

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

(10) ES	(11) NÚMERO <b>427.731</b>	(12) A1
(22)	FECHA DE PRESENTACION	

PATENTE DE INVENCION

(10) PRIORIDADES (11) NÚMERO <b>374.883</b>	(22) FECHA <b>29 de junio de 1973</b>	(33) PAIS <b>Norteamericana.</b>
---	--	-------------------------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(61) CLASIFICACION INTERNACIONAL <b>C23F</b>	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	---	--

(14) TITULO DE LA INVENCION <b>Perfeccionamientos en tubos metálicos resistentes a la corrosión.-</b>
--

(71) SOLICITANTE (S) <b>Bundy Corporation.-</b>
--

DOMICILIO DEL SOLICITANTE <b>333 W. Fort Street, Detroit, Michigan 48226, EE.UU. de A.</b>
---

(72) INVENTOR (ES)
--------------------

(73) TITULARES
----------------

(74) REPRESENTANTE <b>D. Jaime Gómez-Acebo y Modet.-</b>
---

Los tubos de acero se utilizan en los automóviles en diversos emplazamientos donde quedan expuestos a las sales de la carretera y otros elementos corrosivos. Por ejemplo, los tubos de acero cobresoldados del tipo general que se muestra en la Patente Nº 1.431.368 de Bundy se han estado utilizando en los conductos de los trenes hidráulicos de los automóviles durante aproximadamente 40 años. Estos tubos de acero cobresoldado y otras formas de tubos de acero se utilizan también para los conductos de combustible de los automóviles. Tanto los conductos de frenos como los del combustible se extienden a lo largo de emplazamientos expuestos en los bajos del automóvil, donde se ponen en contacto con el agua, la sal de la carretera y otros elementos que aceleran su corrosión. Ha sido habitual aplicar un revestimiento emplomado de una aleación de estaño-plomo a los tubos de acero utilizados en los automóviles para impedir la corrosión de los tubos. El revestimiento emplomado se aplica por lo general pasando el tubo a través de un baño de una aleación de estaño-plomo que se mantiene a una temperatura de 371 - 399°. En las técnicas de emplomado se han desarrollado diversos perfeccionamientos que han aumentado el espesor del emplomado que puede aplicarse a los tubos. No obstante, los tubos de acero emplomados empiezan a oxidarse a las 24-72 horas de comenzar la prueba standard de pulverización con sal. El comienzo del óxido visible puede ser considerado como el comienzo de la gradual descomposición estructural de la pared del tubo. Las modernas exigencias de seguridad en los automóviles han creado la demanda de tubos capaces de exposiciones más prolongadas a un ambiente más corrosivo antes de comenzar a oxidarse.

Se han propuesto varias técnicas para mejorar la re-

- sistencia a la corrosión de los tubos de acero. Por ejemplo, se han realizado tubos cobresoldados a partir de un laminado especial en el que una capa de acero inoxidable se encuentra emparedada entre dos capas de acero de bajo contenido de carbono. No obstante, estos materiales laminados especiales, son muy caros. Por otra parte, la capa exterior de acero de bajo contenido de carbono mostrará precozmente signos de óxido de la misma forma que los tubos de acero realizados de la forma convencional. Estos tubos, por lo tanto, no pueden ser inspeccionados visualmente para inspeccionar su estado. La inspección visual del óxido es un procedimiento muy conveniente y fácil para inspeccionar los tubos de acero una vez colocados. Se han presentado también otras propuestas para recubrir los tubos de acero con otros materiales que son perfectamente conocidos por su resistencia a la corrosión. Por ejemplo, los tubos de acero recubiertos por electrodeposición con una capa fina de cobre y níquel de hasta 0,0254 mm de espesor total dieron resultados erráticos e impredecibles cuando se sometieron los tubos a la prueba de pulverización con sal. Muy pocas de una serie de muestras probadas pasaron las 72 horas de prueba de pulverización con sal sin mostrar oxidación. Si bien el aumento de espesor de un revestimiento de cobre o de níquel sobre un tubo de acero aumenta la resistencia a la corrosión, aproximadamente en proporción al espesor de la capa aplicada, los revestimientos metálicos electrodepositados son muy caros, variando el coste en proporción directa con el espesor del revestimiento.

- Se han realizado pruebas con tubos hecho de acero revestido con monel y otras aleaciones anticorrosivas. Estas pruebas, en general, no han tenido éxito. La presencia de una

5. aleación de níquel en la superficie exterior del acero hace imposible o muy difícil bronce soldar en horno dichos tubos. El bronce soldado por resistencias eléctricas, por otra parte, es lento, costoso, y genera contaminantes indeseados en el interior del tubo hecho con acero revestido con monel. Los tubos soldados a tope con tales materiales destruyen el revestimiento en las costuras, y dejan expuesto el sustrato de acero a la corrosión. Lo que es más importante, sin embargo, es que tales materiales de revestimiento son muy caros y los tubos hechos con ellos no han sido suficientemente competitivos en precio como para despertar interés.

10. La sustitución de los tubos de acero por tubos hechos con materiales no ferrosos tiene una serie de inconvenientes. Los tubos de acero poseen una gran resistencia estructural, son de bajo coste, tienen una fiabilidad comprobada y elevada, y existe ya un importante cuerpo de conocimientos con relación a la fabricación de los tubos de acero con diversas formas y perfiles. Por otra parte, el cobre es más caro, de menor resistencia y frecuentemente existe escasez en el mercado. En cuanto a los tubos que se pretenden utilizar en automóviles, el cobre tiene además el inconveniente de disminuir el valor de chatarra de un vehículo. El níquel y las aleaciones ricas en níquel son mucho más caras que el acero de forma que no pueden compararse virtualmente con los tubos de acero. Por lo tanto, es evidente que un medio de bajo coste de proporcionar un perfeccionamiento importante en la capacidad del tubo de acero para resistir a la corrosión es de la mayor importancia, particularmente en la industria del automóvil.

15. 20. 25. 30. La presente invención se caracteriza por el descubri-

5. miento de que un emplomado de composición convencional aplicado en estado fundido sobre un revestimiento primario relativamente fino de cobre, níquel o ambos, electrodepositado sobre un substrato ferroso, proporcionará al substrato un grado sorprendentemente elevado de resistencia a la corrosión. Se comprobó que unos trozos de muestra de tubo de acero cobresoldado que recibieron primeramente un revestimiento de un total de 0,0127 - 0,0381 mm con capas electrodepositadas de cobre y de níquel y que pasaron después a través de un baño de aleación de emplomado caliente, resistieron 3.000-4.000 horas de prueba de pulverización con sal antes de mostrar oxidación. Este grado sorprendentemente elevado de resistencia a la corrosión de esta combinación fina y evidentemente práctica de revestimiento fué totalmente inesperado. El emplomado puede aplicarse sobre un revestimiento primario formado por cobre o níquel solo, pero los mejores resultados se obtuvieron utilizando un revestimiento primario formado por una capa de cobre seguida por una capa de níquel.
- 10.
- 15.

20. El revestimiento anticorrosivo de la presente invención ha sido desarrollado en relación a los tubos de acero. No obstante el revestimiento y el procedimiento de la presente invención se puede aplicar igualmente a otras formas de substratos ferrosos.

25. La Figura 1 es una vista en sección transversal de un tubo típico al que se aplica el revestimiento anticorrosivo de la presente invención.

30. La Figura 2 es una vista en sección, ampliada y en despiece de la estructura de la Figura 1, tomada siguiendo la línea 2-2 de la misma, en la que aparecen las capas de revestimiento que se aplican según una realización de la presente

invención.

La Figura 3 es una vista esquemática que muestra un tratamiento preferido de tubos hechos de acuerdo con la presente invención; y

5. Las Figuras 4, 5 y 6 son diagramas que muestran diferentes combinaciones de capas aplicadas a un substrato ferroso de acuerdo con la presente invención.

10. La Figura 1 ilustra la forma de sección transversal de un tubo típico de acero cobresoldado 10 utilizado para conductos de frenos de automóviles y al que se ha aplicado el revestimiento anticorrosivo de la presente invención. El tubo 10 está formado a partir de una banda de acero 12 que tiene un revestimiento de cobre de un espesor nominal de 0,0381 más en ambas superficies. La banda 12 se hace preferentemente con un acero de bajo contenido de carbono, como por ejemplo 15. el acero AISI-1008. La banda 12 se enrolla 2 veces lateralmente formando la configuración de doble pared que se ilustra en la Figura 1 y a continuación se cobresolda en horno para hacer que el revestimiento de cobre formada una junta de cobre 20. 14 entre las porciones superpuestas de la banda 12. Parte del cobre que se deposita sobre la banda 12 antes del laminado y del cobresoldado permanece en la superficie periférica exterior 16 de la banda 12 aunque la uniformidad del espesor de este revestimiento queda alterada por la cobresoldadura. Por otra parte, la cobresoldadura provoca alguna difusión 25. del cobre en el interior del acero.

Hasta ahora la práctica común ha sido la de pasar el tubo 10 a través de un baño de aleación emplomada caliente para emplomar la superficie exterior 16 del tubo. El metal 30. de emplomado está formado por un 5-25% de estaño y el resto

plomo. Es preferible utilizar un metal de emplomado con aproximadamente un 15% de estaño. Típicamente, la cantidad de emplomado que se aplica al tubo 10 según la práctica comercial actual es de aproximadamente  $48,80 \text{ g/m}^2$  de la superficie 16.

5. El espesor de este revestimiento es de aproximadamente 0,00457 mm. Este tubo de acero cobresoldado y emplomado puede resistir típicamente de 24 a 72 horas de la prueba standard de pulverización con sal antes de empezar a mostrar óxido en su superficie exterior. No obstante, las exigencias modernas de seguridad en los automóviles han creado la necesidad de tubos que resistan a periodos bastante más prolongados de pruebas de pulverización con sal sin comenzar a oxidarse.

10. En un intento por encontrar un tubo que tenga una resistencia a la corrosión sustancialmente mejorada, se electrodepositaron diversos espesores de cobre y níquel sobre una serie de muestras del tubo de acero cobresoldado. El espesor total del material electrodepositado en cada muestra no superó nunca las 0,002 pulgadas. Cuando se sometieron estos tubos electrodepositados a las pruebas de pulverización con sal, produjeron resultados que fueron aproximadamente equivalentes a los tubos de acero emplomados. Durante una serie inicial de pruebas, ninguno de los tubos superó las 72 horas de la prueba de pulverización con sal sin oxidarse y la mayoría de los tubos empezó a mostrar óxido después de solo 24 horas.
15. Después de estos malos resultados se decidió probar una serie de tubos que estuvieran primero recubiertos con cobre y a continuación con níquel de acuerdo con 13 procedimientos diferentes de electrodeposición. Los procedimientos diferían entre sí fundamentalmente en los pasos preparatorios de limpieza y en el uso de daños de electrodeposición para promover la adheren-
- 20.
- 25.
- 30.

5. 10. 15. 20. 25. 30.

cia o rápidos antes de los baños del revestimiento principal en algunos de los procesos. En esta serie de pruebas se utilizaron 25 tubos de 203,2 mm de longitud con un diámetro exterior de 4,7625 mm y un espesor de pared de 0,7112 mm. Uno de los tubos fué también emplomado, después de lo cual se sometió a electrodeposición. Los 25 tubos fueron sometidos entonces a una prueba standard de pulverización con sal. En la Tabla I pueden encontrarse los resultados de esta prueba así como los espesores del cobre y del níquel electrodepositados en los tubos probados. La mitad del revestimiento total depositado en cada muestra fué cobre, formada la otra mitad por níquel aplicado sobre el cobre.

TABLA I

Nº del tubo	Proceso	Espesor total de electrodeposición, Cu-Ni.	Emplomado	Horas hasta que presenta el óxido
367	1	0,0193	No	48
368	1	0,0178	No	72
369	2	0,0122	No	48
370	2	0,0122	No	48
371	3	0,0221	No	48
372	3	0,0221	No	139
373	4	0,0330	No	211
374	4	0,0211	No	72
375	5	0,0183	Si	4.776
376	5	0,0196	No	72
377	6	0,0246	No	72
378	6	0,0254	No	72
379	7	0,0185	No	139
380	7	0,0160	No	48
381	8	0,0193	No	48
382	8	0,0351	No	72
383	9	0,0437	No	48
384	9	0,0196	No	48
385	10	0,0246	No	48
386	10	0,0246	No	72

387	11	0,0107	No	48
388	11	0,0114	No	72
389	12	0,0254	No	72
390	12	0,0254	No	139
391	13	0,0076	No	48

5. Aunque se encontró cierta mejora en alguno de los tubos probados, no se encontró ningún procedimiento de electrodeposición que proporcionará resultados superiores tanto en los dos tubos electrodepositados con el mismo procedimiento, ni tampoco resultados "excelentes" en cualquiera de los tubos en los que se utilizó. No obstante, el único tubo que fué sumergido en una aleación caliente de emplomado después de ser electrodepositado primero con cobre y después con níquel proporcionó resultados increíblemente excelentes.

10. El resultado que se muestra en la Tabla I para el tubo 375, el único tubo que fué emplomado después de ser electrodepositado, fué totalmente inesperado y sorprendente.

15. En vista de los resultados alcanzados con el tubo nº 375, se dispusieron una serie de pruebas para comparar los resultados de la aplicación o no aplicación del emplomado sobre un revestimiento primario electrodepositado de diversos espesores. Esta prueba se preparó igualmente para evaluar diferentes combinaciones de capas que formen el revestimiento electrodepositado primario. Los resultados de esta prueba se dan en la tabla II y confirman el hecho de que puede obtenerse una resistencia a la corrosión muy mejorada con la combinación de un revestimiento primario electrodepositado relativamente fino seguido por un revestimiento emplomado secundario aplicado por el proceso de inmersión en caliente.

TABLA II

20.  
25.  
30.

TABLA II

	Nº del tubo	Cobre electrodepositado	Níquel electrodepositado	Revestimiento total	Emplomado	Horas hasta que presentó oxidación
	458	0,0089	0,0089	0,0178	No	24
5.	461	0,0089	0,0089	0,0178	Si	2,210
	459	0,0095	0,0095	0,0191	No	24
	460	0,0095	0,0095	0,0191	Si	1,970
	446	0,0095	0,0095	0,0191	No	24
	447	0,0095	0,0095	0,0191	Si	1,970
	448	0,0122	0,0127	0,0254	No	96
	449	0,0089	0,0089	0,0178	Si	1,682
10.	454	0,0095	0,0089	0,0191	No	24
	455	0,0095	0,0095	0,0191	Si	3,143
	456	0,0127	0,0127	0,0254	No	24
	457	0,0127	0,0127	0,0254	Si	3,143
	462	-	0,0191	0,0191	No	78
	463	-	0,0038	0,0038	Si	552
	464	-	0,0191	0,0191	Si	1,178
15.	465	0,0102	-	0,0102	No	24
	466	0,0102	-	0,0102	No	24
	467	0,0102	-	0,0102	Si	3,143
	468	0,0114	0,0114	0,0229	No	24
	469	0,0114	0,0114	0,0229	Si	3,143
	470	0,0191	0,0191	0,0381	No	24
20.	471	0,0191	0,0191	0,0381	Si	4,775
	423	0,00699	0,00699	0,0140	No	24
	424	0,00699	0,00699	0,0140	Si	3,791
	422	0,0089	0,0089	0,0191	No	24
	425	0,0089	0,0089	0,0191	Si	6,279 x
	450	0,0051	0,0051	0,0102	No	24
	452	0,0102	0,0102	0,0203	No	24
25.	453	0,0102	0,0102	0,0203	Si	1,682
	451	0,0102	0,0102	0,0203	Si	3,143

x continuó la prueba y no pudo verse oxidación.

Se realizaron otras pruebas en las que se electrodepositó un tercer metal sobre el tubo antes de la aplicación del emplomado en caliente. A modo de ejemplo, 4 tubos de esta

prueba recibieron las siguientes capas de electrodeposición primaria: 0,0043 mm de cobre, 0,0061 de níquel y 0,0033 de estaño. A continuación se emplomaron los tubos con el proceso de aplicación en caliente. El espesor del emplomado fué de

5. aproximadamente 0,0046. Estos tubos de muestra resistieron entre 840 y 1008 horas de prueba de pulverización con sal antes de comenzar a oxidarse.

En otra serie de pruebas se electrodepositaron 91 tubos de muestra del tipo descrito en la figura 1, pasándose todos ellos a través de una elación de emplomado en caliente

10. para determinar con qué finura podría emplearse satisfactoriamente un revestimiento primario electrodepositado para alcanzar la mejora que caracteriza la presente invención. Esta serie de pruebas se dá en la Tabla III.

TABLA III

15.

Nº del tubo	Cobre electrodepositado	Níquel electrodepositado	Cobre electrodepositado	Reves-timien-to total	Horas hasta la oxidación
565	0,0043	-	-	0,0043	144
566	"	-	-	"	312
567	"	-	-	"	144
20. 568	0,0058	-	-	0,0058	360
569	"	-	-	"	552
570	"	-	-	"	144
571	"	-	-	"	360
561	0,0102	-	-	0,0102	552
562	"	-	-	"	888
563	"	-	-	"	816
25. 540	0,0114	-	-	0,0114	888
541	"	-	-	"	1,488
542	"	-	-	"	672
543	"	-	-	"	888
604	0,0191	-	-	0,0191	1,104
607	"	-	-	"	1,104
605	0,0216	-	-	0,0216	2,280
606	"	-	-	"	488

30.

	558	-	0,0056	-	0,0056	144
	572	-	"	-	"	384
	575	-	"	-	"	216
	574	-	"	-	"	24
	551	-	0,0102	-	0,0102	480
	544	-	"	-	"	480
	545	-	"	-	"	672
5.	550	-	0,0122	-	0,0127	816
	546	-	"	-	"	816
	547	-	"	-	"	672
	557	-	0,0043	-	0,0043	408
	548	-	"	-	"	216
	549	-	"	-	"	672
10.	578	50%	50%		0,0084	144
	584	50%	50%		"	840
	585	50%	50%		"	888
	586	50%	50%		"	1,104
	577	50%	50%		0,0114	528
	580	50%	50%		"	528
	582	50%	50%		"	1,104
	576	50%	50%		0,0135	888
	581	50%	50%		"	888
15.	602	50%	50%		"	1,848
	583	50%	50%		0,0152	888
	601	50%	50%		"	888
	587	50%	50%		0,0178	888
	600	50%	50%		"	1,488
	588		50%	50%	0,0089	312
	593		50%	50%	"	360
20.	594		50%	50%	"	672
	589		50%	50%	0,0114	1,488
	596		50%	50%	"	888
	598		50%	50%	"	672
	590		50%	50%	0,0127	672
	592		50%	50%	"	Lost
	595		50%	50%	"	408
	597		50%	50%	"	528
25.	591		50%	50%	0,0162	1,104
	599		50%	50%	"	888
	624	50%	50%		0,0076	984
	625	50%	50%		"	216
	626	50%	50%		"	360
	627	50%	50%		"	480
	617	50%	50%		0,0114	1,488
30.	621	50%	50%		"	1,104
	622	50%	50%		"	1,104
	623	50%	50%		"	888

	612	50%	50%	-	0,0178	1,488
	613	50%	50%	-	"	2,280
	616	50%	50%	-	"	672
	614	50%	50%		0,0203	1,848
	615	50%	50%		"	1,488
	618	50%	50%		"	1,488
5.	645		0,0053		0,0053	360
	646		"		"	48
	647		"		"	168
	653		0,0124		0,0124	528
	654		"		"	672
	655		"		"	528
	648		0,0155		0,0155	528
10.	649		"		"	528
	629	0,0051			0,0051	72
	630	"			"	72
	631	"			"	216
	632	0,0081			0,0081	360
	633	"			"	672
	635	"			"	360
15.	636	0,0152			0,0152	1,032
	638	"			"	672
	637	0,0165			0,0165	1,032
	639	"			"	528
	640	0,0191	-	-	0,0191	528
	642	"	-	-	"	48
20.	643	"	-	-	"	528

25. Aunque el total de horas se prueba de pulverización con sal sin oxidación, que se dá en la Tabla III no es tan favorable como el de las muestras emplomadas de las tablas I y II (inclusive en el caso de muestra galvanizada con el mismo espesor de las muestras de las Tablas I y II), se observó una resistencia a la corrosión siempre elevada cuando el espesor del revestimiento electrodepositado fué de un mínimo de 0,0102 mm de espesor. Solo un tubo de muestra con un revestimiento primario superior a este espesor, es decir, 30. el tubo N° 642, dejó de dar resultados excelentes en compara-

5. ción con los tubos electrodepositados no emplomados. Aunque frecuentemente se obtienen resultados anómalos aislados en las pruebas del tipo de "resistencia" o longevidad, el tubo nº 642 tenía probablemente un defecto de superficie de costura que explicó su mal comportamiento. Las diferencias del nivel general de resultados de la Tabla II en comparación con los de la Tabla III puede deberse a diferencias no intencionales en el tratamiento de las muestras. En cualquier caso, los resultados de la Tabla III indican que un revestimiento primario electrodepositado cubierto con un emplomado secundario aplicado en caliente proporciona resultados siempre superiores cuando el revestimiento primario tiene al menos 0,0102 mm de espesor. En el caso de revestimientos primarios formados por níquel sobre cobre electrodepositado, un espesor de solo 0,0076 mm parece proporcionar resultados muy mejorados. No obstante, los mejores resultados se alcanzaron cuando el revestimiento primario electrodepositado tenía un espesor mínimo de 0,0076.
- 10.
- 15.
20. En todas las muestras probadas el revestimiento total electrodepositado no superó 0,0508 mm de espesor. Los revestimientos electrodepositados de níquel de 0,0762 a 4,127 mm de espesor sobre cobre, por ejemplo, son típicos cuando se desea una excelente resistencia a la corrosión. No obstante el coste de aplicación de este revestimiento tan grueso de níquel u otro metal caro al tubo de acero hace que el coste del tubo completo sea tan elevado que sea inconveniente. En consecuencia, todos los experimentos se realizaron con capas electrodepositadas relativamente finas de no más de 0,0508 mm de espesor total. La presente invención se caracteriza por el descubrimiento de que un revestimiento relati-
- 25.
- 30.

- vamente fino de níquel, cobre o ambos, debe ser muy eficaz para proteger de la corrosión a un sustrato de acero cuando se cubre con un metal de emplomado aplicado fundido. En consecuencia, la presente invención contempla el uso de un revestimiento formado por una o más capas electrodepositadas compuestas principalmente por níquel, cobre o ambos. El espesor de esta capa primaria se encuentra en general en la gama de 0,0102 a 0,0483 mm y preferentemente de 0,0178 a 0,0381 mm de espesor. Aunque el revestimiento primario puede aplicarse en una o varias capas, preferentemente incluye una capa de níquel aplicada sobre una capa de cobre, en cuyo caso el espesor total del revestimiento primario puede ser de solo 0,0076 mm. La presente invención contempla además el uso de un metal de emplomado de revestimiento secundario que se aplica por paso a través de emplomado fundido encontrándose en general el espesor del revestimiento emplomado en la gama de 1,27 a 7,62 mm y preferentemente de 3,81 a 6,35 mm de espesor. En las figuras 4, 5 y 6 se muestran revestimientos dentro de estas gamas.
- La Figura 2 muestra en forma abierta una disposición típica de capas de revestimiento aplicadas a la superficie exterior del tubo 16 según una forma de la presente invención. Esta combinación particular de capas corresponde al tubo de muestra Nº 375 en la Tabla I. Como puede verse en la Figura 2 se electrodeposita una capa de 0,0091 mm de espesor de cobre 18 en la superficie 16 se electrodeposita una capa de níquel de 0,0091 mm de espesor 20 sobre el cobre 18. El tubo 10 se pasa entonces a través de un baño caliente de metal emplomado para producir una capa de 0,0457 mm de espesor de metal de emplomado 22 sobre el níquel 20.

El cobre 18 y el níquel 20 forman dos capas de lo que podría denominarse un revestimiento electrodepositado primario mientras que el emplomado 22 forma una segunda capa superpuesta a la primera.

5. La Figura 3 ilustra esquemáticamente un procedimiento para tratar continuamente un tubo 10 (o una serie de tales tubos) para producir los revestimientos de la Figura 2. El tubo de acero cobresoldado se fabrica en longitudes de aproximadamente 30,48 m. Una serie de tubos de estas longitudes puede procesarse en relación yuxtapuesta a través del aparato de la Figura 3. También se pueden unir los tubos por los externos de los tubos 10 se taponan o se obturan de otro modo para evitar que entren en el interior del tubo los productos químicos del tratamiento y otras materias extrañas.

10. Según el aparato de la Figura 3, se hacen avanzar sucesivamente uno o más tubos 10 a través de un baño de limpieza catódica 24 que contienen hidróxido de sodio y cianuro sódico, un baño de lavado 26, un baño de limpieza catódica de ácido sulfúrico, 28, un baño de lavado de agua 30, un baño para promover la adherencia del cobre 32, un baño de electrodeposición de cobre 34, un baño de lavado con agua 36, un baño de electrodeposición de níquel 38 y un baño de lavado con agua 40. El tubo 10 se introduce entonces en un aparato emplomado que incluye un limpiador con ácido clorhídrico 42 y un baño caliente de metal emplomado 44 a través del cual el tubo 10 pasa gracias a las piezas fundidas de guía 46. Después de salir del baño de emplomado 44 el tubo 10 pasa a través del escurridor neumático o molde de aire 48 para controlar el espesor y la uniformidad del emplomado aplicado al mismo, después de lo cual el revestimiento emplomado del tubo

10 se enfría rápidamente pasando el tubo a través de un baño de agua 50. Varios pares de rodillo de funcionamiento 52 hacen avanzar el tubo 10 a través del aparato de la Figura 3.

5. Aunque todos los tubos de muestra a que se hace referencia en las Tablas I, II y III fueron procesados aplicando manualmente el revestimiento electrodepositado o revestimientos electrodepositados y no en un aparato continuo como el que se ilustra en la Figura 3, a excepción del revestimiento emplomado, las secuencias de los pasos de tratamiento descritos en relación con la Figura 3, corresponden al proceso Nº 5 utilizado en la reparación de muchos de los tubos experimentales incluyendo el tubo 375. En el tratamiento del tubo Nº 375 los productos químicos, los tiempos, las corrientes y temperaturas de los pasos correspondientes al baño de limpieza catódica 24, el baño de limpieza catódica 28 y el baño para promover la adherencia del cobre 32 fueron los siguientes:

Baño de limpieza catódica de hidróxido de sodio-cianuro sódico

(22)

20.                    Hidróxido de sodio                    200 g/l  
                         Cianuro sódico                            6 g/l  
                         Temperatura ambiente  
                         Corriente por tubo                    3,75 amps.  
                         Tiempo                                    15 segundos

25.                    Baño de limpieza catódica de ácido sulfúrico (24)

- Acido sulfúrico al 10%  
                         Temperatura ambiente  
                         Corriente                                2,5 amps.  
                         Tiempo                                    15 segundos

Baño para promover la adherencia del cobre (32)

	Cianuro cúprico	15,0 g/l
	Cianuro sódico	27,5 g/l
	Temperatura	120° F.
5.	Corriente por tubo	2,5 amps.
	Tiempo	15 segundos

También se comprobó que servía el proceso nº 4 de la Tabla I, que se utilizó para preparar muchos de los tubos de las Tabla II y III. Los pasos fueron los siguientes:

10. PROCESO Nº 4

Ver tubos nº 373 y nº 374

1. Limpieza catódica: hidróxido de sodio, cianuro sódico.
2. Lavado
15. 3. Baño para promover la adherencia del níquel.
4. Lavado
5. Baño para promover la adherencia del cobre.
6. Electrodeposición del cobre.
7. Lavado
20. 8. Baño para promover la adherencia del níquel.
9. Bavado
10. Electrodeposición de níquel
11. Lavado.

25. Hay que observar que durante las pruebas de pulverización con sal de los tubos, pueden aparecer en los mismos unos puntos de oxidación en forma de "picaduras". El punto en el que ocurre la aparición de oxidación en forma de picadura se anota. Si este punto continúa creciendo, el momento en el que se observó su comienzo se considera como la iniciación de la oxidación. No obstante, si este punto de oxidación en

30.

5. firma de picadura no aumenta, sino que permanece estático, no se considera como la iniciación de la oxidación, ya que probablemente se debe a una pequeña partícula ferrosa incluida en el revestimiento y no al sustrato. El óxido de tales oclusiones pequeñas puede desaparecer más tarde totalmente, durante la prueba. Todas las pruebas de pulverización con sal que aquí se mencionan consistieron en las pruebas standard de pulverización con sal al 15% neutra de la American Society of Testing. Este tipo de prueba queda cubierta por la designación ASTM: B117-64.

10. Las razones de los resultados excepcionales conseguidos con la combinación particular de revestimientos primarios y secundarios que aquí se describen no se comprenden del todo. Se ha pensado que el revestimiento electrodepositado proporciona una superficie para el emplomado que permite que se aplique el emplomado con una mayor uniformidad y tenacidad de lo que podría alcanzarse anteriormente. Visto desde otro ángulo, podría ser que este revestimiento electrodepositado de capa muy fina tiene por su parte una cierta cantidad de porosidad que los somete a ataque corrosivo. Cuando se aplica el emplomado, los poros quedan cubiertos, produciendo un revestimiento combinado que es no poroso y de gran uniformidad. Se piensa que el coste de producir tubo de acero cobre-soldado de acuerdo con la presente invención, es de aproximadamente un 50% superior al coste de producir el mismo tubo únicamente emplomado. Al analizar el coste incremental de la electrodeposición, es importante observar que en la actualidad el cobre es de dos y media a tres veces más caro que el metal de emplomado y el níquel es de siete y media a ocho veces más caro que el material de emplomado. El coste de apli-

15.

20.

25.

30.

5. cación de capas electrodepositadas guarda una estrecha relación proporcional con el espesor de la capa electrodepositada. Es pues evidente que un proceso de revestimiento anticorrosivo que permite el uso de capas tan finas de níquel, de cobre o de ambos, tal como aquí se expone, tiene una ventaja importante en cuanto al coste sobre las capas relativamente gruesas de níquel y cobre electrodepositados que hasta ahora se consideraban necesarias para alcanzar cualquier grado importante de protección contra la corrosión contra

10. substratos ferroso. Debe observarse que el revestimiento que aquí se describe es preciso que se encuentre en contacto directo con el sustrato ferroso. Se considera posible utilizar dicho revestimiento sobre varias capas inferiores o sobre acero que haya sido anteriormente revestido. Por ejemplo,

15. el revestimiento de la presente invención puede aplicarse a acero anteriormente galvanizado o a un acero que haya recibido un revestimiento preliminar de zinc. En este caso, el zinc podría realizar parte de la función del cobre en la electrodeposición primaria combinada de cobre-níquel anteriormente descrita.

20.

25. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

#### REIVINDICACIONES

30. 1.- Perfeccionamientos en tubos metálicos resistentes a la corrosión, caracterizados porque comprenden una tira de acero conformada en forma tubular y con superficies interiores y exteriores, un revestimiento protector primario

- sobre las superficies exteriores, comprendiendo dicho revestimiento una o más capas electrodepositadas seleccionadas entre los metales cobre y níquel, no apreciándose ninguna difusión del revestimiento primario al interior de la superficie exterior de acero de dicha tira de acero tubular, comprendiendo el revestimiento primario de un espesor sin difusión de entre 0,00762 y 0,0483 mm, y un revestimiento de aleación metálica sobre el revestimiento primario.
- 5.
- 2.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque el revestimiento primario tiene un espesor preferentemente de 0,0178 - 0,0381 mm.
- 10.
- 3.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque el revestimiento primario incluye una capa de cobre sobre la superficie exterior y una capa de níquel sobre dicha capa de cobre.
- 15.
- 4.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque el revestimiento primario incluye una capa de cobre sobre la superficie exterior, y de un espesor de entre 0,0051 y 0,0127 mm; y una capa de níquel sobre dicha capa de cobre, y de un espesor de entre 0,0051 y 0,0127 mm.
- 20.
- 5.- Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque el tubo metálico resistente a la corrosión se conforma a partir de una tira de acero alargada, laminada en forma tubular, con unas porciones de la tira solapando otras porciones y porque comprende, un material de soldadura de cobre uniendo dichas porciones solapadas entre sí y estando por lo menos parcialmente difundido en el interior del acero, un revestimiento protector primario sobre la superficie exterior de dicha tira de acero tubular
- 25.
- 30.

5. que comprende una o más capas electrodepositadas seleccionadas de los metales cobre o níquel, no existiendo ninguna difusión apreciable de dicho revestimiento primario al interior de la superficie exterior de acero de la tira de acero tubular, comprendiendo el revestimiento primario de un espesor de entre 0,00762 y 0,0483 mm, y un revestimiento de aleación metálica sobre el revestimiento primario.

10. 6.- Perfeccionamientos según la reivindicación 5, caracterizados porque comprenden cantidades residuales de cobre difundidos en el interior de la superficie exterior de acero, como resultado de la unión de las capas solapadas.

7.-Perfeccionamientos en tubos metálicos resistentes a la corrosión, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

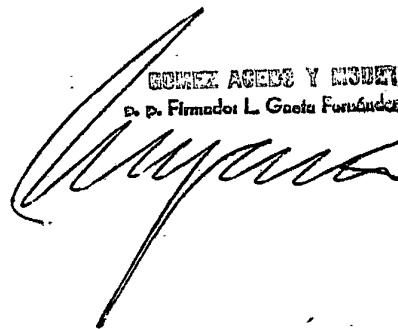
15. Esta Memoria consta de 22 hojas escritas a máquina por una sola cara.

16 JUN. 1976

Madrid,

BUNDY CORPORATION.-

GOMEZ AGUIRRE Y BUSTO  
S. P. Firmados L. Goeta Forastades



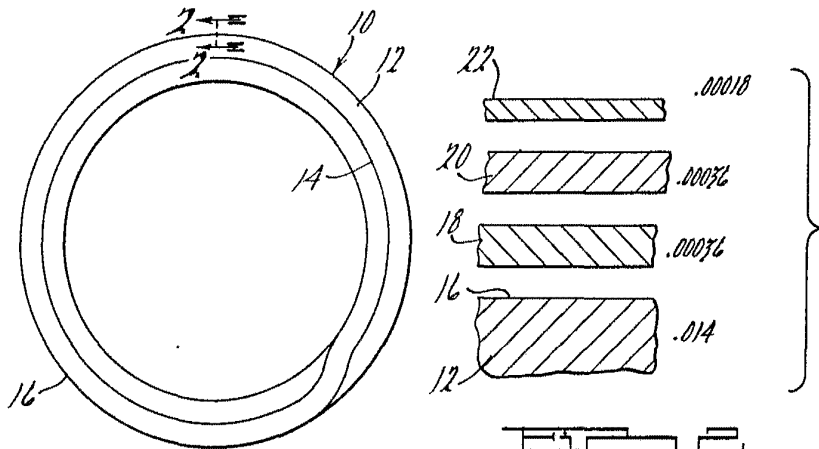


FIG. 1.

FIG. 2.

ESCALA VARIABLE

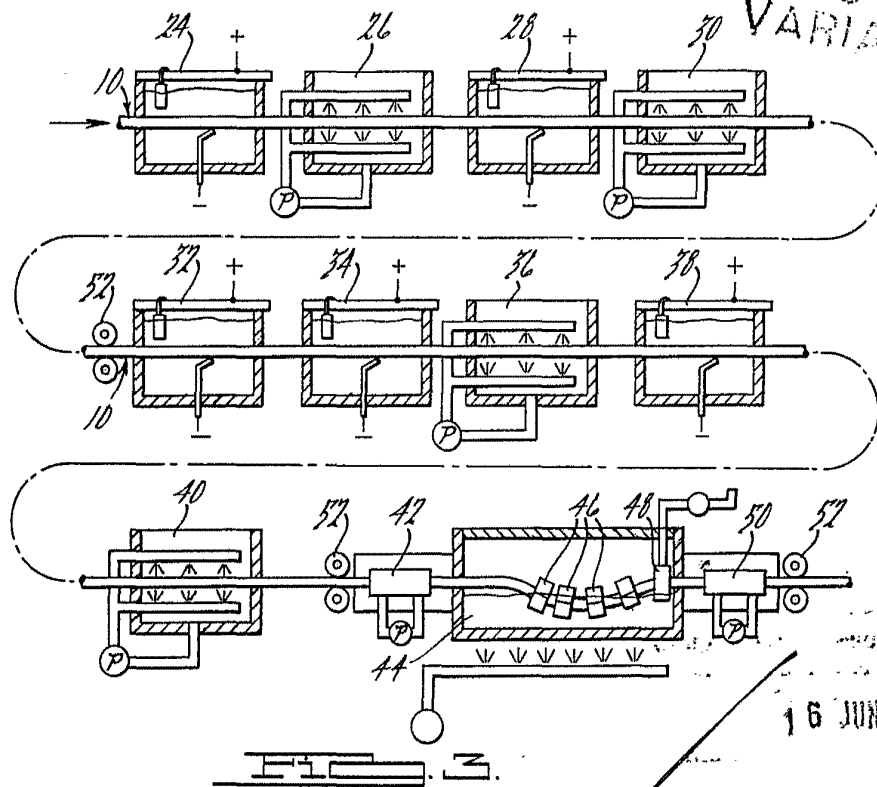


FIG. 3.

16 JUN. 1976

*[Handwritten signature]*

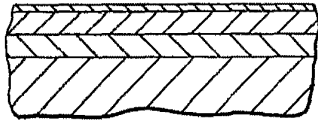


FIG. 4.

ESCALA  
VARIABLE

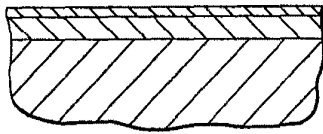


FIG. 5.

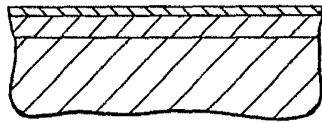


FIG. 6.

16 JUN. 1976  
Madrid  
GÓMEZ ACEDO Y MUÑOZ  
Ingenieros. L. Gasta Fernández