



⑩ ES	⑪ NUMERO	⑩ A1
	449.671	
⑫	⑬ FECHA DE PRESENTACION	
	8-7-1976	

PATENTE DE INVENCION

P.- 63.412
PC-2850/SPN/O

⑤⑥ PRIORIDADES:	⑤② FECHA	⑤③ PAIS
⑤① NUMERO		
592.452	9-7-75	E.U.A.

④⑦ FECHA DE PUBLICIDAD	⑤④ CLASIFICACION INTERNACIONAL	⑤⑤ PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C23C	

⑤⑨ TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO PARA FORMAR UN RECUBRIMIENTO METALICO"

⑦① SOLICITANTE (S)

INTERNATIONAL NICKEL LIMITED

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Thames House, Millbank, Londres, S.W.1, Inglaterra

⑦② INVENTOR (ES)

Raymond Pennoyer Jackson, Jonathan Adriel Travis y Rodney Burton Teel

⑦③ TITULAR (ES)

⑦④ REPRESENTANTE

DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ

1 La presente invención se refiere al recubrimien-
to de un metal por un procedimiento de suspensión.

5 Las memorias de las patentes de Estados Uni-
dos números 3.310.870, 3.316.625 y 3.479.258, exponen que
un substrato de acero dulce puede ser recubierto, utilizan-
do una suspensión acuosa que contiene partículas metálicas
dispersadas, por ejemplo, polvo de níquel; el agua de la
suspensión se evapora y se efectúan diversas operaciones
10 para densificar y unir las partículas metálicas de la sus-
pensión entre sí y al substrato de acero, para producir,
de este modo, un producto de acero recubierto de níquel.
El procedimiento descrito en las memorias de las patentes
de Estados Unidos utilizan una suspensión que contiene
partículas de níquel y un compuesto formador de película,
15 orgánico, particularmente metilcelulosa, el cual puede ser
pirolizado desde el recubrimiento sin dejar substancialmen-
te ningún residuo que no sea el metal deseado, por ejemplo
níquel o cromo.

20 Sin embargo, estos procedimientos anteriores
tienen la desventaja de que la pirólisis del formador de
película orgánico deja tras de sí, en el recubrimiento,
defectos tales como huecos o poros, que son comparativa-
mente grandes y están desigualmente distribuidos por el
recubrimiento. Estos defectos, debido a su tamaño y dis-
tribución, tienden a permanecer, cuando, por ejemplo, se
25 estira en forma de alambre el metal recubierto.

30 Se han encontrado ahora, sorprendentemente,
que es posible utilizar una cantidad seleccionada de un
tipo particular de aglomerante inorgánico, el cual perma-
nece parcialmente en el recubrimiento al calentar, pero

1 que, en la cantidad utilizada, no destruye la aptitud del
polvo para la sinterización, ni la ductilidad del recubri-
miento sinterizado, dejandó solamente pequeños huecos que
pueden ser eliminados substancialmente por densificación.

5 Por consiguiente, la presente invención
proporciona un procedimiento para formar un recubrimiento
metálico dúctil sobre por lo menos parte de una superficie
de un substrato metálico, el cual comprende formar sobre
la superficie una capa de una suspensión de un polvo de un
10 metal de recubrimiento en una fase acuosa que contiene sí-
lice como sol estabilizado por álcali, siendo la sílice el
ingrediente formador de película predominante y estando
presente en una cantidad comprendida entre 0,8 y 4% en
peso de sílice, con relación al peso de metal de recubri-
15 miento de la suspensión; secar la capa de suspensión; sin-
terizar la suspensión seca sobre el substrato metálico
para formar un recubrimiento sinterizado y dúctil; y den-
sificar por trabajado el recubrimiento sinterizado.

20 En el presente procedimiento, existe en
la suspensión, como formador de película, de 0,8 a 4% (con
relación al metal de recubrimiento) de sílice en forma de
sol. El sol de sílice, especialmente cuando está presente
en capas delgadas de suspensión seca, es decir en depósitos
menores de aproximadamente 76 micrometros de espesor, pa-
25 rece convertirse en una película, la cual es más resisten-
te que las películas formadas por la metil celulosa en ca-
pas de tales espesores, y tener más poros que están distri-
buidos con relativa uniformidad, de tal modo que por piró-
lisis durante la sinterización, la sílice permanece como
30 parte del recubrimiento metálico, sin inhibir las operacio-

1 nes de sinterización ni las subsiguientes operaciones de tra-
bajado. Cuando estos pequeños poros uniformemente distri-
buidos se trabajan después de la sinterización, son elimi-
nados por completo o sustancialmente por completo.

5 El substrato metálico sobre el cual se forma el
recubrimiento es un metal o aleación y, generalmente, es
dúctil y es, preferiblemente, hierro o un acero al carbo-
no. Por ejemplo, son adecuados el acero de calidad 1010,
10 el acero de calidad 1060 o el hierro sustancialmente puro,
por ejemplo el hierro ARMCO, cuando se desea formar un pro-
ducto que tenga una base de hierro o de acero. Otros meta-
les, tales como cobre y aleaciones de base cobre, níquel y
aleaciones de base níquel, pueden ser utilizados como
substrato, siempre que éstos permanezcan sólidos o por lo
15 menos semisólidos, durante la sinterización, y que duran-
te la sinterización presenten éstos también una superficie
metálica a las partículas del metal de recubrimiento. La su-
perficie del metal substrato debe estar limpia y debe estar
en un estado hidrófilo, de tal manera que sea humedecida
20 por la suspensión. Con un acero de baja aleación es prefe-
rible decapar el acero en ácido clorhídrico y limpiar la su-
perficie decapada completamente con un limpiador de quelato
alcalino, biodegradable, tal como "limpiador Dynadet", ven-
dido por la Oakite Corporation. Seguidamente, la superfi-
25 cie completamente limpia del metal de substrato, se recubre,
por lo menos en parte, con una capa de espesor sustancial-
mente uniforme de la suspensión acuosa que contiene sol de
sílice y partículas de metal de recubrimiento.

30 La suspensión utilizada para recubrir el substrato
puede contener entre 30 y 85% en peso de metal de recu-

1 brimiento. Se pueden utilizar diversos contenidos de metal
de recubrimiento, por ejemplo, en peso, de 35 a 85%, prefe-
2 riblemente de 50 a 80%, o se pueden utilizar de 55 a 85%.
La cantidad elegida debe ser tal, hablando en términos ge-
5 nerales, que la fase acuosa pueda depositar el polvo del
metal de recubrimiento sobre la superficie sin dejar una
cantidad de líquido excesiva para ser secada, cuando se
seca la suspensión. El metal de recubrimiento puede ser
un metal o aleación y, preferiblemente, es níquel, cobre,
10 una aleación de base níquel, una aleación de base cobre, o
un acero inoxidable. El metal de recubrimiento tiene, pre-
feriblemente, un punto de fusión (o margen de fusión) mayor
de aproximadamente 700°C. El metal de recubrimiento puede
contener ingredientes de aleación, tales como aluminio,
15 que se entremezclen por difusión en el recubrimiento, o un
dispersoide, tal como óxido de aluminio, el cual se disper-
sa en el recubrimiento. El recubrimiento de metal o de
aleación, resultante, debe ser dúctil. El metal de recu-
brimiento debe estar en la suspensión en forma de partícu-
20 las o de escamas, de un margen de tamaños de partícula in-
feriores a la micra, por ejemplo, entre 0,5 ó 1 a 20 micro-
metros, en la dimensión principal. Las partículas del me-
tal de recubrimiento (o metales si se ha de formar un re-
cubrimiento de aleación) son, preferiblemente, substancial-
25 mente equiáxicos y pueden prepararse por descomposición de
un compuesto metálico; por ejemplo, se puede formar polvo
de níquel por descomposición térmica de níquel carbonilo,
o puede prepararse por atomización de metal fundido, por
ejemplo, en el caso del cobre o de una aleación de níquel-
30 cobre 70/30. Sólo ocasionalmente serán utilizables partícu-

1 las de metal trituradas mecánicamente, debido a que los
metales dúctiles, susceptibles de ser trabajados después
de la sinterización, como lo requiere el procedimiento de
la invención, no son por lo general fácilmente triturados
5 mecánicamente a partículas finas. Sin embargo, el cromo
es adecuado y puede ser triturado mecánicamente, por ejemplo
molido en molino de bolas hasta partículas finas, debido a
que cuando se somete a recocido y/o se alea, será lo suficien-
temente dúctil para formar recubrimientos para ser utiliza-
10 dos en el presente procedimiento. Por ejemplo, se puede
preparar un recubrimiento de aleación de níquel-cromo, uti-
lizando una suspensión que contiene níquel y cromo elemen-
tales, en cantidades adecuadas para proporcionar una compo-
sición de aleación que contiene entre aproximadamente 12 y
15 aproximadamente 25% de cromo, siendo el resto principalmen-
te níquel, es decir, por lo menos 50% en peso de níquel.
Por razones de baratura, se prefiere, cuando sea posible,
utilizar cromo en forma de polvo de ferro-cromo y, por lo
tanto, producir una aleación que contenga una pequeña can-
20 tidad de hierro, por ejemplo, de hasta 12% en peso.

Las aleaciones de níquel-cromo y de
níquel-cromo-hierro utilizadas en el presente procedimien-
to, pueden incluir también pequeñas cantidades de aluminio,
silicio, titanio, metales de las tierras raras, torio, y
25 elementos similares, los cuales pueden acrecentar la resis-
tencia del producto recubierto con aleación a la oxidación
a temperatura elevada, al tiempo que no afectan perjudicial-
mente a la ductilidad del recubrimiento. Tales elementos
pueden incluirse en recubrimientos en suspensión, en forma
30 de polvos elementales o de polvo de aleaciones de adición

1 patrones. Otros metales y aleaciones que pueden ser utili-
zados en forma de polvos en la suspensión, incluyen cobre,
cobalto, hierro y otros metales o aleaciones, que pueden
ser protegidos de la oxidación durante la sinterización,
5 mediante una atmósfera fácilmente obtenible, que pueda
contaminarse con el agua expulsada de la suspensión por
la cocción. Cuando se utiliza un metal o aleación que
funde a una temperatura por encima de los 700°C, es posi-
ble proporcionar, por ejemplo, un recubrimiento de níquel
10 sobre una chapa de acero, que puede ser utilizado como base
para la galvanización o aluminización mediante inmersión
en caliente. De igual modo, los recubrimientos producidos
por el presente procedimiento pueden ser utilizados como
base para el soldeo con estaño o con soldadura fuerte,
15 cuando el metal substrato es difícil de humedecer por el
metal de soldadura blanda o por el metal de soldadura fuer-
te. Asimismo, se puede recubrir un acero u otro substrato
metálico con una aleación de cobre-níquel, de alto conteni-
do en níquel, como base para un recubrimiento con una alea-
ción de plomo y estaño (80% de plomo, 20% de estaño).

20 Los soles de sílice, estabilizados por
álcali, utilizados en las suspensiones para ser utilizadas
en el presente procedimiento, están parcial o totalmente es-
tabilizados por álcali contra la gelificación o precipita-
25 ción de la sílice desde el sol, entre el mezclado de metal
con el sol y el uso de la suspensión para el recubrimiento
de un metal. El sol es preferiblemente el vendido por
E.I. DuPont de Nemours Co., Inc., bajo la designación co-
mercial de Polysilicate 48 o Polysilicate 85, ya que éstos
30 contienen ya una cantidad de álcali estabilizadora. Las

1 descripciones técnicas de tales productos se exponen en
las memorias descriptivas de una o más de las patentes de
Estados Unidos número 2.574.902, 2.577.485 y 2.750.345.
Son también satisfactorios otros soles de sílice estabili-
5 zados por álcali, comparables, que tienen preferiblemente
una proporción molar de sílice a metal alcalino de 4 por
lo menos, preferiblemente de aproximadamente 4 a aproxima-
damente 400. Es muy ventajoso que el sol de sílice sea
substancialmente el único material aglomerante de la sus-
10 pensión. Preferiblemente, el porcentaje de sílice con re-
lación al peso de polvo de metal en suspensión, es de 0,8 a
2%, preferiblemente de 1 a 1,5%. Una composición de sus-
pensión preferida para ser utilizada en la presente inven-
ción, contiene de 55 a 85% en peso de metal de recubrimien-
15 to y de 1 a 1,5% de sílice, y se prepara fácilmente por
simple mezclado. Con el polvo de níquel en suspensión se
obtienen los mejores resultados cuando el porcentaje de
sílice (con relación al peso de níquel es de aproximada-
mente 1,1 a 1,2%.

20 Aunque la base líquida del sol es preferi-
blemente agua, se puede utilizar también una mezcla de agua
y de un líquido orgánico volátil, miscible con agua, tal
como etanol.

Para mantener las partículas de metal en
25 una suspensión razonablemente estable, se prefiere incluir
un agente espesante en la suspensión, es decir, además de
agua, polvo de talco y sol de sílice estabilizado. Un
agente espesante preferido es un polisacárido (goma de
xantano) vendido bajo la designación comercial de Kelzan
30 por la Kelco Company. Otros agentes espesantes satisfac-

1 torios son el Ben-A-Gel (un silicato magnésico hidratado
beneficiado), Benaqua (una arcilla modificada), y resinas
solubles en agua vendidas bajo la designación comercial de
Carbopol; por ejemplo Carbopol 941. El agente espesante
5 puede ser utilizado normalmente en una cantidad compren-
dida entre aproximadamente 0,1 y 1% en peso, con relación
al contenido de agua y de polisilicato de la suspensión.
También puede utilizarse un agente humectante, tal como
Antarox BL 240, un poliéter alifático.

10 La viscosidad de la suspensión a la tem-
peratura ambiente (25°C) en centipoises (cps), medida con
un viscosímetro Brookfield, bajo condiciones de alto ci-
zallamiento, se encuentra preferiblemente en el margen com-
prendido entre aproximadamente 500 y 1.300 centipoises.
15 Para la aplicación de la suspensión por pulverización, su
viscosidad debe estar comprendida entre aproximadamente
500 y 1.300 centipoises y, para aplicación mediante recubri-
miento por inmersión, la viscosidad de la suspensión pue-
de estar en el margen de 500 a 1.000 centipoises.

20 La suspensión se aplica como recubrimien-
to sobre el metal substrato, en una cantidad adecuada para
proporcionar el espesor finalmente requerido de metal de
recubrimiento. Algunas veces es deseable considerar la
proporción de espesor de metal de substrato a metal de re-
cubrimiento. Por ejemplo, un recubrimiento de suspensión
25 de níquel, seco, con un espesor medio de 0,1 mm, deposi-
tado sobre una tira de acero de 1,1 mm de espesor, da lu-
gar, después de sinterización y de laminación en frío, a
un producto laminado en frío que es de un espesor de 0,25
30 mm, del cual aproximadamente 15 a 20 micrometros son una

1 capa de níquel.

La suspensión se seca sobre el substrato sin que hierva sustancialmente la base líquida de la suspensión. Preferiblemente, la suspensión se seca por evaporación en una corriente de aire que se mueve rápidamente con relación a la suspensión y que es mantenida a una temperatura no superior a los 30°C, es decir no significativamente más alta que la temperatura ambiente. El presente procedimiento se utiliza, preferiblemente para formar recubrimientos muy delgados sobre un metal de substrato, utilizando sólo una delgada capa de suspensión, por ejemplo menos de 76 micrómetros de espesor, medida en el estado tal como queda recubierto y seco. Una ventaja de utilizar sol de sílice es que no requieren el calentamiento de gel o su solidificación. Otra ventaja de la presente invención es que la suspensión seca puede ser doblada substancialmente sin deterioro, por ejemplo, una chapa o tira de acero delgada, recubierta por suspensión, que tiene sobre ella un recubrimiento seco apropiadamente denso, puede ser enrollada sobre un mandril de 5,08 cm o mayor y, después, sinterizada, mientras está enrollada en forma floja.

Opcionalmente, la suspensión seca puede ser compactada o densificada, antes de la sinterización, preferiblemente hasta una densidad que sea por lo menos el 90% de su densidad teórica. La densificación contribuye a un recubrimiento menos permeable.

El metal aplicado como recubrimiento por suspensión, denso y seco, tanto si ha sido densificado o no, se sinteriza para unir las partículas de metal de la

1 suspensión, metalúrgicamente, entre sí y al sustrato. Preferiblemente, el espesor del recubrimiento después de la sinterización, es menor de 65 micrometros. Como ejemplo de sinterización, un sustrato de acero de tipo 1008, se recubrió con una suspensión que contenía níquel, y el níquel pudo sinterizarse a una temperatura en el margen de aproximadamente 885 a 1120°C. La Tabla I muestra temperaturas específicas y tiempos que se han encontrado adecuados para esta combinación de materiales.

10 TABLA 1

<u>Temperatura</u>	<u>Tiempo</u>
<u>°C</u>	<u>(minutos)</u>
884	20
928	5
982	2
1038	1

15 Preferiblemente, la sinterización se efectúa a una temperatura comprendida entre aproximadamente 1010°C y aproximadamente 1038°C, durante aproximadamente 2 minutos.

20 La sinterización debe realizarse en una atmósfera protectora, que no sea oxidante y, preferiblemente, que reduzca metalúrgicamente a óxidos los metales del sustrato y del recubrimiento, para unir las partículas metálicas del recubrimiento entre sí y a la superficie metálica del sustrato. Por ejemplo, para un sustrato de acero de tipo 1008 y una suspensión de níquel, se ha encontrado que es satisfactoria una atmósfera de amoníaco craqueado. Se pueden encontrar, mediante experimentación

25

30

1 de rutina, otras atmósferas y condiciones de tiempo y temperatura de sinterización, que sea apropiadas para ésta y otras combinaciones de metales.

5 Después de la sinterización, el sustrato metálico recubierto se somete a trabajado para eliminar substancialmente la porosidad del recubrimiento, preferiblemente, por trabajado del sustrato recubierto hasta deformación del metal sustrato subyacente. Este trabajado puede ser un trabajado en caliente, por ejemplo laminación
10 en una atmósfera protectora, o un trabajado en frío o una combinación de ambos. Una ventaja del presente procedimiento es que el recubrimiento sinterizado no necesita ser trabajado en caliente, sino que puede ser enfriado en una atmósfera protectora hasta una temperatura hasta por debajo de unos 300°C y, después, ser trabajado en frío al
15 aire. Generalmente, con el material en tiras o chapas, se utilizará la laminación en frío. Como la cantidad de deformación en frío necesaria, variará dependiendo de muchos factores, un trabajado en frío conveniente, comprendía la laminación de un sustrato recubierto desde 1,15 mm hasta 0,25 mm (espesor total del sustrato y del recubrimiento), sin recocido intermedio. Cuando el producto era un alambre de acero, que tenía un recubrimiento de níquel
20 adecuado para inhibir la formación de fases quebradizas durante la subsiguiente aluminización o galvanización, el trabajado en frío comprendía un estirado en frío de una barra de acero, recubierta de níquel, de 12,7 mm de diámetro, hasta un diámetro de 0,235 mm, utilizando un lubricante jabonoso, con 4 recocidos intermedios a 1010°C, durante
25 3 minutos. Si se utiliza un lubricante de base oleosa,

30

1 más eficaz, se puede eliminar alguno de los recocidos.
Una ventaja del uso de la sílice, la cual está presente
en una cantidad de aproximadamente 4 a 10% en volumen,
es que ésta no inhibe el uso de un trabajado en frío de
5 esta magnitud ni afecta perjudicialmente a la integridad
del recubrimiento, como se determina mediante ensayos de
corrosión.

Cuando el presente procedimiento se apli-
ca al recubrimiento de productos producidos por estirado
10 en frío, son necesarias, generalmente, ciertas precau-
ciones. En primer lugar, el recubrimiento sobre el metal de
substrato debe ser relativamente delgado, por ejemplo de
12 a 65 micrometros de espesor. En segundo lugar, la sin-
terización debe preceder al estirado en frío y, finalmen-
15 te, la sinterización debe ser cuidadosamente controlada.
Por ejemplo, cuando se recubre alambre de acero con níquel,
la sinterización a una temperatura comprendida entre 1038
y 1.120°C, produjo un resultado mejor que la sinterización
a 982°C. Cuando se preparan recubrimientos de níquel es-
20 tirado sobre acero, se pueden obtener mejores resultados
con un acero relativamente duro, por ejemplo de calidad
1060, que con un acero dulce, por ejemplo de calidad 1005.

El procedimiento de la presente invención
puede ser utilizado para producir muchos productos metá-
25 licos recubiertos, por ejemplo, como se ha mencionado an-
teriormente, alambre de acero recubierto con níquel puede
ser galvanizado o aluminizado, para proporcionar un pro-
ducto resistente a la corrosión substancialmente despro-
visto de una intercapa quebradiza entre el metal exterior
30 y el acero subyacente. Otro producto resistente a la co-

1 rrosión que puede ser preparado, comprende una chapa de
acero recubierta con una aleación de níquel-cromo o de
níquel-cromo-hierro, por ejemplo, las que se han mencio-
nado en lo que antecede. La chapa de acero recubierta
5 puede ser utilizada para formar componentes de sistemas
de escape de automóviles, en particular, recipientes de
catalizador sometidos a atmósferas con propiedades de car-
buración y de oxidación, a temperaturas elevadas. Un
producto adicional que puede prepararse por el presente
10 procedimiento es una medalla o una moneda. En este caso,
el substrato metálico es generalmente un disco, el cual se
recubre con la suspensión por pulverización. Después de
la sinterización, la pieza bruta de medalla o moneda, se
somete a trabajado en frío por acuñación, con o sin acha-
flanado. Se han producido medallas atractivas, de esta
15 manera, que tienen una base de acero, una superficie de
níquel o de aleación para monedas, por ejemplo cuproní-
quel.

20 La presente invención se ilustra mediante
los siguientes ejemplos:

EJEMPLO 1

Una tira de acero, de baja aleación, lim-
pia y decapada, de 1,15 mm de espesor, fue recubierta por
25 pulverización con una suspensión que contenía, en partes
en peso, 43,1 de polvo de níquel (tipo 123 de la Inco
Limited), 51,3 de agua, 5,4 de sol de polysilicate 48
(sílice 20%) y 0,25 de Carbopol 941. Después de secar
suavemente, el espesor de la suspensión seca era como pro-
30 medio de 100 micrometros. El recubrimiento sobre la tira

1 de acero se densificó seguidamente en frío, mediante la-
minación en frío (protegida por una chapa de cubierta so-
bre el lado recubierto) hasta un espesor total de 1,17 mm.
La tira laminada en frío, que podía doblarse sobre un man-
5 dril de 5,08 cm sin cuarteamiento del recubrimiento, se
sinterizó durante 2 minutos a 982°C en una atmósfera de
amoníaco craqueado. Después de enfriamiento, la tira se
laminó en frío en 6 pasadas (utilizando lubricante de la-
minación en frío Varsol, pero sin recocido intermedio)
10 hasta un espesor total de 0,25 mm. Después de recibir
una capa de cromado rápido, el producto resultante, que
tenía un recubrimiento de níquel de 15 micrometros, re-
sistió el ensayo de corrosión CASS (designación ASTM
B368-61T) durante 32 horas, sin fallar (es decir, tenía
15 un índice numérico CASS mayor de 8, al cabo de las 32 ho-
ras).

EJEMPLO 2

Se repitió el procedimiento del ejemplo
1, a excepción de que se utilizó una suspensión que con-
20 tenía, en partes en peso, unas 82 partes de sol de Polysilica-
te 85 (sílice 20%), 327 partes de agua, 4 partes de
Ben-A-Gel y 1.425 partes de polvo de tipo 123 de Inco
Limited (es decir, aproximadamente 78% de níquel). El
25 acero recubierto y seco se sinterizó (sin densificación en
frío) y se laminó en frío desde un espesor de 1,15 mm has-
ta un espesor de 0,25 mm.

EJEMPLO 3

30 Se repitió el procedimiento del Ejemplo

1 l, a excepción de que se aplicó sobre el substrato, como
recubrimiento, una suspensión que contenía, en partes en
peso, 900 partes de polvos de níquel y cobre elementales,
mezclados, para proporcionar una aleación que contenía
5 70% de níquel-30% de cobre, y 550 partes de agua, 60 par-
tes de polysilicate 48, y 3,9 partes de Carbopol 941, se
secó y se densificó en frío hasta un espesor de 50 micro-
metros. Después, el producto recubierto, que tenía un
espesor total de 1,15 mm, se sinterizó durante 20 minutos
10 a 1030°C, en una atmósfera de amoníaco craqueado. Después
de laminación en frío para proporcionar un espesor de 0,55
mm, el producto recubierto fue tratado térmicamente duran-
te 15 minutos a 676°C, en una atmósfera de amoníaco cra-
queado, y fue nuevamente laminado en frío hasta un espesor
15 de 0,5 mm. El producto final mostraba una buena resisten-
cia a la corrosión en un ensayo de porosidad por simple
inmersión, en agua caliente, para detectar picaduras en
el recubrimiento.

EJEMPLO 4

20 Unas varillas de 6,35 mm de diámetro de
acero de calidad 1005 y 1060, fueron recubiertas por in-
mersión, con una suspensión de níquel que contenía, en
partes en peso, 1160 partes de níquel, 84 partes de sol
de polysilicate 48, 1,2 partes de arcilla Benaqua, y 0,8
25 partes de espesante de goma de xantano, y 480 partes de
agua, para proporcionar recubrimientos secos de aproxima-
damente 38 y 200 micrometros de espesor. Seguidamente, se
sinterizaron las varillas a temperaturas comprendidas en el
margen de 982 a 1120°C, durante 2 horas y, a continuación,
30 se estiraron en frío. Todas las muestras sinterizadas a

1 1010°C o más, resistieron un primer estirado hasta 5,18 mm,
sin cuarteamiento. Después de un recocido, las muestras
con una base de acero de calidad 1060, pudieron ser esti-
5 radas en frío adicionalmente, hasta 4,74 mm, sin cuarte-
amiento, mientras que las muestras con la base de acero
más dulce, mostraban un ligero cuarteamiento superficial
después del mismo recocido y de un segundo estirado en
frío.

EJEMPLO 5

10 Una composición en suspensión, que conte-
nía, en partes en peso, 240 partes de agua, 42 partes de
polysilicate 48, 1,4 partes de goma de xantano, 183 partes
de polvo de níquel y 77 partes de un ferrocromo de bajo
15 contenido de carbono, que contenía 74% de cromo, fue apli-
cada como recubrimiento sobre ambas caras de un acero de
bajo contenido de carbono, decapado, para proporcionar un
espesor de recubrimiento seco de 75 micrometros sobre cada
cara. La chapa recubierta fue laminada en frío para dar
una reducción del 10% y, seguidamente, fue sinterizada a
20 955°C durante 16 horas. A continuación, la chapa sinteri-
zada fue laminada en frío para dar una reducción del 65%,
fue recocida durante 16 horas a 705°C y fue endurecida por
laminación. Las muestras tomadas del producto recubierto
así producido, y conformado por embutición en copa y do-
25 blado T cero (es decir 180°), fueron sometidas durante 100
horas a un ensayo de oxidación cíclico a 815°C, en el cual
la muestra fue sometida cíclicamente a la temperatura am-
biente, tres veces por día, durante los 4 días del ensayo.
Las muestras aguantaron este ensayo satisfactoriamente.

30

EJEMPLO 6

1 Unas varillas decapadas, de acero de calidad
1060, de 5,82 mm de diámetro, fueron sumergidas en la sus-
pensión del Ejemplo 5 para formar sobre ellas un recubri-
miento de un espesor de aproximadamente 75 micrometros.
5 Después de secar, tres de las varillas recubiertas fueron
sinterizadas durante 10 minutos, una a 955°C, una a 1038°C
y una a 1149°C. Después de la sinterización, las varillas
fueron estiradas hasta 5,51 mm y, seguidamente, hasta 5,18
mm. Las dos varillas sinterizadas a las temperaturas más
10 altas, se estiraron satisfactoriamente, mientras que el
recubrimiento de la varilla sinterizada a 955°C, falló.
Las dos varillas estiradas con éxito, fueron recocidas,
seguidamente, a 1038°C y a 1150°C respectivamente, es de-
cir a sus temperaturas de sinterización durante 10 minu-
15 tos y, seguidamente, fueron estiradas hasta 3,96 mm para
proporcionar productos estirados satisfactorios.

EJEMPLO 7

20 Una suspensión que contenía, en partes en
peso, 120 partes de agua, 21 partes de polysilicate 48,
0,7 partes de goma de xantano, 200 partes de polvo de ní-
quel y 50 partes de polvo de cromo, fue aplicada como re-
cubrimiento sobre una chapa de acero dulce, decapada, de
un espesor de aproximadamente 1,37 mm. El recubrimiento,
25 una vez seco, tenía un espesor de aproximadamente 38 mi-
crometros por cada lado. La chapa recubierta fue lamina-
da en frío, seguidamente, hasta una reducción del 5%, pa-
ra densificar el recubrimiento y, a continuación, fue sin-
terizada a 1030°C durante 2 minutos. Después, la chapa
30 recubierta fue laminada en frío hasta un espesor de 1,0 mm

1 y recocida a 1038°C durante 10 minutos. El producto fue
sometido, seguidamente, a un ensayo de oxidación cíclico
para 982°C, durante 30 horas, en el cual las muestras
fueron sometidas cíclicamente a la temperatura ambiente,
5 cada dos horas. Las muestras sometidas a este ensayo
perdieron 46,25 miligramos por centímetro cuadrado (mg/cm^2)
de peso, a lo largo de 30 horas, mientras que un ensayo
idéntico realizado durante 36 horas con un acero inoxida-
ble (calidad 409) provocó una pérdida de peso de 353,5
10 mg/cm^2 .

EJEMPLO 8

Se prepararon suspensiones que contenían,
en partes en peso, 43,1 partes de polvo metálico, 51,3
15 partes de agua, 5,4 partes de polysilicate 48, y 0,25 par-
tes de Carbopol 941. Piezas brutas de medalla, de acero
dulce, fueron recubiertas con dos capas de suspensión,
la primera con níquel como metal y la segunda (o capa ex-
terna) con una aleación para moneda o con níquel en la sus-
20 pensión. Las piezas brutas de medalla fueron sinterizadas,
seguidamente, durante 10 minutos, a 1038°C cuando ambas ca-
pas contenían níquel, a 1010°C cuando se utilizó como capa
externa 75 de cobre-25 de níquel, a 982°C cuando se utili-
zó como capa externa bronce para monedas (1,5% de zinc,
25 0,5% de estaño, el resto cobre), y a 854°C cuando se uti-
lizó como capa externa una mezcla en polvo de 1% de polvo
de estaño, 10% de polvo de cinc, el resto cobre (equiva-
lente a un bronce). Las piezas brutas de medalla recu-
biertas y sinterizadas de este modo, fueron prensadas se-
30 guidamente a una presión de 22.600 kg, fueron laminadas en

1 laminadora de cilindros verticales, se les sometió a una
segunda operación de sinterización idéntica y, seguida-
mente, fueron engofradas en frío a una presión de 68.180
a 10.900 kg. Se produjeron piezas brutas satisfactorias,
5 que tenían una excelente calidad para monedas.

EJEMPLO 9

Se recubrió una chapa de acero con sus-
pensiones de sol de sílice similares a la suspensión
10 utilizada en el Ejemplo 1, a excepción de que el polvo
de las suspensiones era acero inoxidable atomizado. En
una de las suspensiones se utilizó polvo de acero inoxi-
dable de calidad 316 y, en la otra suspensión, se utili-
zó polvo de acero inoxidable de calidad 304.1. Las cha-
pas recubiertas y secas se sinterizaron a 1122°C durante
15 2 minutos y, seguidamente, se laminaron en frío desde un
espesor de 1,47 mm hasta 1,27 mm. Cada uno de los recu-
brimientos producidos en este ejemplo era relativamente
uniforme y exento de poros.

20 En todos los ejemplos en los que se apli-
có níquel como recubrimiento sobre acero y los recubri-
mientos fueron de un grueso mayor de aproximadamente 15
micrometros, por ejemplo de 20 micrometros a 38 micro-
metros, estos dieron en el ensayo CASS (después de haber
25 recibido un cromado rápido), resultados equivalentes a,
o mejores que, los recubrimientos depositados electrolí-
ticamente de espesores substancialmente iguales.

Cuando en esta memoria se han indicado va-
lores del sistema métrico y valores de un sistema distin-
to del métrico, si existiera algún desacuerdo, deben pre-
30

1 valecer los valores del sistema métrico.

Los aceros designados por cuatro dígitos
en la memoria, son designados de este modo en el sistema
SAE y, los designados con tres dígitos, lo son en el sis-
5 tema AISI.

10 REIVINDICACIONES

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

20 1ª.- Un procedimiento para formar un re-
cubrimiento metálico dúctil sobre por lo menos parte de
una superficie de un substrato metálico, que comprende
formar sobre la superficie, una capa de una suspensión de
un polvo de un metal de recubrimiento, en una fase acuosa
que contiene sílice como sol estabilizado por álcali, sien-
25 do la sílice el ingrediente formador de película predomi-
nante y estando presente en una cantidad comprendida entre
0,8 y 4% en peso de sílice, con relación al peso de metal
de recubrimiento en la suspensión; secar la capa de suspen-
sión; sinterizar la suspensión secada sobre el substrato
30 para formar un recubrimiento sinterizado y dúctil; y den-

1 sificar el recubrimiento sinterizado, mediante trabajado.

2^a.- Un procedimiento de acuerdo con la
reivindicación 1^a, en el cual la suspensión se seca median-
te una corriente de aire que se mueve rápidamente con re-
5 lación a la suspensión y que está mantenida a una tempera-
tura no superior a los 30°C.

3^a.- Un procedimiento de acuerdo con las
reivindicaciones 1^a o 2^a, en el cual la capa sobre el me-
tal de substrato, tiene un espesor inferior a 65 microme-
10 tros, medido con el recubrimiento sinterizado, pero sin
densificar.

4^a.- Un procedimiento de acuerdo con cual-
quiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual la
densificación del recubrimiento sinterizado se efectúa
15 substantialmente sólo mediante trabajado en frío.

5^a.- Un procedimiento de acuerdo con cual-
quiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual des-
pués de secar y antes de la sinterización, se densifica
la suspensión hasta una densidad de 90% por lo menos de
20 su densidad teórica.

6^a.- Un procedimiento de acuerdo con
cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual
en la suspensión, la sílice del sol de sílice está presen-
te en una cantidad comprendida entre 1 y 1,5% en peso del
25 metal de recubrimiento.

7^a.- Un procedimiento de acuerdo con cual-
quiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual,
en el recubrimiento, la proporción molar de sílice a me-
tal alcalino es de 4 : 1 por lo menos.

30 8^a.- Un procedimiento de acuerdo con cual-

1 quiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual el
metal de recubrimiento es níquel, una aleación de base de
níquel, una aleación de base de cobre, o un acero inoxidable.

5 9ª.- Un procedimiento de acuerdo con cual-
quiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual el
metal de substrato tiene la forma de pieza bruta de meda-
lla y el metal de recubrimiento es níquel o una aleación
para acuñación.

10 10ª.- UN PROCEDIMIENTO PARA FORMAR UN
RECUBRIMIENTO METALICO.

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

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

Madrid, 28 JUL 1976

P.A.

Alberio G. *[Signature]*
Por Poder

20

25

fb. 30