G-32, G-33 y G-34 que usaron el Método B. Los detalles del tratamiento para el Método B son los siguientes:

Método B

- (a) Solución de impregnación: Solución de cromo soluble como se ha indicado.
- (b) Temperatura de la solución: Ambiente (temperatura ambiente)



- 5 (c) Ciclo de impregnación: 10 minutos con solución a 6,68 kgs/cm² man., 20 minutos con solución a 0 kgs/cm² man., (presión ambiente), 10 minutos con solución a 6,68 kgs/cm² man., 20 minutos con solución a 0 kgs/cm² man., (presión ambiente), retirar la pieza de la solución y separar la solución en exceso de la pieza.
- 10 (d) Ciclo de curado: 20 minutos a 177°C, 20 minutos a 260°C, 20 minutos a 454°C, 20 minutos a 677°C, 60 minutos de enfriamiento desde 677°C a temperatura ambiente, separar el exceso de óxido acumulado sobre las piezas después de cada ciclo de curado.
- (e) Número de ciclos de impregnación-curado: Según se indica.

15 La Tabla V reseña algunas medidas de resistencia comparativas hechas con carburo de silicio fabricado por la Compañía Norton. Se preparó un grupo de barras mediante el procedimiento de auto-unión más normal "de cocción a temperatura elevada" en el que tiene lugar una

20 recristalización notable. Estas barras eran muy similares a las barras Norton indicadas en la Tabla III y que ponían de manifiesto datos de resistencia después de densificar algo irregulares comparados con el material de

25 Dow Corning o de Corning Glass Works. El otro grupo de muestras de la Tabla V usaron material de carburo de si-



5 licio "de cocción a temperatura baja". Como puede apreciarse de los datos, el aumento de resistencia existente entre las barras densificadas frente a las no densificadas en el grupo de "cocción a temperatura baja" es muy acusado. Este ensayo muestra también que la densificación con Cr_2O_3 del material "de cocción a temperatura baja" proporciona resistencia sustancialmente más alta que para el material "de cocción a temperatura elevada".

10 Las barras "de cocción a temperatura baja" tienen una estructura de grano muy fino y uniforme en comparación con las "de cocción a temperatura elevada" y no muestran recristalización evidente. Esto, unido a la probabilidad de que haya más óxido de silicio presente en los granos de carburo de silicio del material "de cocción a temperatura

15 tura baja", puede contar para los resultados mejorados.

TABLA V

Comparaciones entre carburo de silicio auto-unido Norton, de cocción a temperatura baja y a temperatura elevada después del tratamiento de densificación con óxido de cromo

Muestra No.	Material	Líquido de impregnación	Número de ciclos de curado	Temperatura máxima de curado	Peso específico medido	Dureza Rockwell 15N 45N	Resistencia a la flexión	Observaciones
L-0	Norton auto-unido a temperatura baja	Ninguno	Ninguno	816°C	No medido	No medida	1132 kgs/cm ² 961	
L-10	"	C-1,7	13x	"	"	"	1881 1512	"
L-11	"	"	"	"	"	"	"	"
H-1	Norton auto-unido a temperatura elevada	Ninguno	Ninguno	"	"	"	1056 1044	"
H-2	"	"	"	"	"	"	"	"
H-10	"	C-1,7	13x	"	"	"	1222 1270	"
H-11	"	"	"	"	"	"	"	"

NOTAS:

- (1) Las barras de ensayo tenían aproximadamente 7,9 mm x 12,5 cm. de largo
- (2) Tratamiento mediante el método B usando un impregnante de ácido crómico con peso específico 1,7 aproximadamente (C-1,7)





La Tabla VI muestra resultados de ensayo para algunas barras de grafito recubiertas con carburo de silicio, en las que el recubrimiento de carburo ha sido densificado con el método cíclico múltiple de impregnación-curado con ácido crómico de esta invención, en comparación con barras no tratadas. De nuevo, la densificación con Cr_2O_3 proporciona un aumento de resistencia sustancial.

Una diversidad de piezas de carburo de silicio, incluyendo anillos de cierre de núcleo hueco y hojas de turbina e incluso muelas abrasivas unidas con vidrio, han sido densificadas mediante el método múltiple de impregnación-curado de esta invención. De nuevo, la unión y densificación que resulta entre el óxido de cromo y el carburo de silicio proporciona un aumento muy notable de dureza y resistencia así como también un aumento asociado en el módulo de elasticidad y resistencia a la compresión.

Un cierto número de cuerpos a base de vidrio y sílice que tienen porosidad interconectada, han sido densificados también con óxido de cromo por medio del presente procedimiento. Entre éstos se encuentran materiales tales como Espuma Vicor[®] de la Corning Glass Works (una sílice vitrificada de alta pureza con porosidad muy fina interconectada), y Glassrock[®], una sílice porosa fundida moldeada en barbotina, que puede adquirirse comercialmen-

22



te. Estos materiales han mostrado un aumento definido de dureza y resistencia después de densificación con óxido de cromo.

5

La Tabla VII muestra resultados de ensayos para dos calidades de porosidad de Cercor[®] (un producto óxido complejo de Corning Glass Works, de silicato aluminico lítico y/o silicato aluminico-magnésico) y una muestra de sílice fundida porosa de Corning. Las dos muestras Cercor[®] 9456 (# 9 y # 10) fueron cocidas originalmente a temperaturas diferentes haciendo ligeramente diferentes una de otra sus estructuras porosas. El tratamiento fué efectuado según el Método B anteriormente indicado.

10

TABLA VI

Medidas de dureza y resistencia para barras de grafito recubiertas con carburo de silicio, de Dow Corning, tratadas con Cr₂O₃

Muestra No.	Material	Líquido de impregnación	Número de ciclos de curado	Temperatura máxima de curado	Peso específico medido	Dureza Rockwell	Resistencia a la flexión vacías
c	Grafito recubierto con SiC de Dow Corning	Ninguno	Ninguno	-	1,910	15N-23,2	619 kgs/cm ²
a	"	C-1,7	(13x)	677°C		15N-74,9	968 Kgs/cm ²

NOTAS:

- (1) Las barras de ensayo tenían 6,35 mm de diámetro x 15 cm de largo.
- (2) Tratamiento por el método B usando ácido crómico de peso específico 1,7 aproximadamente, donde se especifica.

22



TABLA VII

Algunos cuerpos porosos de Cercon[®] y sílice fundida densificados con Cr₂O₃

Muestra Nº.	Descripción de Corning	Tratamiento previo					Dureza frente a ciclos de impregnación-curado con C-1,7		
		Dureza Rockwell	5x	7x	9x	11x	13x	15x	17x
10	Cercon [®] tipo 9456 [#]	15N-84,2	94,2	94,4	94,7	95,3	95,4		
9	Cercon [®] tipo 9456 [#]	15N-91,8	93,1	93,6	93,8	93,6	93,7		
3	Sílice fundida tipo 7941 [#]	15N-80,3	86,0	92,9	94,7	95,2	95,2		

Productos de Corning Glass Works, Corning, Nueva York

NOTAS:

- (1) Tamaño de muestra superior a 9,5 mm x 12,7mm x 10 cm
- (2) Véase descripción del impregnante (C-1,7), Tabla IV
- (3) Piezas tratadas usando el método B.





5 La Tabla VIII muestra medidas de resistencia a la flexión para silicato aluminico lítico de Corning Cercor[®] tipo 9455, densificado del mismo modo que las muestras Cercor[®] 9456 de la Tabla VII. Se puso de manifiesto que la resistencia media en estos ensayos era ligeramente mayor del doble, debido al proceso de unión y densificación con óxido de cromo.

10 La Tabla IX muestra algunas medidas de resistencia a la compresión hechas con silicato alúmino-lítico Cercor[®] densificado con óxido de cromo, formado en un material de cambiador de calor, de panal, de pared delgada. En este caso, solo se densificaron, las paredes del panal de Cercor[®] intrínsecamente porosas. El exceso de ácido crómico se eliminó cuidadosamente de los pasadizos de circulación de gas existentes a través de la estructura de panal, después de cada ciclo de impregnación para evitar la posibilidad de aplastamiento de cualquiera de las aberturas de panal aplicadas. Como puede apreciarse, la densificación del material Cercor[®] que forma las paredes delgadas de la estructura de panal, mejora en gran manera la resistencia a la compresión. Los ciclos de impregnación-curado fueron llevados a cabo por el Método B y de nuevo el indicar C-1,7 como impregnante significa una solución de ácido crómico con un peso específico de 20 1,7 aproximadamente. Resultados de ensayos más recientes 25



han mostrado también una mejora considerable en la resistencia al desgaste de tales cambiadores de calor densificados con óxido de cromo cuando se hicieron resbalar contra los cierres herméticos usados en dispositivos para pruebas de motores de turbinas, a temperaturas elevadas.

Se han llevado a cabo trabajos adicionales hechos con cambiadores de calor fabricados a partir de una forma natural, extraída de mina, de silicato aluminico lítico conocida como petalita. Los resultados de aumento de resistencia son bastante comparables a los del material Cercor[®] que acaba de ser descrito. La estructura de panales de petalita usada es asimismo intrínsecamente porosa y acepta con facilidad el ácido crómico u otro impregnante de compuesto de cromo soluble.

TABLA VIII

Comparaciones de resistencia a la flexión para barras de ensayo de Cercor[®] densificadas y sin densificar

Muestra No.	Designación	Líquido de impregnación	Número de ciclos de curado	Temperatura máxima de curado	Peso específico medido	Resistencia a la flexión	Total
A-5	Cercor [®] Tipo 9455	Ninguno	13x	677°C	2,095	248 kgs/cm ²	
A-6	"	"	"	"	2,075	435 "	
A-7	"	"	"	"	2,070	443 "	
A-8	"	"	"	"	2,087	311 "	349 kgs/cm ²
A-1	"	C-1,7	"	"	2,516	778 kgs/cm ²	
A-2	"	"	"	"	2,507	732 "	
A-3	"	"	"	"	2,492	746 "	
A-4	"	"	"	"	2,501	684 "	735 kgs/cm ²

- NOTAS: (1) Cercor[®] es una marca registrada de Corning Glass Works, Corning, Nueva York.
 (2) El tamaño de las muestras era 4,8 mm x 9,53 mm x 5 cm de largo aproximadamente.
 (3) Las piezas fueron tratadas usando el método B.
 (4) El impregnante C-1,7 es ácido crómico ajustado a un peso específico de 1,7.



TABLA IX

Aumento de la resistencia a la compresión por tratamiento con Cr_2O_3 de material de panel de cambiadores de calor de motores de turbinas, Cercor[®]

Muestra No.	Líquido de impregnación	Número de ciclos de curado	Temperatura máxima de curado	Resistencia a la compresión	Observaciones
0	Ninguno	Ninguno	-	343 kgs/cm ²	
3	C-1,7	3x	677°C	581 "	
6	"	6x	"	735 "	
9	"	9x	"	882 "	
12	"	12x	"	903 "	

NOTAS:

- (1) El tamaño de las muestras era 3,15 cm x 3,15 cm x 3,15 cm y fueron aplastadas en dirección paralela a las aberturas de panel.
- (2) Cercor[®] es una marca registrada de Corning Glass Works, Corning, Nueva York.
- (3) Tratamiento por medio del Método B.
- (4) El impregnante C-1,7 es ácido crómico ajustado a un peso específico de 1,7.





Los resultados de ensayos muy recientes han
mostrado una resistencia al desgaste significativa para
materiales de cierres herméticos de motores de turbinas,
a temperaturas elevadas incluso con muy pocos ciclos de
5 impregnación-curado, con el método de densificación con
óxido de cromo.

Estructuras metálicas sinterizadas que tienen
porosidad interconectada, han sido densificadas, unidas,
endurecidas y reforzadas con éxito utilizando el proce-
10 dimiento de esta invención. La Tabla X se aplica a un
ejemplo tal que usa tres calidades de un material de ní-
quel sinterizado, poroso. Esta tabla muestra la resisten-
cia al pandeo, dureza, módulo de rotura (resistencia a
la flexión) y resistencia a la compresión medidos para
15 muestras sin densificar frente a muestras densificadas
con óxido de cromo. El aumento en todas estas propieda-
des enumeradas debido al proceso de densificación, es
muy significativo. De nuevo, el procedimiento de densi-
ficación de esta invención pone de manifiesto su capaci-
20 dad para formar uniones fuertes de tipo óxido, esta vez
con una estructura metálica de esqueleto. Como se ha ex-
plicado anteriormente, se considera que la unión se es-
tablece entre el óxido de cromo y la capa delgada de óxi-
do de níquel que se forma sobre la estructura de níquel
25 metal. El tratamiento se efectuó mediante el Método B



con una solución de ácido crómico que tenía un peso específico del orden de 1,7 y una temperatura máxima de curado de 677°C para cada ciclo.

5 La Tabla XI muestra el mismo tipo general de medidas que acaba de describirse para muestras de níquel porosas de la Tabla X, pero usando en su lugar un material de hierro sinterizado, poroso. Aquí el tratamiento usado fué el método A y C-1,7 como el impregnante de ácido crómico. De nuevo, puede apreciarse que resultan 10 algunas propiedades no usuales para el compuesto metálico con unión cerámica. Tiene lugar muy poco cambio en las propiedades de tracción mientras que las relacionadas con la resistencia a la compresión resultan considerablemente mejoradas sobre las de la estructura porosa del metal, antes del tratamiento con óxido de cromo. Se 15 incluyen, con fines de referencia solamente, valores para un acero 1020 comercial, sin tratar por calor.

TABLA X

Níquel sinterizado poroso con y sin densificación y unión con Cr₂O₃

Muestra No.	Material	Líquido de impregnación	Número de ciclos de curado	Temperatura de máxima de curado	Dureza Rockwell	Resistencia al pandeo	Módulo de rotura (Kgs/cm ²)	Resistencia a la compresión
6-1	Níquel poroso de 6 micras	Ninguno	Ninguno	Ninguna	15T- < 0	Muy baja	345	87,5 kgs/cm ²
6-2	"	"	"	"	"	"	350	84
6-3	"	G-1,7	13x	677°C	No medida	2290	514	"
6-4	"	"	"	"	"	2665	1141	"
10-1	Níquel poroso de 10 micras	Ninguno	Ninguno	Ninguna	15T- < 0	Muy baja	700	175
10-2	"	"	"	"	"	"	634	179
10-3	"	G-1,7	13x	677°C	No medida	3120	1840	240
10-4	"	"	"	"	"	3290	1794	228
20-1	Níquel poroso de 20 micras	Ninguno	Ninguno	Ninguna	15T- < 0	Muy Baja	584	175
20-2	"	"	"	"	15T- < 0	"	517	175
20-3	"	G-1,7	13x	677°C	No medida	2500	1418	182
20-4	"	"	"	"	"	2535	1475	169

NOTAS:
 (1) Barras de tamaño 6,35 mm x 6,35 mm x 6,35 mm.
 (2) Este material fué producido por Corning Glass Works, Corning, Nueva York.
 (3) Tratamiento por medio del Método B.
 (4) El impregnante G-1,7 es ácido crómico ajustado a un peso específico de 1,7.



TABLA XI

Hierro poroso sinterizado con y sin densificación y unión con Cr₂O₃

Medidas físicas	Hierro sinterizado (como se recibe)	Hierro sinterizado densificado con Cr ₂ O ₃	Acero C-1020 (sólo comparación)
Dureza	A-48	A-74 (~ C-47)	A-65 (~ C-29)
Resistencia a la compresión (barra de 12,7 mmx6,35mmx6,35mm).	Al ₂ comienzo dió 5600 kgs/cm ² Falló a 12544kgs/cm ²	No dúctil hasta el fallo Falló a 11200kgs/cm ²	Al comienzo dió 2922kgs/cm ² Falló a 11200 kgs/cm ²
Resistencia al pandeo (barra de 3,8cmx6,35mmx6,35mm)	3584kgs/cm ²	5264kgs/cm ²	No ensayada
Resistencia a la rotura longitud calibrada 5 cm (barra de 6,35mmx6,35mmx7,5cm)	4171 kgs/cm ²	4435 kgs/cm ²	Ho hubo fallo
Resistencia a la tracción	2030 kgs/cm ²	2100 kgs/cm ²	4760 kgs/cm ²
Módulo de elasticidad	1,05x10 ⁶ kgs/cm ²	1,47x10 ⁶ kgs/cm ²	21x10 ⁶ kgs/cm ²
Resistencia al impacto	Por debajo de la escala (Muy mala)	Por debajo de la escala (Muy mala)	21,5 metros/kg

NOTAS: (1) Debido a los tamaños no normales de las muestras, muchos de los valores anteriores deben ser usados con fines de comparación solamente y no como valores absolutos.

(2) Material sinterizado fabricado por Federal Mogul Corp.

(3) Tratamiento por medio del Método A con temperatura máxima de curado de 677°C.

(4) El impregnante usado fué C-17, ácido crómico a un peso específico de 1,7.



22 NOV 1973



Algunos casquillos de bronce poroso han sido densificados con solución de ácido crómico de peso específico 1,65. Para que la aleación de bronce no se oxidara apreciablemente, la temperatura máxima de curado se limitó a 482°C. Excepto por el cambio en la temperatura de curado, se usó el Método B como método de tratamiento. Después de nueve ciclos de impregnación-curado, las durezas de las piezas dieron una lectura promedia de 55,0 en la escala Rockwell 15T. Los casquillos sin densificar dieron un valor promedio de dureza de 15T - 12. El peso de un casquillo aislado aumentó de 10,38 g a 11,35 g después de los nueve ciclos.

Se trató una lámina de un material afieltrado de acero inoxidable, sinterizado, de aproximadamente 3,18 mm de espesor x 7,5 cm x 3,75 cm, conforme con el método B, usando ácido crómico de peso específico 1,65. Junto con el aumento, muy notable, de rigidez y de módulo de elasticidad, y disminución de la porosidad, la dureza Rockwell aumentó desde una lectura promedia de 15T - 6 antes del tratamiento, hasta 15T - 82,5 después de trece ciclos de impregnación-curado por calor.

Se obtuvo un cilindro de carburo de boro prensado en caliente de 12,7 mm de diámetro aproximadamente por unos 5 cm de longitud, para tratamiento con óxido de cromo. Esta pieza tenía una densidad de 79-81%. Durante

22 NOV 1967



5 el prensado en caliente la temperatura de sinterización, en combinación con la presión de formación, fué suficientemente baja para obtener algo de porosidad interconectada. El tratamiento se llevó a cabo usando ácido crómico (peso específico aproximadamente 1,65) y empleando el Método B con excepción de que la temperatura máxima de curado se limitó a 399 - 427°C debido a la tendencia del B_4C a oxidarse fuertemente por encima de este intervalo. Antes del tratamiento, la pieza pesaba 21,1 gramos y

10 después de 6 ciclos (no se obtuvo aumento adicional del peso a través de 13 ciclos) el peso había aumentado a 23,7 gramos. La dureza cambió desde 45N - 22 a 37 sin tratamiento con óxido de cromo, a 45N - 42 a 64 a los seis ciclos de impregnación-curado y a 45N- 63-69 a tre-

15 ce ciclos. Después de los trece ciclos la variación en las lecturas de dureza llegó a ser mucho menos pronunciada, lo que indica que el cuerpo tenía una densidad (o porosidad) acusada sin homogeneidad. Debe apreciarse que el tratamiento fué llevado a cabo en un horno con atmós-

20 fera de aire. Basado en otros ensayos con cuerpos de carburo de boro unidos inicialmente con óxido de cromo (en vez de sinterizados como en la muestra anterior), el uso de una atmósfera inerte o reductora hubiera proporcionado valores de dureza mucho más elevados, reduciendo la formación de óxido de boro durante los ciclos de curado por

25 calor.



Sólo un número muy limitado de cuerpos no óxi-
 dos previamente formados, han estado disponibles con fa-
 cilidad para su uso comercial, en especial con una estruc-
 tura porosa interconectada, adecuada. Por esta razón un
 grupo de tamaño corriente de nitruros, carburos, siliciu-
 ros, óxidos complejos, metales, aleaciones metálicas, etc.
 ha sido prensado en el laboratorio partiendo de polyos
 y cocidos a baja temperatura, prensados en frío o unidos
 químicamente en cuerpos porosos adecuados para tratar con
 el presente procedimiento con óxido de cromo. Las ganan-
 cias de peso y los valores de dureza han sido medidos a
 diferentes intervalos de ciclos de impregnación-curado
 para demostrar que puede densificarse, endurecerse y re-
 forzarse apreciablemente una extensa variedad de cuerpos
 previamente formados, no óxidos.

En la Tabla XII se muestran ensayos de cuerpos
 representativos preparados mediante cocción a baja tem-
 peratura (sinterización parcial) de óxidos complejos,
 carburos, siliciuros, nitruros, boruros y sus mezclas.
 Los datos reseñados incluyen pesos medidos después de
 1,3,6, 9 y 13 ciclos de impregnación-curado junto con
 valores de dureza Rockwell a los 13 ciclos. Todas las
 muestras reseñadas eran demasiado blandas para medir en
 el medidor Rockwell antes de recibir el tratamiento con
 óxido de cromo de esta invención. Todas las muestras re-

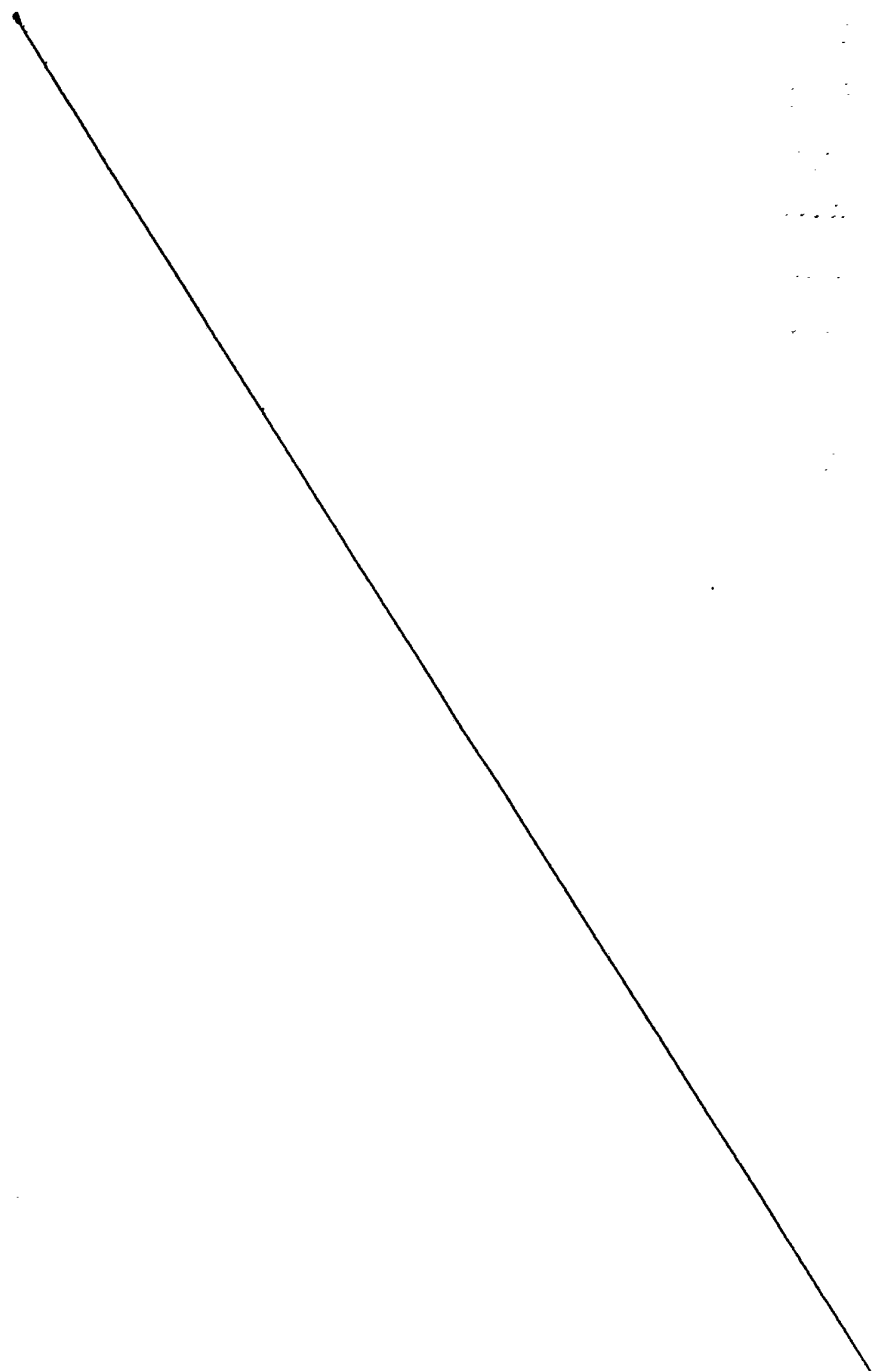


5 señadas se prensaron en forma de anillos pequeños de 2,9 cm de diámetro exterior x 1,6 cm de diámetro interior con un espesor de 6,35 mm aproximadamente. (En algunos casos sólo se densificó parte de un anillo lo que explica el bajo peso de ciertas muestras en la Tabla XII). Las temperaturas de curado se limitaron a 677°C o menos como se indica en la Figura. El tratamiento se efectuó mediante el Método B. Se usó como impregnante en todos los casos ácido crómico con un peso específico de 1,65.

10 La Tabla XIII muestra cuerpos porosos seleccionados adicionales previamente formados prensando granos que se mezclaron con una pequeña cantidad de silicato potásico (marca Kasil[®] # 88 de Philadelphia Quartz Co.) Se añadió también una cantidad pequeña de aceite de motor SAE20 y ácido oleico como lubricante para ayudar al prensado. Las partes fueron curadas después a temperatura de 15 677°C para establecer la unión de silicato potásico. El aceite, como es lógico, se separa por quemado bastante antes de alcanzar esta temperatura. El tratamiento con 20 óxido de cromo se efectuó por medio del Método B. El ciclo inicial de impregnación-curado empleó como impregnante ZC-5, Tabla IV. Todos los otros ciclos usaron ácido crómico con un peso específico de 1,65 aproximadamente. Puede apreciarse de los datos que estos cuerpos porosos 25 unidos químicamente pueden ser densificados y endureci-



dos por medio del procedimiento presente, con tanta facilidad como los cuerpos sinterizados anteriormente descritos.



6-11-73

TABLA XII

Oxidos complejos, carburos, siliciuros, nitruros, boruros y sus mezclas, sinterizados, densificados, unidos y endurecidos con óxido de cromo.

Líquido de impregnación : C-1,65

Líquido de mezcla por cantidad de grano indicada : H₂O 1 gramo
 Aceite SAE 20 0,3 gramos
 Acido Oléico 0,15 gramos

Pieza No.	Grano refractario o metálico	Tamaño de malla mm.	Cantidad	Temperatura de sinterización	Temperatura máxima de curado	Peso en gramos a número de ciclos				Dureza Rockwell 15N 45N	Presión de formación	
						1x	3x	6x	9x			
S-1	CeSnO ₄	0,044	15g	816°C	677°C	5,15	5,7	6,5	7,05	7,3	95,0	4464 kgs/m
S-2	CeTiO ₄	0,044	"	816°C	677°C	2,9	3,3	3,85	4,25	4,45	93,6	2976 "
S-3	CeZrO ₄	0,044	"	816°C	677°C	7,7	8,65	9,7	10,4	-	93,8	4464 "
S-4	MgO.Al ₂ O ₃ .ZrO ₂	0,044	"	954°C	677°C	6,75	7,5	8,3	8,95	9,05	87,3	5952 "
S-5	MgTiO ₃	0,044	"	816°C	677°C	-	-	4,1	4,15	4,15	89,0	5952 "
S-6	MgSnO ₃	0,044	"	954°C	677°C	4,1	4,5	5,0	5,4	5,4	90,6	4464 "
S-7	SrZrO ₃	0,044	"	816°C	677°C	-	-	10,2	10,35	10,45	58,0	11905 "
S-8	SiC	1200-RA	"	954°C	677°C	3,7	4,6	5,65	6,15	6,2	93,1	66,8 11905 "
S-12	B ₄ Si	0,074	"	677°C	677°C	4,05	4,55	4,65	4,75	4,8	76,2	11905 "
S-13	CrSi	0,044	"	954°C	677°C	2,7	3,0	3,3	3,5	3,6	85,4	11905 "
S-16	TiB ₂	0,044	"	677°C	-	8,75	8,8	8,85	8,9	9,0	69,9	11905 "
S-17	VB ₂	0,044	"	482°C	482°C	6,45	6,5	6,5	-	-	68,0	11905 "
S-19	Al.Carburo de Boro	0,044	"	677°C	-	-	-	-	-	-	-	11905 "

1
0
1

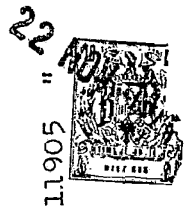


TABLA XII (Continuación)

Pieza No.	Grano refractario o metálico	Tamaño de muestra mm.	Cantidad	Temperatura de sinterización	Temperatura máxima de curado	Peso en gramos a número de ciclos	Dureza Rockwell	Presión de formación
						lx 3x 6x 9x 13x	15N 45N	
S-20	SiC CeSnO ₄	1200-RA 0,044	6g 6g	816°C	677°C	6,8 7,6 8,55 8,9 9,0	95,4 75,4	11905 kg/m
S-21	SiC Si ₃ N ₄	1200-RA	5g 5g	954°C	677°C	4,1 4,85 5,7 6,2 6,25	92,8 66,8	11905 "
S-23	VB ₂ MgTiO ₃		5g 8g	482°C	482°C	5,7 5,5 5,6 - -	Demasiado blanda para medir	11905 "
S-24	Ni Fe ₃ O ₄	0,044	10g 3g	482°C	482°C	7,45 7,9 8,35 8,4 8,4	84,2	11905 "
S-25	VC	0,044	15g	482°C	482°C	6,25 6,2 6,2 6,2	83,3	11905 "
S-26	Cr ₃ C ₂ B ₄ Si		8g 8g	677°C	677°C	5,0 4,45 5,15 5,2	67,6	11905 "

NOTAS:

- (1) Tamaño de muestra 2,9 cm de diámetro exterior x 1,6 cm aproximadamente de diámetro interior x 0,35 mm de espesor aproximadamente.
- (2) Se usó el método B de tratamiento con impregnante de ácido crómico (C-1,65) que tenía un peso específico de 1,65 aprox.
- (3) Valores de Dureza Rockwell medidos después de 13 ciclos de impregnación-curado

22



TABLA XIII

Piezas unidas con silicato usando el método de tratamiento con óxido de cromo.

Líquido de impregnación : ZC-5 y C-1,65 (Véase nota 2 abajo)

Líquido de mezcla por : Kasil#88 1,0 gramo

cantidad de grano in- Aceite SAE 20 0,3 gramos

dicada Acido Oléico 0,15 gramos

Pieza No	Grano refractario	Tamaño de malla (mm)	Cantidad	Temperatura de sinterización	Temperatura máxima de curado	Peso en gramos a número de ciclos			Dureza Rockwell	Presión de formación	
						1x	6x	9x			
T-2	Cr ₂ O ₃	0,044	15g	677°C	677°C	8,1	9,3	9,7	9,75	86,3 73,4	8929kgs/m
T-3	CeSnO ₄	"	"	"	"	6,95	8,9	9,4	9,40	93,8 73,4	"
T-4	A-17	"	"	"	"	5,2	6,6	6,7	6,70	93,1 74,2	"
T-5	SiC-1200-RA	0,012	"	"	"	2,8	4,1	4,4	4,40	92,7 62,5	"
T-6	Si ₃ N ₄	0,044	"	"	"	5,2	6,85	2,25	7,40	91,8 67,5	"
T-8	TiN	"	"	"	"	5,05	5,05	5,3	5,55	88,8	"
T-9	Fe ₄ N	"	"	"	"	5,69	5,9	5,9	6,05	75,4	"

- NOTA: (1) Muestras de ~ 2,9cm de diámetro exterior x ~ 1,6 cm de diámetro interior x ~ 6,35 mm de espesor
 (2) Se usó el método de tratamiento B con impregnante ZC-5 para el primer ciclo de impregnación seguido de C-1,65 (ácido crómico con peso específico 1,65) para todos los otros ciclos.
 (3) Kasil #88 es una solución de silicato potásico (88 Be) preparado por la Philadelphia Quartz Co.
 (4) Valores de dureza Rockwell medidos después de 13 ciclos de impregnación-curado.





En la Tabla XIV se indican datos de densificación de cuerpos metálicos prensados en frío. Estas partes se hicieron prensando polvos metálicos a una presión lo suficientemente elevada para ocasionar "soldadura en frío" en las interfases de los granos en contacto. Probablemente contribuye a la resistencia "en estado prensado" algún grado de interconexión de la estructura en partículas. Como en el caso de los granos refractarios sinterizados o unidos químicamente, o los cuerpos metálicos sinterizados anteriormente descritos en esta divulgación, tiene lugar una unión, densificación y reforzamiento excelentes con el óxido de cromo. Evidentemente, debido al elevado contenido de metal de los cuerpos tratados, los valores de dureza Rockwell no son tan altos como para la mayor parte de los materiales refractarios. El tratamiento con óxido de cromo fué idéntico al usado para las partes recién descritas anteriormente en la Tabla XIII.

20 2.- Tratamiento con Oxido de Cromo de Cuerpos unidos con Oxido de Cromo.

Esta sección cubre un caso especial de los cuerpos previamente formados descritos en la Sección 1 anterior, donde se efectúa el enlace inicial por medio de un compuesto de cromo, y se convierte por calor en un óxido

22



5

de cromo. El tratamiento subsiguiente con óxido de cromo por medio del presente método cíclico de impregnación-curado proporcionará del mismo modo partes con dureza resistencia y densidad significativamente aumentadas, de la misma manera ya mostrada para el tratamiento de cuerpos previamente formados por sinterización y otros medios.

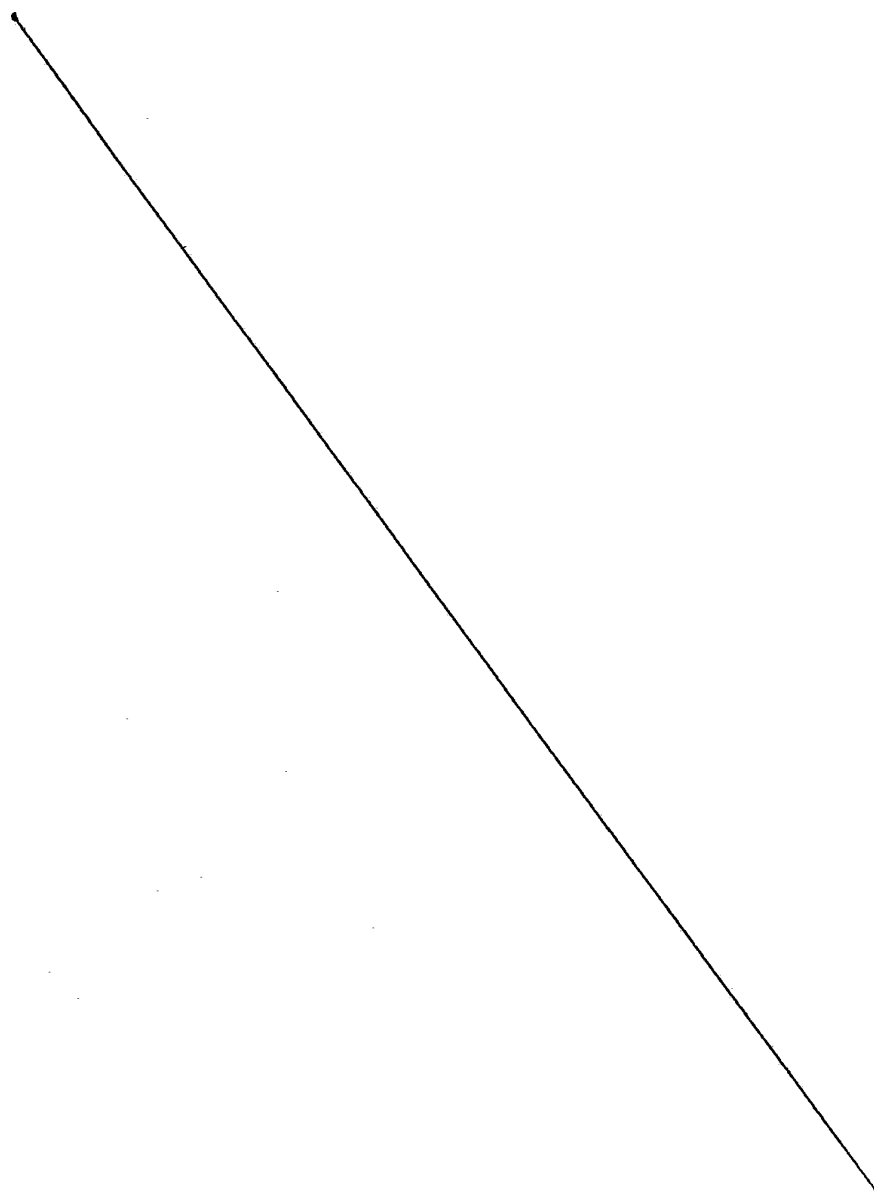


TABLA XIV

Piezas de metal pulverizado prensadas en frío, tratadas con óxido de cromo.

Líquido de impregnación: ZC-5 y C-1,65 (véase nota 2 abajo)

Líquido de mezclado : Ninguno-Prensado en seco

Pieza No.	Grano refractario o metálico	Tamaño de malla (mm)	Cantidad (Partes en peso)	Temperatura máxima de curado	Peso en gramos a número de ciclos			Dureza Rockwell 15T 15N	Presión de formación			
					1x	3x	6x	9x	13x			
M-1	Ti	0,044		677°C	8,75	10,05	10,3	10,4	10,45	84,9	14882	kg/m
M-2	"	"		677°C	6,5	6,95	7,0	7,0	7,05	85,6	22322	"
M-3	410.Acero inox.	"		677°C	15,4	16,7	17,5	18,0	18,0	58,8	14882	"
M-4	"	"		677°C	10,0	10,6	10,9	11,2	11,25	54,7	29764	"
M-5	Ce	"		677°C	9,75	10,25	10,25	10,3	10,3	76,0	22322	"
M-6	"	"		677°C	9,45	9,75	9,75	9,8	9,8	75,6	29764	"
M-7	Al (Alcoa # 123) Calidad de pigmento			482°C	5,3	5,95	6,0	6,0	6,0	33,5	< 0	5953
M-8	Al (Alcoa # 123) Calidad de pigmento			482°C		5,05	5,1	5,1	5,1	31,6	< 0	14882
M-9	Ni	0,044		677°C	6,9	7,15	7,15	7,15	7,15	61,9	22322	"
M-11	Mn Fe	0,044 0,149	1 1	482°C	5,75	6,0	6,0	6,0	6,0	74,4	22322	"



22



5 Oxidos refractarios carburos, metales, etc que
pueden ser unidos con óxido de cromo y seguidamente den-
sificados, endurecidos y reforzados con óxido de cromo,
incluyen nitruros, boruros, compuestos intermetálicos,
10 óxidos complejos, ferritas, etc., así como también mez-
clas entre éstos incluso con óxidos, carburos y metales.
Como se ha indicado anteriormente, se ha descubierto que
cualquier material puede ser unido con óxido de cromo y
tratado subsiguientemente, que o bien sea un óxido, tenga
15 un constituyente óxido o pueda formar una capa de óxido
sobre su superficie que se adhiera bien. Esto supone,
como es lógico, el que no haya reacción con el impregnan-
te y que el material sea capaz de soportar la temperatura
de curado usada para el tratamiento.

15 Además de los materiales en partículas de grano
fino moldeados en barbotina, prensados, extruidos o for-
mados de otro modo, este proceso de unión y densificación
con óxido de cromo puede ser usado con materiales fibro-
sos y otros materiales no granulares o no pulverulentos.
20 Por ejemplo, vidrio, fibras cerámicas o metálicas, fila-
mentos cerámicos, o vidrio tejido, o tela cerámica o me-
tálica. Las partículas, fibras, alambres, etc. discretas
de los materiales adecuados para ser unidos, sólo necesi-
tan ponerse en contacto íntimo estrecho unos con otros
25 con objeto de formar capilares o intersticios lo suficien-



temente pequeños para retener en su lugar el compuesto de cromo soluble durante el ciclo de impregnación-curado por calor, mientras se está formando la unión de óxido de cromo.

5 La Tabla XV muestra valores de la dureza Rockwell para un cierto número de partes moldeadas en barbotina, preparadas a partir de granos de nitruro de silicio (Si_3N_4). También se incluyen partes preparadas con

10 nitruro de silicio mezclado con cantidades diversas y diversos tamaños de grano de carburo de silicio (SiC), óxido de aluminio (Al_2O_3), óxido de cromo (Cr_2O_3), silicato de zirconio ($ZrSiO_4$), y una forma de sílice (rese-

15 ñada como H_2SiO_3). Estas partes fueron moldeadas en barbotina utilizando el líquido "aglutinante" de cromo indicado e incluyen: cromatos de magnesio (MC-1 y MC-2), ácido crómico con un peso específico de 1,7 (C-1,7) y un compuesto de cromo complejo preparado disolviendo óxi-

do de cromo en ácido crómico (C-7).

TABLA XV

Valores de dureza obtenidos con una diversidad de nitruro de silicio y mezclas que contienen nitruro de silicio, después de densificación con óxido de cromo

Líquido de impregnación : C-1,7
 Número de ciclos de curado : 13x
 Método de formación : Moldeo de barbotina
 Temperatura máxima de curado : 677°C

Pieza No.	Formulación Refractaria	Tamaño de malla (mm)	Partes en peso	Líquido aglutinante	Dureza 15N	Dureza Rockwell 45N
1651	Si ₃ N ₄	0,044		MC-2+H ₂ O (2:1)	92,2	75,3
1	Si ₃ N ₄	0,044		C-1,7+H ₂ O (2:1)	95,5	82,1
3	Si ₃ N ₄ T-61	0,044 0,044	3,2 3,9	"	96,5	83,6
4	Si ₃ N ₄ XA-17	0,044	3,2 3,9	"	95,9	82,3
5	Si ₃ N ₄ SiC-1000RA	0,044	1 1	"	96,4	84,1
2	Si ₃ N ₄ SiC-1200-RA	0,044	1 1	MC-1+H ₂ O (2:1)	95,5	81,2
362	Si ₃ N ₄ Cr ₂ O ₃	0,044 0,089	3,2 5,2	C-1,7+H ₂ O (2:1)	Demasiado blanda para medir	79,1
522	Si ₃ N ₄ SiC-1200-RA KA-16-SG	0,044	3,2 3,2 3,9	C-7+H ₂ O (2:1)	demasiado blanda para medir	80,4





TABLA XV (continuación)

Pieza N ^o .	Formulación refractaria	Tamaño de malla (mm)	Partes en peso	Líquido aglutinante	Dureza Rockwell 15N 45N
527	Si ₃ N ₄ ZrClO ₄	0,044 0,044	3,2 4,7	C-1+H ₂ O (2:1)	demasiado blanda para medir 75,4
614	Si ₃ N ₄ ZrSiO ₄	0,044 0,044	3,2 4,7	C-7+H ₂ O (2:1)	77,0
616	Si ₃ N ₄ SiC-1200-RA	0,044	3,2 3,2	"	" 79,8
617	Si ₃ N ₄ SiC-220-RA SiC-FFFF-RA	0,044	3,2 1,6 1,6	"	" 81,8
618	Si ₃ N ₄ XA-17	0,044	3,2 3,9	"	" 79,6
M-38	Si ₃ N ₄ H ₂ SiO ₃	0,044	3,2 2,3	"	" 76,9

NOTAS: (1) Pieza N^o. 5 curada a 1093^oC en 13 x ciclos solamente

(2) Mezclas aglutinante: H₂O en volumen

(3) Tratamiento por el método B.



Estas soluciones están descritas en la Tabla IV. El tratamiento se llevó a cabo por medio del Método B utilizando trece ciclos de impregnación-curado a las temperaturas máximas de curado reseñadas en la Tabla XV. Los granos de óxido de aluminio usados en los ensayos de la Tabla XV se citan como T-61-325 (que es una alúmina tabular de 0,044 mm fabricada por Alcoa) y XA-17 y XA-16-SG (que son calidades de reactivo de alfa-alúmina fabricadas también por Alcoa). Todas las muestras indicadas fueron moldeadas en barbotina o bien como discos pequeños de 2,5 cm aproximadamente de diámetro por 6,35 mm de espesor o fueron moldeadas como placas y después cortadas en barras de 6,35 mm x 6,35 mm x 10 cm después de 2 a 4 ciclos de impregnación-curado. El moldeo en barbotina se hizo preparando una suspensión de los granos con 2 partes de agua y 1 parte de aglutinante de cromo y vertiendo en moldes metálicos colocados sobre la parte superior de una placa de yeso. El método es idéntico al que se encuentra en uso general para moldear en barbotina piezas cerámicas, con excepción de que se añade el aglutinante de cromo al agua normalmente usada. Las piezas pueden separarse habitualmente del yeso en cuestión de minutos después que el líquido libre ha entrado en el yeso y las piezas se colocan directamente en una estufa a 177°C para comenzar el ciclo de curado. Con los materiales usa-



dos en la Tabla XV la unión de óxido de cromo inicial era lo bastante fuerte para permitir la manipulación normal de las partes durante el proceso de densificación, endurecimiento y reforzamiento con óxido de cromo. Como puede apreciarse en la Tabla, la mayoría de estas piezas alcanzaron valores de dureza muy elevados.

La Tabla XVI muestra valores de resistencia a la flexión (módulo de rotura) obtenidos para algunos cuerpos de nitruro de silicio moldeados en barbotina, de los tipos indicados en la tabla anterior.

TABLA XVI

Valores del módulo de rotura obtenidos con una variedad de nitruro de silicio y mezclas que contienen nitruro de silicio después de densificación con óxido de cromo

Líquido de impregnación : C-1,7
 Número de ciclos de curado : 13x
 Método de formación : Moldeo en barbotina
 Temperatura máxima de curado : 677°C

Pieza No.	Formulación refractaria	Tamaño de malla (mm)	Partes en peso	Líquido aglutinante	Módulo de rotura Kgs/cm ²	Módulo de elasticidad Kgs/cm ²
#002	Si ₃ N ₄	0,044		C-1,7+H ₂ O(2:1)	1516	No medido
104	Si ₃ N ₄ SiC-1200-RA	0,044	1	"	1134	2,1 x 10 ⁻⁶
#023	Si ₃ N ₄ SiC-1000-RA	0,044	1	"	1464	2,41 x 10 ⁻⁶
033	Si ₃ N ₄ SiC-FFFF-RA SiC-1000-RA	0,044	1	"	1418	2,63 x 10 ⁻⁶
012	Si ₃ N ₄ SiC-FFFF-RA SiC-220-RA	0,044	2	"	1958	2,45x10 ⁻⁶
009	Si ₃ N ₄ T-61-	0,044	1	"	1805	2,59 x 10 ⁻⁶
031	Si ₃ N ₄ XA-17	0,044	3,2	"	1079	2,30 x 10 ⁻⁶



TABLA XVI (continuación)

Pieza No	Formulación refractaria	Tamaño de malla (mm)	Partes en peso	Líquido aglutinante	Módulo de rotura ² kgs/cm ²	Módulo de elasticidad Kgs/cm ²
#106	Si ₃ N ₄ SiC-1200-RA XA-16-SG	0,044	3,2 3,2 3,9	C-7+H ₂ O (2:1)	1428	no medido

NOTAS: (1) Las piezas marcadas* fueron curadas a 1093°C en el último ciclo solamente (13x).
 (2) Las barras de ensayo tenían ~ 6,35mm x 6,35mm x 12,5 cm.
 (3) Tratamiento por el método B.
 (4) Mezclas aglutinante: H₂O en volumen.





El tratamiento fué también idéntico. Algunas de estas muestras se midieron también para comprobar el módulo de elasticidad usando un método sónico de velocidad. Estos resultados se reseñan también en la tabla si se midieron.

5

Se midieron datos de dilatación térmica para las Muestras 002, 009 y 069, materiales moldeados en barbotina compuestos de nitruro de silicio, mezcla de nitruro de silicio-óxido de aluminio y mezcla de nitruro de silicio-carburo de silicio como se indica en las Tablas XVII, XVIII y XIX, respectivamente. Como podría esperarse, los coeficientes de dilatación medidos de estas mezclas unidas con óxido de cromo y densificadas siguen estrechamente los coeficientes de dilatación publicados de los materiales constituyentes conforme a las proporciones de cada material refractario implicado.

10

15

La Tabla XX muestra datos de dureza medidos para un grupo algo grande de nitruros, boruros, compuestos intermetálicos y sus mezclas, incluyendo mezcla con carburos, óxidos, óxidos complejos y metales. Todas las muestras fueron preparadas como anillos prensados de 2,9 cm de diámetro exterior x 1,6 cm de diámetro interior x 6,35 mm de espesor. El aglutinante de cromo se mezcló a fondo con el polvo o granos a prensar junto con una pequeña cantidad de aceite de motores, no detergente,

20

25



SAE 20, más ácido oleico, para actuar como lubricante. El lubricante ayuda a obtener una porosidad fina en la parte prensada debido a una densificación mejorada. Los aglutinantes de cromo empleados en esta serie de ensayos incluían una solución concentrada de cloruro de cromo (CC-1) mezclada 1:1 en volumen con agua y dicromato de zinc (ZC-2) mezclado también con agua 1:1 en volumen. Véase la Tabla IV para los caracteres específicos de estos y otros aglutinantes. El tratamiento se efectuó por medio del Método H usando la temperatura mínima de curado indicada en la Tabla. El Método H es igual que el método B con excepción de:

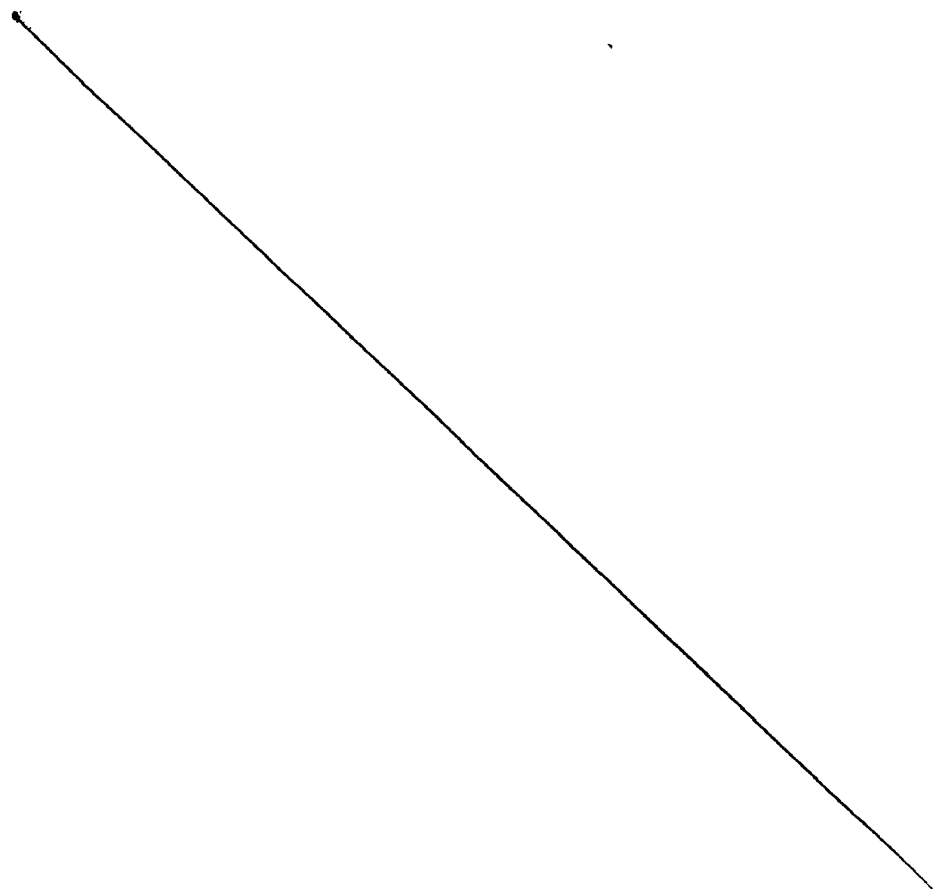


TABLA XVII

Datos de dilatación térmica para nitruro de silicio unido y densificado con óxido de cromo.

Barra N^o. 002

Método de formación : Moldeo en barbotina

Composición	Dilatación promedio en PPM desde 20°C						
	100°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C	700°C
Si ₃ N ₄ -0,044	200	600	1050	1500	1925	2400	2825

NOTA: Véase Tabla XVI para detalles de tratamiento



TABLA XVIII

Datos de dilatación térmica para una mezcla de nitruro de silicio y óxido de aluminio unido y densificado con óxido de cromo

Barra n.º. 009

Método de formación: Moldeo en barbotina

Composición	Dilatación promedio en PPM desde 20°C						
	100°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C	700°C
Si ₃ N ₄ -0,044 (3,2)*	325	835	1460	2087	2700	3300	3862
Al ₂ O ₃ T-61 -0,044 (3,9)*							

*Partes en peso - Véase Tabla XVI para detalles del tratamiento.



TABLA XIX

Datos de dilatación térmica para una mezcla de nitruro de silicio y carburo de silicio unida y densificada con óxido de cromo.

Barra n.º. 069

Método de formación : Moldeo en barbotina

Composición	Dilatación promedio en PPM desde 20°C						
	100°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C	700°C
SiC -1000-RA (1)*							
SiC -1200-RA (1)*							
Si ₃ N ₄ -0,044 (1)*	277	735	1237	1755	2280	2790	3240

*Partes en peso - Véase Tabla XVI para detalles de tratamiento

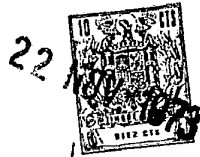


TABLA XX

DAOS DE DUREZA PARA MUESTRAS UNIDAS Y DENSIFICADAS CON OXIDO DE CROMO PREPARADAS A PARTIR DE NITRUROS, BORUROS, COMPUESIOS INTEMETALICOS Y SUS MEZCLAS, INCLUYENDO MEZCLAS CON CARBUROS, OXIDOS, OXIDOS COMPLEJOS Y METALES

Pieza No.	Grano re-fractario o metálico	Tamaño de abertura de malla (mm)	Cantidad	Líquido aglutinante	Presión de formación	Líquido de impregnación	Temperatura máxima de curo	Peso en gramos a los ciclos				Dureza Rockwell	Observaciones		
								0x	3x	6x	9x			13x	9x
6-734	B ₄ Si	-0,074	15g	CC-1 [#] 1,0g Aceite SAE 20	840kg/cm ²	0-1,65	677°C	4,20	4,90	5,05	5,10	5,15	NM [#]	61,0	
6-735	B ₄ Si Cr ₂ O ₃ (G-4099)	-0,074 ~2cc	15g 12g	"	"	"	"	7,75	8,30	8,45	8,55	8,70	NM [#]	81,0	
6-736	CrSi ₂	-0,044	20g	"	"	"	"	6,80	7,90	8,70	8,95	9,00	NM [#]	83,3	
6-737	CrSi ₂ ZnS	-0,044 -0,014	20g 12g	"	"	"	"	9,70	9,85	NM [#]	NM [#]	NM [#]	55,7	NM [#]	
6-738	TiN	-0,044	15g	"	"	"	"	7,10	9,25	10,25	10,75	10,75	NM [#]	88,5	
6-742	Fe ₄ N	-0,044	20g	"	"	"	"	9,85	12,50	13,50	13,95	14,15	"	54,7	a
6-744	TiB ₂	-0,044	20g	"	"	"	"	4,70	5,35	5,35	5,45	5,50	"	71,1	
6-745	TiB ₂	-0,044	20g	"	"	"	"	8,70	9,25	9,30	9,40	9,45	"	85,9	
6-746	Cr ₂ O ₃ (G-4099) TiB ₂ Si ₃ N ₄	~2cc -0,044 -0,044	6g 10g 10g	"	"	"	"	6,20	7,00	7,10	7,25	7,35	"	81,2	
6-747	"	"	5g 15g	"	"	"	"	6,80	8,20	8,85	9,10	9,25	"	87,7	
6-748	MoB ₅	-0,044	20g	"	"	"	"	6,85	6,35	NM [#]	NM [#]	NM [#]	78,7	NM [#]	b



TABLA XX (Continuación)

Pieza No.	Grano refractario o metalúrgico	Tamaño de abertura de malla (mm)	Cantidad	Canti- dad	Líquido aglu- tinante	Presión de for- mación	Líquido de im- pregna- ción	Tempe- ra má- xima	Peso en gramos a los ciclos			Dureza Rockwell 9x 13x	Ob- serva- ciones			
									Ox	3x	6x			9x	13x	
6-749	MoB ₅	-0,044	20g		CC-1 [#] 1-0g Aceite SAE 20	840kg/ cm ²	0-1,65	677gC	6,90	6,50	6,10	NM [#]	80,0	NM [#]	c	
	Si ₃ N ₄	-0,044	10g		"	"	"	"	6,20	6,30	6,30	NM [#]	78,0	73,7	c	
6-750	VB ₂	-0,044	20g		"	"	"	"	9,95	10,80	10,70	NM [#]	59,4	NM [#]		
6-751	VB ₂	-0,044	10g		"	"	"	"	4,35	5,60	6,65	7,25	7,45	NM [#]	8,73	
	Ni-metal	-0,028	20g		"	"	"	"	4,80	5,90	6,75	7,20	7,25	NM [#]	70,70	
6-752	CrSi ₂	-0,044	10g		"	"	"	"	6,15	7,10	7,80	8,30	8,60	NM [#]	83,4	
	SiC	-0,012	10g		"	"	"	"	7,00	8,40	9,45	10,05	10,50	NM [#]	93,0	
6-755	Si ₃ N ₄	-0,044	8g		"	"	"	"	5,50	7,35	8,80	9,75	10,25	NM [#]	95,3	c
	CeTiO ₄	-0,044	8g		"	"	"	"	7,25	8,70	9,25	9,40	9,50	NM [#]	76,6	g
6-756	Si ₃ N ₄	-0,044	8g		"	"	"	"	4,50	5,25	5,55	5,60	5,70	NM [#]	75,7	
	CeSnO ₄	-0,044	12g		"	"	"	"								
6-757	Si ₃ N ₄	-0,044	8g		"	"	"	"								
	CeSnO ₄	-0,044	12g		"	"	"	"								
6-758	TiN	-0,044	6g		"	"	"	"								
	Si ₃ N ₄	-0,044	9g		"	"	"	"								
6-759	Fe ₄ N	-0,044	6g		"	"	"	"								
	A-15-BG	~2cc	9g		"	"	"	"								
6-760	B ₄ Si	-0,074	5g		"	"	"	"								
	CrSi ₂	-0,044	9g		"	"	"	"								



22

TABLA XV (Continuación)

Pieza No.	Grano refractario o metalico	Tamaño de abertura de malla (mm)	Cantidad	Líquido aglutinante	Presión de formación	Líquido de impregnación	Temperatura máxima de curado	Peso en gramos a los ciclos Ox 3x 6x 9x 13x	Dureza Rockwell 9x 13x	Observaciones
6-762	ZnS SiC	-0,044 -0,012	5g 13g	ZC-2# 2g Aceite SAE 20 0,3g Acido Oléico 0,15 g.	840kg/cm ²	G-1,65	677°C	3,20 4,10 4,80 5,35 5,75	93,1	
6-763	ZnS Fe-metal	-0,014 -0,149	10g 35g			"	"	8,60 9,70 9,75 9,75 9,75	75,4	
6-766	MoB ₅ Al ₂ O ₃ (A-17)	-0,044 -0,044		CC-1# 1,0g Aceite SAE 20 0,3g Acido Oléico 0,15g	"	"	"	8,90 10,05 10,85 11,10 11,10	92,5	
8-768	TiN	-0,044	15g	ZC-2# 2,0g Aceite SAE 20 0,3g Acido Oléico 0,15g	1120kg/cm ²	"	482°C	NM# 5,05 5,50 5,85 5,90 NM#	87,3	
8-769	FeN	-0,044	20g	"	"	"	"	NM# 6,90 7,20 7,45 7,45 NM#	77,3	
8-770	Fe ₄ N AL metal (# 123)	-0,044 -0,044	8g 8g	ZC-2# 2,0g Aceite SAE 20 0,3g Acido Oléico 0,15 g	"	"	677°C	NM# 4,60 4,80 4,90 4,90 NM#	20,7	
H -1	Si ₃ N ₄ Al ₂ O ₃ (A-153G)	-0,04 ~2cc	15g 15g	CC-1# 2g AceiteSAE 20 0,6g Acido Oléico 0,3g	140 kg/cm ²	"	"	5,43 NM# 7,90 7,96 NM#	95,0	



TABLA XX (continuación)

NM[#] = No medido

Observaciones:

- a. La pieza dilató en el primer ciclo de curado.
- b. La superficie de la pieza se oxidó durante el tratamiento.
- c. Se oxidó durante el tratamiento.

Notas:

1. Los líquidos aglutinantes marcados (#) se mezclaron con H₂O en la proporción 1:1 en volumen
2. El tratamiento se efectuó por el método H a la temperatura máxima de curado indicada.
3. El tamaño de la pieza prensada era aproximadamente de 2,9 cm de diámetro interior x 1,6 cm de diámetro interior x 6,35 mm de espesor, en forma de anillos.





(d) ciclo de curado: 20 minutos a 177°C, 20 minutos a 399°C, 20 minutos a 482°C, 20 minutos a 677°C, 60 minutos de enfriamiento desde 677°C hasta la temperatura ambiente, se separa el exceso de óxido acumulado sobre las piezas después de cada ciclo de curado.

5 Se midieron los pesos después de la unión inicial con óxido de cromo (marcada "Ox" en la Tabla) y de nuevo después de los ciclos de impregnación-curado 3, 6, 9 y 13, cuando pudo aplicarse. También se indican los valores de dureza Rockwell 15-N para estas muestras o bien a los 13
10 ciclos o después de haber conseguido una dureza y una resistencia significativas. De nuevo, puede apreciarse del examen de los datos que puede unirse, densificarse y endurecerse por medio del procedimiento de unión con óxi-
15 do de cromo de esta invención, una extensa variedad de materiales. La expresión "en partículas" empleada en esta Solicitud de Patente se entiende significa tanto polvos finamente divididos, como fibras y filamentos tejidos o sin tejer.

20 Se ha unido por medio del presente método de unión con óxido de cromo una diversidad de materiales aislantes de fibra de vidrio y cerámica (tipo sin unir). La técnica empleada consiste en saturar la rejilla de fibras con el aglutinante y centrifugar después a un número de r.p.m.
25 lo bastante elevado para eliminar el exceso de aglutinante



de los espacios grandes existentes entre las fibras, reteniendo el aglutinante sólo donde en realidad se cruzan las fibras y se tocan unas a otras. El curado se llevó a cabo empezando a 177°C durante unos 20 minutos, 371°C durante 20 minutos, 482°C durante 20 minutos y finalmente 677°C durante 20 minutos. Este método funcionó muy bien y proporcionó una estructura bien unida y significativamente endurecida. La Tabla XXI enumera una diversidad de tales muestras de fibras que han sido unidas con óxido de cromo según el procedimiento de esta invención. La Tabla XXII muestra el mismo método de impregnación y tratamiento, Método H, aplicado a estructuras de fibras metálicas no unidas. En las estructuras de fibras de vidrio, cerámicas o metálicas indicadas en las Tablas XXI ó XXII un examen microscópico mostró que existía sin duda alguna un enlace en cada punto en que las fibras se tocaban unas a otras. Sólo pudo ser detectado, por otra parte, un recubrimiento superficial muy delgado de las fibras. En realidad, ésto es justamente otra variación del procedimiento básico e ilustra que la unión tendrá lugar dondequiera que existan capilares adecuados que puedan retener el compuesto de cromo soluble y establecer una unión de óxido de cromo por calentamiento. En el caso de las fibras metálicas de aluminio, la temperatura máxima de curado fué limitada a 482°C. Aún cuando no se indica en las Tablas XXI y XXII, ciclos

22 NOV 1973



adicionales de impregnación-curado dieron por resultado aumentos en la densidad y en la resistencia.

5 Todavía se ensayó otra variación del tratamiento con óxido de cromo que llevaba consigo la unión, densificación y reforzado de tela de vidrio S tejida, flexible, sin unir. En este caso la unión se estableció principalmente entre las fibras finas que componen las hebras y donde las hebras de la urdimbre y la trama se cruzan unas sobre otras. El tratamiento se llevó a cabo empapando la tela
10 con impregnante y escurriendo después el exceso de líquido colocando las muestras sobre una toalla de papel. El curado llevó consigo ciclos de 15 minutos en un horno a 177°C, 371°C, 482°C y 677°C, respectivamente. Los impregnantes empleados incluían soluciones de cromato de magnesio y zinc-ácido crómico, MC-2, MC-4, MC-6, MC-10, ZC-2,
15 ZC-4, ZC-8, y ZC-10. Véase para comprobar detalles de la Tabla IV.

TABLA XXI

FIBRAS DE VIDRIO Y REFRACTARIAS UNIDAS CON CROMITO-OXIDO DE CROMO

Muestra No	Tipo de fibra (a)	Líquido de impregnación (f)	Número de ciclos de curado	Temperatura máxima de curado	Densidad gramos/litro (d)	Rigidez (e)	Observaciones
20	Microquartz	ZC-5	3x	677°C	626	Más rígida que 23, 26 y 29	Fibra de sílice fundida
23	B-Fiber Chrome	"	"	"	388	Rigidez media	Fibra de óxido refractario
26	A-Gera Fiber	"	"	"	388	Rigidez media	Fibra de óxido refractario
29	SK Fiber	"	"	"	277	Rigidez media La menos rígida de todas las muestras	Fibra de vidrio

- Notas:
1. "Bloques" de fibras sin unir suministradas por Johns-Manville Corp.
 2. El tamaño de la muestra era de 5 cm x 5 cm x 2,5 cm aproximadamente
 3. Las piezas se centrifugaron a 2500 rpm (con una longitud de brazo de 25cm) para eliminar el exceso de impregnante de los espacios grandes existentes entre fibras después de cada ciclo de impregnación.
 4. La densidad de los "bloques" sin unir aumentó en un factor de 3 por lo menos después del tratamiento.
 5. Todas las muestras tenían rigidez muy baja antes de tratar. La rigidez aumentó muy considerablemente después de los tres ciclos de impregnación-curado.
 6. Tratamiento efectuado mediante el Método H a la temperatura máxima de curado indicada utilizando impregnante ZC-5, según se describe en la Tabla IV.



TABLA XXII

FIBRAS METÁLICAS UNIDAS CON CROMITO

Muestra No	Tipo de fibra	Líquido de impregnación	Número de ciclos de curado	Temperatura máxima de curado	Observaciones
C	Lana de Aluminio (fina)	MC-2	3x	566°C	Fibras unidas donde se hace contacto
F	Lana de Acero Inoxidable (fina)	"	"	677°C	"
I	Lana de Bronce (fina)	"	"	677°C	"

Notas: 1. Todas las muestras tenían 2,8 cm de diámetro x 1,25 cm de espesor, aproximadamente.

2. Tratamiento efectuado por el Método H a la temperatura máxima de curado indicada, usando impregnante MC-2 (dicromato de magnesio) como se indica en la Tabla IV.

3. Las muestras de las fibras se centrifugaron a 2500 rpm (con una longitud de brazo de 25 cm. aprox.) para eliminar el exceso de impregnante de los espacios grandes existentes entre fibras después de cada ciclo de impregnación.

4. Lanas metálicas sin unir adquiridas en ferreterías comerciales.

22





Los ciclos de impregnación-curado variaron de 3 a 13 veces. Los resultados de los ensayos pueden resumirse en general en que se obtiene una rigidez máxima después de unos pocos ciclos de impregnación-curado (por ejemplo 3-4 ciclos), con soluciones de elevado contenido de cromato tales como MC-2, a MC-4 ó ZC-2 a ZC-5. Las soluciones que tienen una proporción más alta de ácido crómico a cromato, tales como MC-8 ó -10 o ZC-8 ó -10, producirán una muestra más rígida, más dura y más quebradiza, pero necesitan más ciclos para conseguir ésto (por ejemplo 7-13 ciclos).

También existe un cierto número de materiales no óxidos diversos que pueden ser unidos con óxido de cromo y densificados, endurecidos y reforzados con el procedimiento presente. Entre éstos se encuentran compuestos tales como ferritas, aluminuros, etc. Por ejemplo se unieron granos de ferrita de bario del orden de 0,044 mm usando un aglutinante de cromato de zinc, ZC-5 (véase Tabla IV) y se prensó en un disco de 2,5 cm de diámetro y unos 9,5 mm de espesor aproximadamente usando una presión de formación de 350 kg/cm². Después de tres ciclos de impregnación-curado utilizando el Método B y una temperatura máxima de curado de 677°C la dureza dió un valor en el medidor de Rockwell de 15N-67,1. A este número de ciclos el disco tenía una resistencia adecuada para el propósito



5 a que se destinaba como imán permanente. (La colocación subsiguiente en un campo magnético fuerte hizo, en efecto, que el disco quedara permanentemente imantado aún cuando la eficacia fué sólo casi equivalente a la de un imán unido con plástico).

3.- Recubrimientos tratados con óxido de cromo

10 Los recubrimientos de tipo de suspensión son únicos, desde el punto de vista de la unión con óxido de cromo y densificación de cuerpos sólidos, en el hecho de que se establece una unión con óxido de cromo no sólo entre los materiales en partículas, granos o polvos usados para formar el recubrimiento, sino también entre el recubrimiento y el substrato.

15 Cuando se unen recubrimientos o substratos no óxidos tales como metales, carburos, etc, se cree que la unión con óxido de cromo se establece en realidad con una película delgada de óxido que habitualmente es inherente, o por lo menos se forma subsiguientemente, al substrato durante el ciclo inicial de curado por calor.

20 En la Tabla XXIII se muestra cierto número de tales recubrimientos unidos a una diversidad de substratos. Estos incluyen recubrimientos en que los granos o polvos básicos usados en la suspensión son carburos, nitruros, boruros, siliciuros, óxidos complejos y sus mezclas, incluyendo mezclas con óxidos y polvos metálicos. Estos recu-

25



1973

brimientos han sido aplicados en forma de suspensión a los
substratos mostrados en la tabla usando una pequeña brocha.
También pudieron ser aplicados usando un pulverizador de
aire comprimido o mediante inmersión según la forma de la
5 pieza, espesor del recubrimiento deseado, etc. La suspen-
sión se prepara mezclando el polvo o granos con agua y el
aglutinante a base de cromo, hasta que se consigue una con-
sistencia relativamente fina.

En la Tabla XXIII el aglutinante inicial usado con
10 la suspensión de recubrimiento es, en todos los casos,
ZC-5, una solución de cromato de zinc-ácido crómico como
en la Tabla IV. Esta ha sido mezclada con agua en la pro-
porción de 1:2 en volumen. En muchos casos se ha encontra-
do que la evacuación de la suspensión antes de aplicarla
15 asegura que la totalidad de los granos se humedezca con aglu-
tinante y se eliminan los grumos y las burbujas de aire.
Los recubrimientos en la Tabla XXIII fueron preparados en
su totalidad usando suspensiones evacuadas de esta manera.

6-11-73

TABLA XXIII

RECUBRIMIENTOS DE TIPO SUSPENSIÓN UNIDOS CON ÓXIDO DE CROMO DENSIFICADOS Y ENDURECIDOS EMPLEANDO

UNA DIVERSIDAD DE POLVOS NO ÓXIDOS Y NO METÁLICOS

Líquido aglutinante: ZC-5 + H₂O (1:2)

Líquido de impregnación: C-1,65

Número de ciclos de curado: 13x para todas las muestras excepto

5x para Cx, D y 13-8

Temperatura máxima de curado: 677°C para todas las muestras excepto

482°C para Cx, D, 13-8, B, C y T-5.

Muestra No	Polvos de la suspensión básica	Partes en peso	Tamaño de malla (mm)	Substrato	Tamaño del substrato	Preparación de la superficie del substrato	Espesor del recubrimiento	Grietas	Dureza Rockwell
C-2	CeZrO ₄		0,044	Alúmina 94% Calidad	1,6 cm diámetro	Ninguna	~0,15mm	Algunas finas grietas	93,2
C-3	MgO.Al ₂ O ₃ .ZrO ₂		"	"	"	"	"	Ninguna	88,3
C-4	MgTiO ₃		"	"	"	"	"	Algunas finas grietas	90,4
C-6	Cr ₃ Si		"	"	"	"	"	Ninguna	82,1
C-7	Cr ₃ O ₂		"	"	"	"	"	"	91,6
C-9	TiB ₂		"	"	"	"	~0,23mm	"	87,7
C-10	B ₄ Si		0,074	"	"	"	"	"	69,7
20-1	MgO.M ₂ O ₃ .ZrO ₂ H ₂ SiO ₃	2 3	0,044	Acero 1020	3,8 cm diámetro	Revestimiento de níquel en poco tiempo sobre limpiera ligera con chorro de granalla cor- tante.	~0,15mm	"	69,4

NM# = No medida



TABLA XXIII(Continuación)

Muestra No	Polvos de la suspensión básica	Partes en peso	Tamaño de malla (mm)	Substrato	Tamaño del substrato	Preparación de la superficie del substrato	Espesor del recubrimiento	Grietas	Dureza Rockwell
20-3	SrZrO ₃ H ₂ SiO ₃	4 7	-0,044 -0,074	Acero 1020	3,8cm diam.	Revestimiento de níquel en poco tiempo sobre limpieza ligera al chorro de granalla cortante	~0,15mm	Ninguna	15N 45N
20-4	Cr ₃ Si	2 3	-0,044 -0,074	"	"	"	"	"	58,5 NM [#]
20-5	B ₄ Si H ₂ SiO ₃	1 4	-0,074 -0,074	"	"	"	"	"	58,8 " 66,0 "
20-6	Cr ₃ O ₂ H ₂ SiO ₃	2 3	-0,044 -0,074	"	"	"	"	"	62,4 "
20-10	TiB ₂ Ni-metal	1 4	-0,044 -0,029	"	"	"	"	"	74,5 "
Cx	Si ₃ N ₄ Mn-metal	1 12	-0,044 -0,044	"	"	Atacada con HNO ₃ oxidada a 482°C	~0,20mm	"	84,2 "
D	TiN Mn-metal	1 8	-0,044 -0,044	"	"	"	"	"	80,4 "
13-8	Fe ₄ N ₂ Mn-metal	1 6	-0,044 -0,044	"	"	"	"	"	81,6 "
B	VB ₂		-0,044	Grafito recubierto con SiC (Dow Corning)	3,1cm x 3,1cm	Ninguna	~0,15mm	Agrietamiento muy fino	79,7 "

NM[#] = No medida



TABLA XXIII (Continuación)

Muestra No	Polvos de la suspensión básica	Partes en peso	Tamaño de malla (mm)	Substrato	Tamaño del substrato	Preparación de la superficie del substrato	Espesor del recubrimiento	Grietas	Dureza Rockwell
C	VC		-0,044	Grafito recubierto con SiC (Dow Corning) x 3,1 cm	3,1 cm	Ninguna	~0,13mm	Agrietamiento muy fino	69,2 15N 45N
T-1	TiB ₂ H ₂ SiO ₃	3 7	-0,044	Aleación de titanio GAL-4v	3,8cm diam.	Limpieza al chorro de granalla cortante	~0,15mm	Ninguna	87,9 87,8
T-2	MgTiO ₃ H ₂ SiO ₃	2 3	-0,044 -0,074	"	"	"	"	"	90,0
T-3	CeTiO ₄ H ₂ SiO ₃	2 3	-0,044 -0,074	"	"	"	"	"	82,1
T-4	B ₄ Si Ti-metal	1 4	-0,074 -0,044	"	"	"	"	"	81,9
T-5	VB ₂ H ₂ SiO ₃	3 7	-0,044 -0,074	"	"	"	"	"	

Notas: 1. Tratamiento efectuado por medio del Método G usando las temperaturas máximas de curado indicadas.

2. Aglutinante ZC-5 mezclado con agua en la proporción 1:2 en vol. La suspensión con aglutinante añadida se evacuó para eliminar las burbujas de aire y humedecer completamente todos los granos de la formulación básica. Véase Tabla IV para detalles del aglutinante.

3. Recubrimientos aplicados en su totalidad por medio de brocha pequeña.

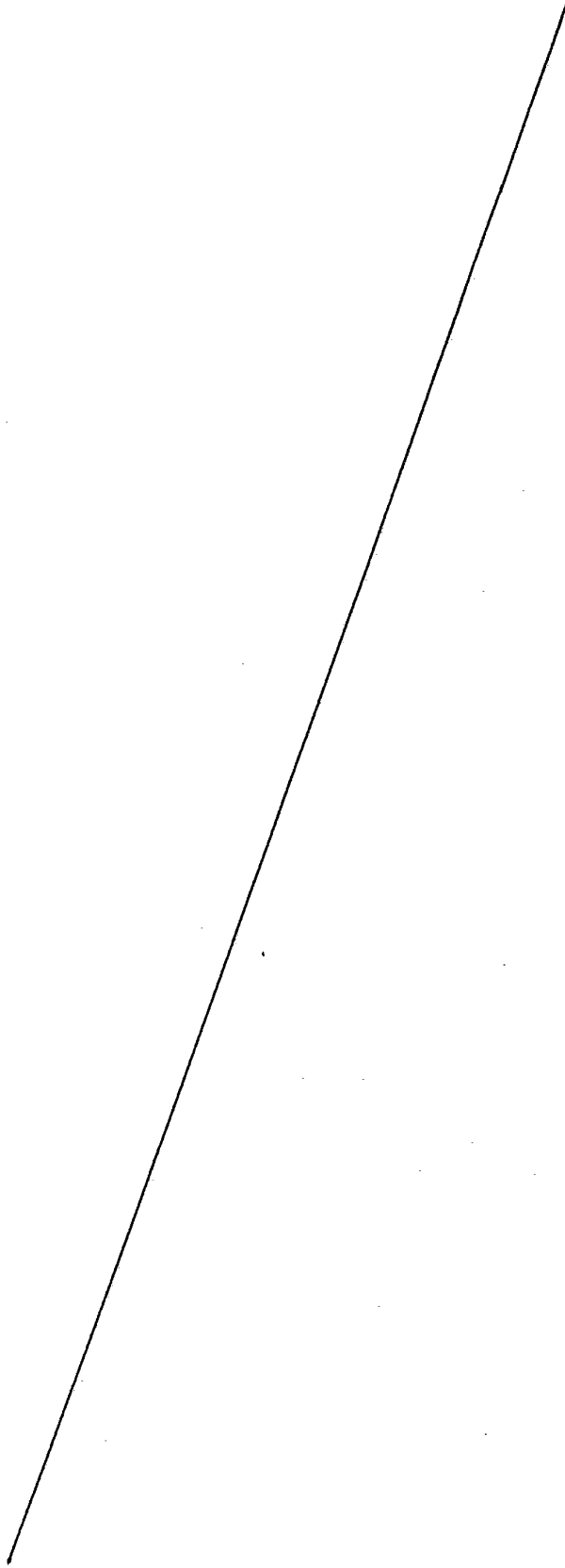


TABLA XXIII (Continuación)

NOTAS: 4. Todos los substratos de 3,2mm a 7mm de espesor.

5. Las muestras 20-1 a T-5 anteriores se calentaron a 482°C y se enfriaron en agua a temperatura ambiente. Todos los recubrimientos permanecieron sin grietas u otro tipo de fallo.

NM# = No medida.



22





Una vez aplicado el recubrimiento se deja secar al aire antes de colocarle en un horno a 177°C para comenzar el ciclo de curado. La temperatura máxima de curado usada para cada muestra se indica en la tabla. Un ciclo típico de curado inicial de la unión sería 15-20 minutos a 177°C, 371°C, 482°C y 677°C, respectivamente.

Después de este primer ciclo de curado, cuando se establece la unión inicial al substrato así como entre los granos o partículas que comprenden el recubrimiento, se efectúa la unión ulterior con óxido de cromo, densificación y endurecimiento utilizando el presente método de ciclos múltiples de impregnación-curado. Todas las muestras de la Tabla XXIII fueron tratadas usando el Método G que es idéntico al H excepto que:

15 Método G

Igual al H con excepción de

(c) Ciclo de impregnación: 5 minutos con solución a 6,68 kgs/cm²

10 minutos con solución

20 a 0 kgs/cm²

(presión ambiente)

Debido al ciclo de calentamiento requerido para establecer un enlace entre el recubrimiento y el substrato, es importante que exista entre los dos una igualación de la dilatación térmica razonablemente buena. Por esta razón



1973

es difícil con frecuencia aplicar ciertos materiales a un
substrato específico. Esto puede superarse frecuentemente
en sentido práctico añadiendo un material de coeficiente
de dilatación alto o bajo, a la formulación de la suspen-
5 sión. Por ejemplo, podría añadirse un grano de coeficien-
te de dilatación bajo, tal como carburo de silicio, a un
material de coeficiente de dilatación relativamente alto,
tal como el óxido de zirconio en las proporciones aproxi-
madamente correctas para igualarse a un substrato tal
10 como el titanio metálico que tiene un coeficiente de di-
latación térmica comprendido entre los dos.

Ya que la mayor parte de los metales habitual-
mente empleados tales como acero, acero inoxidable, bron-
ce, aluminio y aleaciones de níquel tienen un coeficiente
de dilatación relativamente alto comparado con la mayoría
15 de los materiales refractarios, con frecuencia ha sido ne-
cesario encontrar un aditivo con coeficiente de dilata-
ción alto, en muchas aplicaciones prácticas de recubri-
miento. Uno de tales aditivos, que se ha encontrado posee
20 propiedades de dilatación térmica relativamente altas,
es un producto natural de mina, vendido por la Central
Scientific Company como ácido silícico de "calidad técni-
ca". Estudios de difracción de rayos X han indicado que
éste es una calcedonia o sílex cristalizada de forma imper-
fecta. Este ha sido reseñado como H_2SiO_3 en la Tabla XXIII.
25



También pueden tolerarse mayores diferencias de dilatación térmica del recubrimiento respecto al sustrato, cuando la suspensión tiene un porcentaje elevado de un material algo dúctil tal como un polvo metálico. La
5 limpieza con chorro de granalla cortante de la superficie del sustrato ayuda también con frecuencia en aquellos casos en que se encuentra presente una desigualdad térmica. Algunas de las muestras de la Tabla XXIII tienen una superficie limpiada con chorro de granalla cortante y
10 otras son lisas como se indica bajo el encabezamiento "Preparación de la Superficie". Las muestras 20-1 a 20-10 fueron limpiadas ligeramente con chorro de granalla cortante seguido de un niquelado muy delgado producido en corto tiempo. En este caso la unión del óxido de cromo al recubrimiento se hace a la capa de óxido de níquel que se forma
15 sobre el chapado en vez de al sustrato de acero.

Además de los recubrimientos de tipo suspensión, se ha encontrado que son factibles y muy útiles cierto número de otros sistemas. Estos incluyen el tratamiento de
20 recubrimientos intrínsecamente porosos tales como recubrimientos de oxalato formados sobre acero, óxido de hierro negro sobre acero, conversión de recubrimientos formados electrolíticamente sobre titanio, aluminio anodizado y cromado duro donde las grietas microscópicas y la porosidad
25 pueden llenarse y unirse.



En efecto, estos sistemas de recubrimiento son similares al tratamiento de cuerpos previamente formados unidos inicialmente por otra unión distinta del óxido de cromo, como se describe en la Sección 1. Debe indicarse, sin embargo, que el tratamiento con óxido de cromo, en el caso de estos recubrimientos previamente formados, mejora también grandemente la unión al sustrato además de la densificación, endurecimiento y reforzado de la propia capa porosa.

La Tabla XXIV reseña muestras de ensayo que emplean recubrimientos de oxalato sobre discos de acero, seguidamente densificadas con óxido de cromo, unidas y endurecidas. Los discos números 1 a 9 fueron preparados atacándoles primeramente en un baño de ácido nítrico (6 partes de H_2O respecto a 1 parte de HNO_3 concentrado, en volumen). Después de lavar a fondo se colocaron en una solución hirviente de oxalato ferroso ($FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$) a la que se había añadido como agente oxidante de 1 a 2% aproximadamente de ácido crómico concentrado. Se añadió un exceso de oxalato ferroso de modo que la solución estuvo en todo momento totalmente concentrada. Los discos de acero fueron suspendidos sobre alambres en la solución hirviente durante unos 20 minutos después de cuyo tiempo se había formado sobre las superficies un depósito de oxalato de color gris amarillento de unos 0,05 mm de es-



pesor. Los discos recubiertos con oxalato se colocaron después en una estufa a 177°C o 260°C. El calentamiento a 177°C no convirtió el oxalato sino que aparentemente eliminó el exceso de agua debido a un cambio de color apreciado al amarillo. Las muestras calentadas a 260°C cambiaron a un color rojo, lo que indica una conversión del recubrimiento de oxalato de hierro a óxido de hierro de la forma Fe_2O_3 . Como puede apreciarse en la Tabla XXIV algunas de estas muestras fueron medidas en la escala Vickers de 25g y mostraron que se había conseguido una dureza considerable. Todos los recubrimientos de oxalato eran bastante blandos y pudieron ser rascados con la uña del dedo antes del tratamiento cíclico múltiple con óxido de cromo.

15

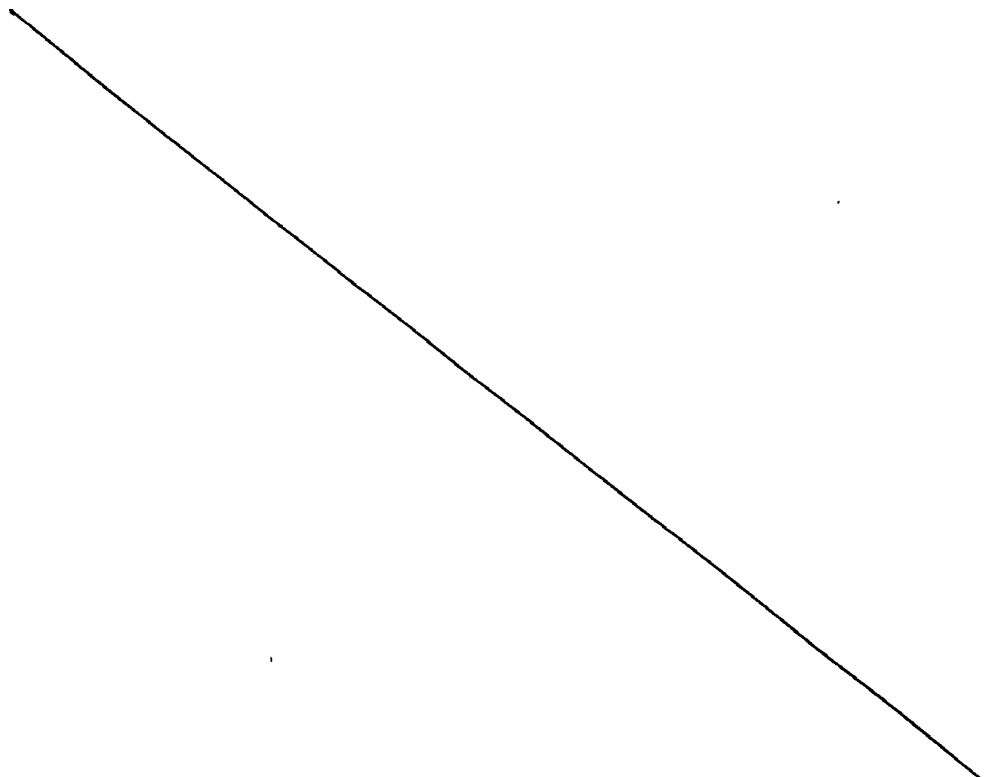


TABLA XXIV

RECUBRIMIENTOS DE OXALATO DENSIFICADOS, UNIDOS Y ENDURECIDOS CON OXIDO DE CROMO, SOBRE ACERO 1020

Muestra No	Recubrimiento de oxalato tipo poroso	Substrato	Ciclo térmico antes de la impregnación	Líquido de impregnación	Número de ciclos de curado	Temperatura máxima de curado	Dureza Vickers 25g	482°C a enfriamiento
1	Baño de oxalato ferroso Kaman.	Acero 1020	177°C	ZC-2 C-1,7	1x 2-13x	482°C 482°C	NM# 1331	"
2	"	"	"	CRC-2	13x	482°C	NM#	"
3	"	"	260°C	"	"	"	NM#	"
4	"	"	"	C-1,7	"	"	706	"
5	"	"	"	CRC-2	1x 2-13x	482°C 649°C	NM#	"
6	"	"	"	C-1,7 C-1,7	1x 2-13x	482°C 649°C	2757	"
7	"	"	"	CRC-2	3x 4-13x	482°C 649°C	NM#	"
8	"	"	"	C-1,7	3x 4-13x	482°C 649°C	2628	"
9	"	"	"	ZC-5 C-1,7	3x 4-13x	482°C 649°C	2507	"
10	"	"	177°C	ZC-2 C-1,7	1x 2-13x	482°C 649°C	NM#	"
2-6	Baño de oxalato ferroso Hooker	"	260°C	C-1,7	1x 2-13x	482°C 649°C	1287	"
A	Baño de oxalato de titanio Kaman.	"	"	CRC-2 C-1,7	13x 3x	482°C	NM#	"
B	"	"	"	C-1,7	4-13x	482°C 649°C	2628	"



TABLA XXIV (Continuación)

- Notas: 1. Tamaño de la muestra 22,2mm diámetro x 1,27 mm de espesor; recubiertas y densificadas todas las superficies .
2. Tratamiento por método G usando las temperaturas máximas indicadas.
3. Los discos recubiertos con oxalato se calentaron a la temperatura indicada antes del ciclo inicial de impregnación-curado.
4. Los líquidos de impregnación ZC-2, C-1,7 y CRC-2 se describen con más detalle en la Tabla IV. CRC-2 se usó mezclado con agua en la proporción de 3:1 en volumen.

NM# = No medida





El tratamiento fué efectuado usando el Método G, excepto que los ciclos de curado se limitaron a 10 minutos a cada temperatura. Estas muestras particulares tenían sólo 22,2 mm de diámetro x 1,27 mm de espesor. La temperatura máxima de curado usada se indica en la Tabla
5 junto con los impregnantes empleados. Estos incluían ácido crómico (C-1,65), soluciones de cromato de zinc-ácido crómico (ZC-2 y ZC-5) y un compuesto de cromo complejo (CRC-2) que se prepara haciendo reaccionar ácido crómico
10 con carbón. Este último se usó mezclado con agua en la proporción de 3:1 en volumen.

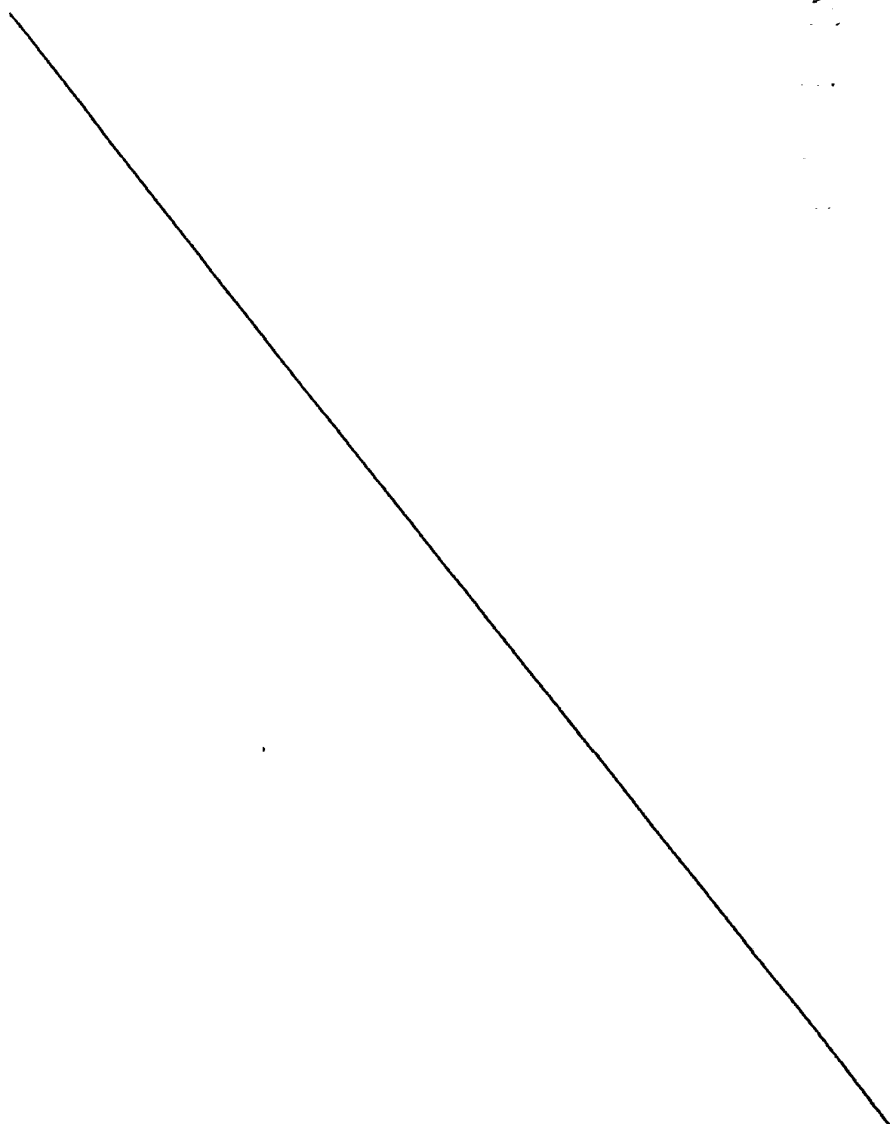
Las muestras 2-6 incluidas también en la Tabla XXIII se prepararon del mismo modo general que las Muestras 1-9 anteriores, excepto que el recubrimiento se aplicó utilizando un baño de oxalato de hierro comercial conocido como Baño de Oxalato Ferroso Hooker, vendido por
15 la firma Hooker Chemical Division Corporation.

Las muestras A y B de la Tabla XXIII eran también semejantes pero usaron un recubrimiento de oxalato de titanio depositado sustituyendo el oxalato ferroso por oxalato de titanio en el baño anteriormente descrito para las Muestras 1-9. La muestra B en particular, mostró un alto grado de dureza después de los trece ciclos de impregnación-curado. Se supone que el recubrimiento de
20 oxalato de titanio se convirtió en óxido de titanio o
25



bien durante el ciclo de calentamiento preliminar a 260°C o durante el ciclo subsiguiente a 482°C, cuando se curó el impregnante de cromo.

5 La Tabla XXV muestra una variación diferente en que discos de aleación de acero 1020 habían sido recubiertos con un óxido de hierro negro comercial (Fe_3O_4).



6-11-73

TABLA XXV

RECUBRIMIENTOS DE OXIDO DE HIERRO NEGRO, DENSIFICADOS, UNIDOS Y ENDURECIDOS CON OXIDO DE CROMO, SOBRE ACERO.

Muestra No	Sistema de recubrimiento	Substrato	Ciclo térmico de impregnación previa	Líquido de impregnación	Número de ciclos de curado	Temperatura máxima de curado	Ox	5x	9x	10x	13x
PBO-0	Parker Hierro negro	Acero 1020	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguna	464				
PBO-7	"	"	399°C	CRC-2 + H ₂ O (3:1)	399°C 482°C	399°C 482°C	NM NM	678 801	NM 759	785 NM	801 NM
PBO-9			482°C								

Notas: 1. Los discos de acero 1020 tenían 3,8 cm de diámetro x 6,35 mm de diámetro y se recubrieron tubos con hierro negro usando un baño de óxido de hierro negro comercial, que puede adquirirse de la Parker Corporation.

2. El tratamiento se efectuó por medio del Método G usando las temperaturas máximas de curado indicadas.

3. El impregnante CRC-2 se mezcló con agua en la proporción de 3:1 en volumen.

4. Los valores de la dureza Knoop pueden ser erróneos debido al efecto de "calado" del sustrato de acero 1020 directamente debajo de la capa muy delgada recubierta y densificada.

NM. No medida.





La densificación y unión subsiguiente del óxido de cromo dieron por resultado un aumento de la dureza del recubrimiento. Debe apreciarse que el recubrimiento de óxido de hierro negro no puede ser aplicado a un espesor mayor de unos 0,0067 mm de modo que los valores de dureza Knoop 50 g reseñados en la Tabla XXV pueden ser inferiores a los valores reales debido a la influencia del substrato más blando situado directamente debajo del recubrimiento muy delgado. Los discos recubiertos fueron calentados previamente antes de tratarles, a las temperaturas indicadas en la tabla para eliminar el agua y convertirles en un recubrimiento poroso antes del proceso de densificación y unión con óxido de cromo. Los recubrimientos, primitivamente negros a temperatura ambiente, cambiaron a un rojo brillante a 399°C, lo que indica una conversión de Fe_3O_4 a Fe_2O_3 . El tratamiento con óxido de cromo se aplica por consiguiente al Fe_2O_3 en vez de al recubrimiento de Fe_3O_4 . La impregnación se llevó a cabo por medio de CRC-2 y las mismas variaciones del procedimiento del Método G usadas para las partes acabadas de describir en la Tabla XXIV.

Otro método para formar recubrimientos lleva consigo el ataque con ácido y oxidación de la superficie atacada. Este Método ha sido usado con acero con excelente éxito y lleva consigo simplemente atacar la superficie



del acero con un ácido tal como nítrico o clorhídrico y colocar entonces las partes atacadas (después de lavar con agua) en un horno y calentar a una temperatura comprendida entre 316°C y 538°C en una atmósfera de aire.

5 El calentamiento ocasiona el que se oxide algo del metal atacado finamente, formándose una capa porosa muy adecuada para el proceso de densificación y unión del óxido de cromo. El tratamiento con ciclos múltiples de impregnación-curado utilizando compuestos complejos de cromo y

10 ácido crómico ($x\text{CrO}_3 \cdot y\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$), o mezclas de cromato ácido crómico ha proporcionado en todos los casos recubrimientos duros y densos después de cierto número de tratamientos. El mismo método básico ha sido usado para densificar y unir recubrimientos de óxido de cromo que

15 fueron formados sobre metal de aleación de alto contenido de cromo en una atmósfera controlada. De nuevo el recubrimiento se hizo muy duro después de algunos ciclos.

La Tabla XXVI muestra valores de dureza Vickers de 25 gramos para algunos recubrimientos a base de óxido de titanio aplicados electrolíticamente a metal titanio.

20 Este es un sistema de recubrimiento propiedad de Pratt and Whitney Div. of United Aircraft. De nuevo, el tratamiento con óxido de cromo dió por resultado un aumento notable de dureza después de varios ciclos. Se encontraron

25 los mejores resultados calentando en primer lugar las



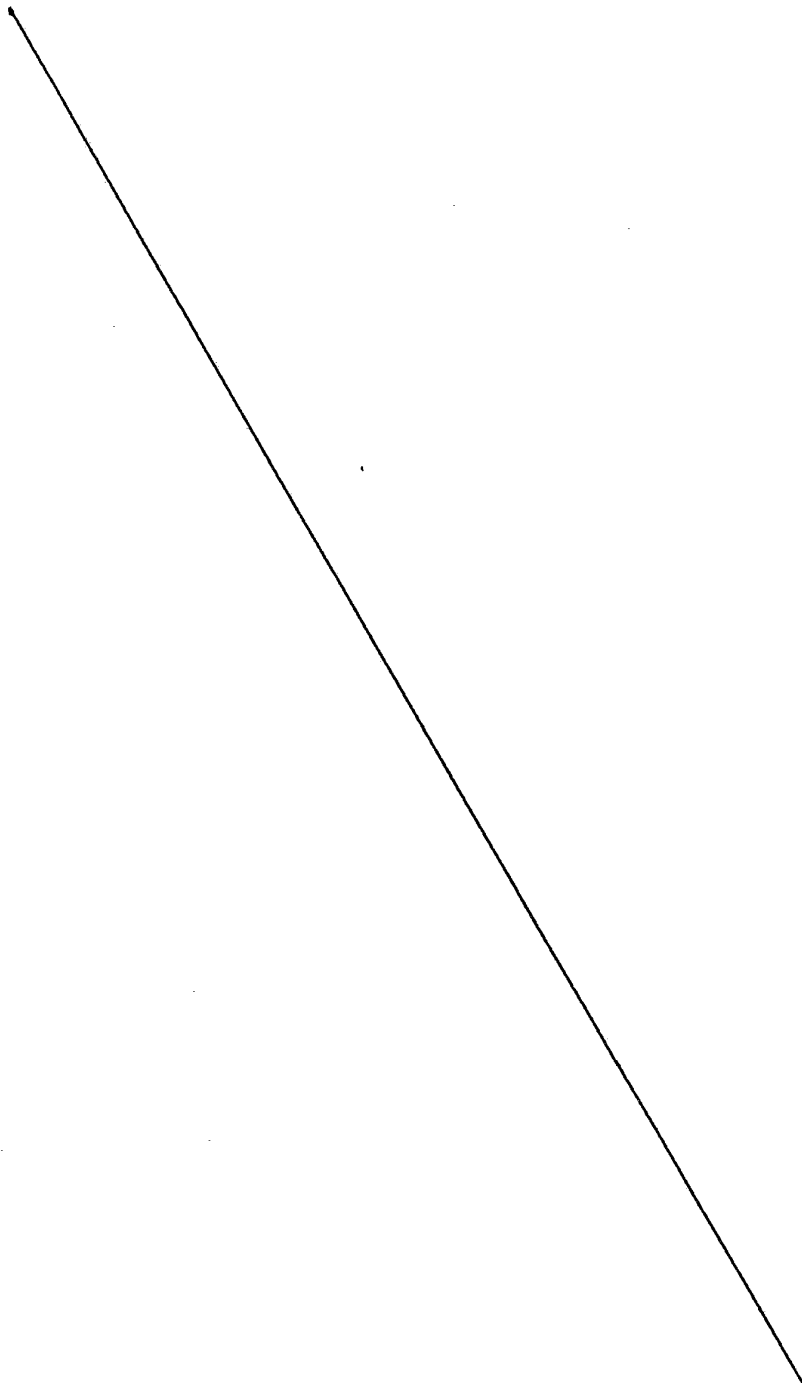
partes recubiertas a 649°C antes de empezar los ciclos múltiples de impregnación-curado con compuestos de cromo. Esto hace accesible una porosidad adicional interconectada dentro de la superficie especialmente recubierta, que permite más densificación del óxido de cromo y mejor unión al substrato de lo que es posible sin el calentamiento previo. Han sido densificados de modo semejante, con aumentos de dureza sustanciales, dos tipos adicionales de recubrimientos aplicados a titanio. Estos eran recubrimientos de propiedad particular no aplicados electro-
 5 líticamente, producidos por Titanium Processors, Inc. y un sistema de recubrimiento aplicado electrolíticamente desarrollado por Watervlist Arsenal.
 10

Los recubrimientos de aluminio anodizado constituyen otro sistema interesante disponible comercialmente que tiende, por sí mismo, a mejorar en densidad y dureza mediante el procedimiento de ciclos múltiples. Algunos de los resultados de dureza obtenidos después de 9 ó 13 ciclos de impregnación-curado se indican en la
 15 Tabla XXVII. El tratamiento se efectuó de nuevo mediante el Método G pero las temperaturas máximas de curado fueron limitadas a 482°C o menos, debido al punto de fusión relativamente bajo del substrato de la aleación del aluminio 6061.
 20

25 En todos los casos los valores de dureza eran



demasiado bajos para medirlos antes del tratamiento con
óxido de cromo.



6-11-73

TABLA XXVI

RECUBRIMIENTOS APLICADOS ELECTROLITICAMENTE SOBRE ALEACION DE METAL TITANIO, DENSIFICADOS, UNIDOS Y ENDURECIDOS CON OXIDO DE CROMO

Muestra No	Sistema de recubrimiento	Substrato	Ciclo térmico de im-pregnación previa	Líquido de im-pregnación	Número de ciclos de curado	Temperatura máxima de curado	Dureza Vickers de 25 g
1	Recubrimiento electrolítico PEW	Titanio 6AI-4Valley	649°C	CRC-2+H ₂ O (3:1)	10x	649°C	1426
2	"	"	"	C-1,65	"	649°C	1478

101

Notas: 1. Muestras en forma de tiras de 12,7 mm x 15 cm x 0,76 mm. aproximadamente.

2. Tratamiento por el Método G usando la temperatura máxima indicada para cada ciclo de impregnación-curado.

3. Los líquidos de impregnación CRC-2 y C-1,65 están descritos en la Tabla IV. El CRC-2 se usó mezclado con agua en la proporción de 3:1 en volumen.

4. Las tiras iniciales recubiertas estaban preparadas por Pratt y Whitney Division of United Aircraft usando el procedimiento de su propiedad. El recubrimiento, según se recibe, tenía color violeta-grisáceo y un espesor de 0,076 mm aproximadamente.



TABLA XXVII

RECUBRIMIENTOS ANODIZADOS DUROS SOBRE METAL ALUMINIO, DENSIFICADOS, UNIDOS Y ENDURECIDOS CON OXIDO

Muestra No	Sistema de recubrimiento	Substrato	Espesor de anodizado	Tratamiento de preparación	Líquido de impregnación	Número de ciclos de curado	Temperatura máxima de curado	Dureza Vickers de 25 g
AN-17	Anodizado duro	Aluminio 6061	0,050 mm	Humedecimiento con metanol 30 min	CRC-2 +H ₂ O (3:1)	9x	399°C 482°C	1287
AN-18	"	"	"	"	CRC-2 +H ₂ O (3:1)	9x	482°C	1355
AN-19	"	"	"	"	CRC-2 (3:1) C-1,7	3x 4-9x	482°C 482°C	1532
AN-21	"	"	"	Humedecimiento con HCl Conc. 10 min.	CRC-2 +H ₂ O (3:1)	9x	399°C	1478
AN-22	"	"	"	"	CRC-2 +H ₂ O (3:1) ²	9x	482°C	1478
AN-23	"	"	"	"	CRC-2 (3:1) C-1,7	3x 4-9x	482°C 482°C	1331
AN-24	"	"	"	Humedecimiento con H ₂ SO ₄ Conc. 10 min.	CRC-2 +H ₂ O (3:1) ²	9x	399°C	1507
AN-25	"	"	"	"	CRC-2 +H ₂ O (3:1) ²	9x	482°C	1930
AN-27	"	"	"	"	CRC-2 (3:1) C-1,7	3x 4-9x	482°C 482°C	1615



TABLA XXVII (Continuación)

NOTAS:

1. El tamaño de la muestra, totalmente recubierta, es de 3,8 cm de diámetro x 6,35 mm de espesor.
2. Tratamiento por el Método G usando las temperaturas máximas de curado indicadas.
3. Los líquidos de impregnación CRC-2 y C-1,7 están descritos con detalle en la Tabla IV. El CRC-2 se mezcló con agua en la proporción de 3:1 en volumen.
4. Los recubrimientos anodizados duros fueron aplicados mediante un revestidor local y se especificó que no había cierre final, por ejemplo ebullición con agua.





22 NOV 1973

5 Los mejores resultados han sido obtenidos median-
te un tratamiento previo de algún tipo para eliminar el
agua de hidratación del recubrimiento anodizado. Este pue-
de consistir en calentamiento previo a una temperatura
elevada, empapar en ácido clorhídrico concentrado o áci-
do sulfúrico o incluso metanol de calidad reactivo. Por
esta misma razón los recubrimientos anodizados no deben
ser hervidos en agua o sometidos de otro modo a un proce-
so denominado de "cierre hermético" como se hace con fre-
10 cuencia en anodizaciones comerciales como etapa final
del tratamiento.

15 Los líquidos de impregnación usados en la Ta-
bla XXVII incluyen el compuesto de cromo complejo (CRC-2)
usado con agua en la proporción de 3:1 en volumen y áci-
do crómico (C-1,65). Los mejores resultados con la densi-
ficación, unión y endurecimiento de aluminio anodizado
han sido obtenidos utilizando un impregnante tal como
CRC-2 durante unos pocos ciclos, por lo menos. El uso de
una solución fuertemente ácida tal como ácido crómico,
20 tiende a ocasionar descascarillamiento de la capa anodi-
zada, probablemente debido a un ataque del sustrato de
aluminio a través de la capa anodizada, porosa.

25 Las superficies de aluminio anodizadas antes
descritas y en la Tabla XXVII utilizan el método denomina-
do de anodizado "duro". Se han tratado también con éxito



5 otras superficies de aluminio anodizadas disponibles en el comercio, a saber, las que emplean baños normales de "sulfúrico" y "cromo". Los tres métodos ocasionan la formación de una superficie de óxido de aluminio sobre el
substrato de aluminio. Los recubrimientos a partir de los
baños de sulfúrico y cromo son habitualmente más delgados
y menos duros que los producidos mediante el procedimien-
to de anodizado "duro".

10 Estos tres tipos de recubrimientos anodizados comerciales han sido comprobados en cuanto a su resis-
tencia a la corrosión usando soluciones de ácido clorhídrico
concentrado y de hidróxido sódico (3 Normal). El ensayo
consistió simplemente en colocar gotas de las soluciones
sobre la superficie de las muestras recubiertas y obser-
15 var el periodo de tiempo necesario para la formación de
burbujas de gas, lo que indica un ataque del substrato
metálico de aluminio. En todos los casos el tratamiento
con óxido de cromo mejoró significativamente la resis-
tencia tanto al ácido como a la base. Se encontró que las
20 superficies anodizadas "duras", después de 7 ó más ciclos
de impregnación-curado (usando como impregnante CRC-2)
eran especialmente resistentes a tal ataque químico.

25 Una desviación del tratamiento de superficies porosas de óxidos, es la densificación con óxido de cro-
mo de superficies metálicas chapadas electrolíticamente.



Acaso el sistema de mayor importancia sea la aplicación de este procedimiento al cromado metálico, en especial al tipo de chapado vendido como cromo "duro". El cromado tiene un problema intrínseco de porosidad. Este toma la forma de grietas microscópicas, frecuentemente denominadas "grietas de hilo de pollo" que se hacen más pronunciadas y visibles a medida que aumenta el espesor del depósito. Se ha encontrado que los ciclos múltiples de impregnación-curado con el presente procedimiento con óxido de cromo, no sólo densifica el chapado de grietas microscópicas sino que también mejora la unión al sustrato, reduce en gran manera la exfoliación y en la mayor parte de los casos proporciona una dureza aumentada incluso debajo de la superficie.

La Tabla XXVIII muestra los resultados de ensayos obtenidos de un grupo de discos de acero cromados duros, tratados con óxido de cromo, utilizando como impregnante ácido crómico o CRC-2. El espesor del chapado después de acabado era de 0,05 mm aproximadamente.

TABLA XXVIII

DEMSIFICACION, UNION Y ENDURECIMIENTO CON OXIDO DE CROMO DE SUPERFICIES RECUBIERTAS ELECTROLITICAMENTE CON CROMO DURO

Muestra No.	Sistema de recubrimiento	Substrato	Esesor de cha-pado	Tratamiento de impregnación	Líquido de impregnación	Número de ciclos de curado	Temperatura máxima de curado	Dureza Vickers de 25g	Ensayo de fuga de helio (cc de helio en c.n. por segundo)
10	Cromo duro electroliticamente	Acero 1020	0,063mm	Ninguno	C-1,7	9x	399°C	1782	10 ⁻⁹
11	"	"	"	"	"	"	482°C	2190	No medido
12	"	"	"	Humedad. cimiento con HCl conc 10 min.	"	"	482°C	2012	"
13	"	"	"	Ninguno	CRC-2	"	399°C	1532	"
14	"	"	"	"	"	"	482°C	1930	"
15	"	"	"	"	Ninguno	"	399°C	1714	Gran fuga

Notas:

1. Todas las muestras recibieron un ciclo de calentamiento a 399°C antes del tratamiento para eliminar vestigios de solución de chapado, grasa de dedos, etc.
- 2.- Todas las muestras fueron pulidas para separar ~ 0,008 mm de cromado duro después de 9 ciclos de impregnación-curado antes de hacer las medidas de dureza y los ensayos de fuga de helio.
3. Tratamiento por el método G usando las temperaturas máximas de curado indicadas.
4. Los líquidos de impregnación se describen con más detalle en la Tabla IV.
5. Todas las muestras ensayadas para detectar fugas de helio fueron limpiadas con tricloroetileno caliente y se calentaron a 399°C durante una hora aproximadamente antes del ensayo para eliminar cualquier posible vestigio de aceite de pulido.





Todas las muestras fueron calentadas a 399°C antes del tratamiento para eliminar solución de chapado, impresiones de dedos, etc, de las grietas microscópicas o poros del chapado. Las tres primeras muestras reseñadas (00, 66 y 101) se midieron para comprobar la dureza a los 5, 9 y 13 ciclos de impregnación, sin pulir. Las muestras 10 a 15 fueron pulidas para eliminar aproximadamente 0,008 mm de la superficie chapada. Esto eliminó con mucha eficacia la capa de óxido de cromo, muy delgada, que se había formado sobre la superficie depositada durante el tratamiento. La muestra 15 es un disco de control sin tratar del mismo lote, incluido con el fin de efectuar medidas de comparación. Las muestras 10 a 14 fueron medidas para comprobar la dureza después de nueve ciclos de impregnación-curado y después de pulir. Se aprecia para todas las muestras tratadas a 482°C un aumento significativo de dureza sobre la muestra 15 sin densificar.

Las muestras 10 y 15, tratadas a 399°C, fueron comprobadas también para apreciar fugas usando un detector de fuga de helio. Las medidas fueron efectuadas sujetando el disco pulido frente a un cierre hermético de anillo "O", limpio, sin engrasar, Viton[®], colocado en la placa de evacuación del detector de fugas. Estas dos muestras se limpiaron también en tricloroetileno caliente y después se calentaron a 399°C durante unas 2 horas para sepa-



rar la totalidad del aceite y de disolvente después del pulido. Puede apreciarse de la figura que la Muestra 10, tratada con óxido de cromo durante 9 ciclos, tenía un grado de fuga de menos de 10^{-9} cc de helio en condiciones normales, por segundo, mientras que la Muestra 15 de control, sin densificar, mostró "fugas grandes". Por "Fugas grandes" se entiende que el detector de fugas no pudo evacuarse hasta un punto en que el gas helio pudiera introducirse en el detector para hacer una medida. Ensayos adicionales de fugas de muestras con cromados duros, sin tratar frente a tratadas con óxido de cromo, han confirmado que las grietas microscópicas interconectadas están herméticamente cerradas, sin lugar a dudas, en un grado marcado, después de varios ciclos de impregnación curado. Estos han sido efectuados con el método del detector de fuga de helio anterior así como también con otros métodos. Estos consistían en un método de fuga de helio puesto bajo presión (14 - 210 kgs/cm²) en el que se detectan visualmente burbujas de gas bajo agua con un ensayo hidráulico en el que se midieron grados de fuga de líquido hidráulico.

Adicionalmente, se prepararon muestras a partir de láminas de acero 1020 de 0,76 mm de espesor, se chaparon con un cromado duro de 0,025 mm de espesor aproximadamente, y se ensayaron para comprobar la adherencia de



chapado a substrato y/o desconchamiento. Los ensayos se efectuaron usando un ensayo sencillo de plegado o un ensayo con un punzón de perforar automático fijado previamente a un nivel de impacto dado). Se efectuó después un examen microscópico de las grietas que se extendían desde la zona de chapado sobrecargado después del plegado o de efectuar la abolladura. Virtualmente en todos los casos se apreció una disminución de las grietas y una zona de chapado mucho menos extensa eliminada de las zonas sobrecargadas para las muestras tratadas con óxido de cromo, en comparación con las muestras sin tratar. Las muestras tratadas en estos ensayos se prepararon con 7, 9 u 11 ciclos de impregnación-curado y los resultados indican que se está estableciendo una unión entre las grietas microscópicas del chapado y el óxido de cromo depositado en ellas. Se han llevado a cabo estudios exploratorios con microscopio electrónico sobre muestras seccionadas, que muestran que las grietas microscópicas se llenan, sin lugar a dudas, con óxido de cromo. El uso con éxito de impregnantes de cromo para el tratamiento de deposición de cromo además del ácido crómico o CRC-2 está anticipado, lógicamente, basándose en los resultados de tratamiento de otros cuerpos y recubrimientos porosos descritos en otras partes de esta descripción.

Finalmente, se han llevado a cabo ensayos pre-



liminares que ponen de manifiesto que las piezas chapadas
tratadas con óxido de cromo muestran unas propiedades de
resistencia a la corrosión por agua con sal, significati-
vamente mejoradas, en comparación con las piezas sin tra-
5 tar. El tratamiento, en un caso, llevó consigo once ci-
clos de impregnación-curado usando como impregnante ácido
crómico (peso específico 1,65 aproximadamente). El tra-
tamiento se efectuó siguiendo el Método G con un ciclo
máximo de curado de 482°C. Las piezas eran punzones de
10 perforar, de acero, producidos comercialmente, obtenidos
directamente del recubridor y eran del mismo lote recu-
bierto. El recubrimiento estaba constituido por 0,0005 mm
aproximadamente de cromo sobre 0,0076 mm de níquel brillan-
te. El ensayo se efectuó soportando los punzones aproxi-
15 madamente 2,5 cm por encima de un depósito aireado de agua
con sal, mantenida a temperatura ambiente. Esto ocasiona-
ba una niebla que cambiaba constantemente, que se deposi-
taba sobre las superficies de las piezas. Después de 8
horas empezaron a aparecer manchas de herrumbre sobre la
20 muestra sin tratar. El ensayo se paró después de dos se-
manas, en cuyo momento había varias zonas corroídas de
mala manera, que se extendían a través del recubrimiento
del punzón sin tratar y no había corrosión visible en la
parte tratada.

25 Otro sistema de recubrimiento algo diferente



lleva consigo el uso de substratos sin una capa porosa previamente formada. En este caso especial la capa porosa se establece simultáneamente con el procedimiento cíclico múltiple de densificación y unión. Más específicamente, se ha encontrado que pueden establecerse capas de óxido de cromo (o de cromito-óxido de cromo) muy delgadas, las cuales, después de un número suficiente de ciclos de impregnación-curado, llegarán a ser extraordinariamente duras, densas, y bien unidas al substrato. Los compuestos de cromo que se han encontrado adecuados para este sistema incluyen ácido crómico, compuestos complejos de cromo de forma general $XCrO_3 \cdot yCr_2O_3 \cdot zH_2O$ y mezclas de cromato metálico-ácido crómico. Cuando se usan para recubrir superficies metálicas primeramente se limpia el metal por medios tales como ataque con ácido, electrolíticamente o limpieza química o al chorro de granalla cortante antes del primer ciclo de impregnación-curado. Los primeros ciclos de impregnación se hacen en general simplemente sumergiendo la pieza en el impregnante. Después que la capa superficial empieza a formarse y se hace más densa, es deseable con frecuencia cambiar a un método de impregnación a presión tal como el Método G.

Se han aplicado con éxito, recubrimientos de este tipo a una amplia variedad de metales y no metales. Aquéllos que han proporcionado recubrimientos sumamente



duros (dureza superior a 9 en la escala Mohs) incluyen:
acero inoxidable 416, 316 y 17-4PH; estelita (tanto de
tipo a base de níquel como a base de cobalto); Monel; In-
conel; Incramet; bronce naval, y otras aleaciones de bron-
5 ce; óxido de aluminio, materiales aleados de carburo de
boro-carburo de silicio; pyroceram; etc.

Con frecuencia han sido difíciles de efectuar
medidas de dureza de estos recubrimientos muy delgados,
en especial cuando se aplican sobre substratos relativa-
10 mente blandos. Por consiguiente, la mayor parte de tales
medidas se han limitado a ensayos de raspado usando pun-
tas de carburo de wolframio o de carburo de silicio. En
este caso se miden invariablemente valores de Mohs supe-
riores a 9 para recubrimientos de óxido de cromo (o de
15 cromato-óxido de cromo) preparados de este modo siempre y
cuando se hayan empleado de 10 a 13 ciclos de impregna-
ción-curado aproximadamente. Los ensayos con ácido sobre
substratos atacados fácilmente muestran también que los
recubrimientos han llegado a ser, normalmente, muy densos
20 e impermeables con tales números de ciclos de curado. Al-
gunos de estos recubrimientos han sido medidos también con
el medidor de micro-dureza Vickers.

La Tabla XXIX muestra medidas de dureza Vickers
efectuadas sobre muestras de titanio recubiertas, trata-
25 das usando ciclos repetidos de impregnación-curado. Las



Muestras 1 a 6 usaron un ácido crómico de peso específico 1,65 (C-1,65) para todos los ciclos. Las Muestras 7 a 12 usaron una solución de un compuesto de cromo complejo (CRC-2) mezclada 3 partes con 1 parte en volumen de agua. El tratamiento se llevó a cabo por medio del Método G y la temperatura máxima de curado fué de 549°C.

Otra variación del proceso es la densificación, unión y endurecimiento de recubrimientos metálicos y refractarios no óxidos (o sus mezclas) aplicados a substratos metálicos u otros substratos por medio de procedimientos de pulverización a la llama, pulverización con pistola de plasma, o detonación. Por ejemplo, se han densificado usando solución de ácido crómico de peso específico 1,65 aproximadamente, recubrimientos porosos de nitruro de aluminio pulverizados con pistola de plasma (usados con frecuencia como recubrimiento de base para recubrimientos obtenidos por pulverización a la llama o por pulverización con pistola de plasma). Se encontró que después de trece ciclos de impregnación-curado eran muy densos y tenían medidas de dureza Rockwell superiores a 70 en la escala 15N. Antes del tratamiento el recubrimiento era demasiado poroso y/o blando para leer en la escala 15N.

Otro sistema que también aparece como factible es el tratamiento con óxido de cromo de recubrimientos



metálicos y refractarios aplicados electroforéticamente.

5 Según las descripciones anteriores, un número extenso de sistemas posibles de recubrimientos serán obvios para los expertos en la técnica. El criterio primario es que se establezca en primer lugar sobre el substrato una superficie con porosidad interconectada, que pueda impregnarse con un impregnante de cromo adecuado sin destruir la superficie del recubrimiento y que subsiguientemente pueda ser curada por calor para formar un óxido de cromo.

10

6-11-73

TABLA XXIX

RECUBRIMIENTOS DELGADOS DE OXIDO DE CROMO SOBRE SUBSTRATOS DE TITANIO

Muestra Nº.	Substrato	Preparación de la superficie del Substrato	Líquido de impregna- ción	Número de ciclos de curado	Temperatura má- xima de curado	Dureza Vickers de 25 g
3-4	Aleación de Titanio 6Al- 4V	Ataque ligero con ácido H ₂ SO ₄	C-1,65	11x	649 ^o C	1378
5-6	"	"	"	13x	"	1589
9-10	"	"	CRC-2 + C-1,65	3x 4x-11x	"	1300
11-12	"	"	"	3x 4x-13x	"	2827

Notas:

1. Las muestras tenían 3,8 cm de diametro x 6,35 mm de espesor.
2. El ataque con ácido se llevó a cabo en un baño de H₂SO₄ concentrado, proporcionando un acabado superficial deslustrado fino. Después las piezas se lavaron y secaron antes del tratamiento.
3. El tratamiento se efectuó por medio del método G usando las temperaturas máximas de curado indicadas.
4. Los impregnantes se describen con mayor detalle en la Tabla IV.





En resumen, debe establecerse que solamente se han encontrado adecuados para usar en la formación de recubrimientos bien unidos, compuestos de cromo ácidos o acidificados. Como es lógico tendrá lugar densificación con compuestos neutros o básicos con recubrimientos previamente unidos (tales como de los tipos obtenidos por pulverización a la llama o con pistola de plasma) pero no es apreciable una unión aumentada. Asimismo, compuestos de cromo tales como cloruro, nitrato, acetato, sulfato de cromo y semejantes, aun cuando se admite que son de naturaleza ácida, no se ha encontrado que tengan un éxito particular en el establecimiento de recubrimientos bien unidos al substrato. Sólo los compuestos de ácido crómico o los compuestos de cromo complejos del tipo general $x\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot y\text{CrO}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ o mezclas de cromato metálico-ácido crómico, se ha encontrado que constituyen buenos impregnantes si se desea obtener una unión fuerte de recubrimiento a substrato.

Por consiguiente, resumiendo, se apreciará que la presente invención proporciona métodos de densificar, endurecer y reforzar cuerpos y recubrimientos que tienen porosidad interconectada, en los que un cuerpo o recubrimiento poroso se impregna con una solución de un compuesto de cromo soluble capaz de ser convertido en óxido de cromo al ser calentado; secándose o curándose por calor el cuerpo impregnado, a una temperatura suficiente para convertir



in situ el compuesto de cromo en óxido de cromo; y se repiten las etapas de impregnación y curado por lo menos una vez para densificar, endurecer y reforzar el cuerpo, estando constituido el cuerpo por un material tal como un nitru-
5 ro, un carburo, un siliciuro, un boruro, un compuesto intermetálico, una ferrita, un metal, una aleación metálica, un óxido, un óxido complejo o sus mezclas, que es insoluble en la solución de compuesto de cromo usado como impregnante y no reacciona con la solución, y que es térmicamente
10 estable, por lo menos a la temperatura de curado por calor mínima empleada para convertir el impregnante de compuesto de cromo en óxido de cromo.

Los ejemplos específicos de materiales que pueden ser tratados incluyen carburo de silicio, nitruro de
15 silicio, estannato de cesio, titanato de cesio, zirconato de cesio, titanato de magnesio, estannato de magnesio, zirconato de estroncio, carburo de cromo, siliciuro de boro, siliciuro de cromo, boruro de titanio, boruro de vanadio, borocarburo de aluminio, carburo de vanadio, nitruro
20 de titanio, nitruro de hierro, carburo de boro, siliciuro de molibdeno, silicato de zirconio, titanato de calcio, estannato de magnesio y zirconato de cesio.

El compuesto de cromo puede ser un compuesto ácido tal como ácido crómico; un compuesto de fórmula
25 $x\text{CrO}_3 \cdot y\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; una mezcla de ácido crómico y un cromato

22 118 1973
DIREX S.T.R.

to, producido por ejemplo haciendo reaccionar ácido crómico con MgO o ZnO; trióxido de cromo disuelto en agua para proporcionar un peso específico de 1,65 aproximadamente, de preferencia con exceso de trióxido de cromo para proporcionar un peso específico de 1,7 aproximadamente; ácido crómico reducido por ácido tartárico, carbono, ácido fórmico o semejante; ácido crómico que contiene disuelto Cr_2O_3 , $Cr_2O_3 \cdot xH_2O$ o hidróxido de cromo, siendo producido de preferencia el ácido crómico por disolución de Cr_2O_3 en agua para proporcionar una solución con un peso específico de 1,84, que se diluye con agua 3:1. El carbono se disuelve preferiblemente en ácido crómico para proporcionar un peso específico de 1,7 aproximadamente. El óxido de magnesio se disuelve de preferencia para proporcionar un peso específico de 1,3 aproximadamente o de 1,65 aproximadamente; y el óxido de zinc se disuelve de preferencia para proporcionar un peso específico de 1,65 aproximadamente.

El carbono se disuelve preferiblemente en la proporción de aproximadamente 9 partes en peso de carbono respecto a unas 340 partes en peso de trióxido de cromo, o unas 210 partes en peso de carbono respecto a unas 1812 partes en peso de trióxido de cromo. El óxido de magnesio se disuelve, de preferencia, en la proporción de 40,3 partes en peso aproximadamente, respecto a unas 100 partes en peso de trióxido de cromo, o unas 40,3 partes en peso



5 respecto a unas 200 partes en peso de trióxido de cromo,
o unas 40,3 partes en peso con respecto a unas 400 partes
en peso de trióxido de cromo, o unas 40,3 partes en peso
con respecto a 600 partes en peso de trióxido de cromo, o
unas 40,3 partes en peso con respecto a unas 1000 partes
en peso de trióxido de cromo.

10 El óxido de zinc se disuelve preferiblemente en
la proporción de unas 40,7 partes en peso con respecto a
unas 200 partes en peso de trióxido de cromo, o unas 40,7
partes en peso con respecto a unas 400 partes en peso de
trióxido de cromo, o unas 40,7 partes en peso con respec-
to a unas 800 partes en peso de trióxido de cromo, o unas
40,7 partes en peso con respecto a unas 1000 partes en
peso de trióxido de cromo.

15 El material a partir del cual se forma el cuerpo,
está preferiblemente en partículas, que tienen una canti-
dad de compuesto de cromo mezclado con ellas antes de su
formación, que es suficiente para proporcionar compuesto
de cromo en cada punto de contacto entre las partículas de
20 este material, o es un recubrimiento formado a partir de
una suspensión de partículas finamente divididas en un lí-
quido que se aplica como recubrimiento a un substrato. La
suspensión es preferiblemente una mezcla de partículas de
un material de un coeficiente de dilatación térmica relati-
25 vamente bajo, y partículas de un material de coeficiente



de dilatación térmica relativamente alto, en proporciones
tales que proporcionan un coeficiente de dilatación combi-
nado que se iguala sustancialmente con el del substrato
al que se aplica la suspensión. La suspensión puede incluir
5 un polvo metálico dúctil en cantidad suficiente para que
pueda tolerarse una diferencia de dilatación térmica entre
el substrato y el recubrimiento curado. Los recubrimientos
porosos pueden ser también recubrimientos de óxido sobre
cuerpos porosos tales como acero inoxidable; estelita; alea-
10 ción de 2/3 de níquel a 1/3 de cobre; aleación de 78% de
níquel, 15% de cromo, 6% de hierro; bronce naval y aleacio-
nes de bronce; y materiales aleados de carburo de boro-
carburo de silicio producidos, por ejemplo, por electrólisis.
El recubrimiento puede ser de oxalato de hierro, óxi-
15 do de hierro, aluminio anodizado, óxido de titanio, o de-
pósito de cromo duro.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada
en Estados Unidos de América, el 18 de Septiembre de 1972,
con el nº 290.153, se acoge a los beneficios del artículo
20 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



REIVINDICACIONES

5 Los puntos de invención propia y nueva, que se
 presentan para que sean objeto de esta solicitud de Paten-
te de Invención en España, por VEINTE años, son los que
se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Un método de densificar, endurecer y confe-
 rir resistencia a un cuerpo o un revestimiento que tiene
porosidades interconectadas, cuyo método comprende impreg-
nar el cuerpo o recubrimiento con una solución de ácido
15 crómico; secar y curar el cuerpo o recubrimiento impregna-
do, a una temperatura suficiente para convertir el ácido
crómico en óxido de cromo; y repetir las etapas de impreg-
nación y curado por lo menos una vez para densificar, en-
20 durecer y reforzar el cuerpo o recubrimiento, comprendien-
do el cuerpo o recubrimiento un material que es insoluble
en la solución de ácido crómico y no reacciona con ella y
es térmicamente estable por lo menos hasta la temperatura
mínima de curado empleada para convertir el ácido crómico
25 en óxido de cromo, caracterizado por el uso de una solu-
ción de ácido crómico que contiene un óxido metálico di-
suelto, para impregnar el cuerpo o recubrimiento.

 2ª.- Un método según la reivindicación 1ª, carac-
terizado porque el óxido metálico disuelto comprende óxido
25 de zinc u óxido de magnesio.

B

-5 JUN. 

3ª.- Un método según las reivindicaciones 1ª o 2ª, caracterizado porque el óxido metálico disuelto comprende óxido de cromo.

5 4ª.- Un método según la reivindicación 3ª, ca-
racterizado porque el óxido crómico se produce en solu-
ción en el ácido crómico haciendo reaccionar el ácido
crómico con un agente reductor, por ejemplo ácido tar-
tárico, carbono o ácido fórmico.

10 5ª.- Un método según cualquiera de las reivin-
dicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque el ácido crómi-
co usado para impregnar el cuerpo o recubrimiento tiene
un peso específico de 1,7 aproximadamente, tal que la
proporción en peso de carbono disuelto a trióxido de
cromo es, por ejemplo, de 9 a 340 aproximadamente, o de
15 210 a 1812 aproximadamente.

6ª.- Un método según la reivindicación 1ª,
caracterizado por formar el cuerpo o recubrimiento a
partir de una suspensión de partículas finamente divi-
didas.

20 7ª.- Un método según la reivindicación 6ª, ca-
racterizado porque la suspensión contiene partículas de
coeficiente de dilatación térmica relativamente alto y
partículas de coeficiente de dilatación térmica telati-
vamente bajo, en una proporción adecuada para producir
25 un recubrimiento sobre un substrato, que tiene un coefi

A



-5

ciente de dilatación sustancialmente igual al del substrato.

5 8ª.- Un método según la reivindicación 1ª, caracterizado por formar electrolíticamente un recubrimiento sobre un substrato, por ejemplo de aluminio anodizado, cromado duro u óxido de titanio, o formar un recubrimiento de oxalato de hierro o de óxido de hierro.

10 9ª.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 8ª, caracterizado por tratar un cuerpo o recubrimiento que comprende un nitruro, un carburo, un siliciuro, un boruro, un compuesto intermetálico, - una ferrita, un metal, una aleación metálica, un óxido, un óxido complejo o una de sus mezclas, por ejemplo car-
15 buro de silicio, nitruro de silicio, estannato de cesio, titanio de cesio, zirconato de cesio, titanio de magnesio, estannato de magnesio, zirconato de estroncio, car-
20 buro de cromo, siliciuro de boro, siliciuro de cromo, boruro de titanio, boruro de vanadio, borocarburo de aluminio, carburo de vanadio, nitruro de titanio, nitruro de hierro, carburo de boro, siliciuro de molibdeno, silicato de zirconio, titanato de calcio, estannato de magnesio o zirconato de cesio.

25 10ª.- Un método según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la solución comprende ácido crómico,

h

