

177018



F.- 5664.-

WE. Case 21816.-

177918

6 MAY 1947

MEMORIA DESCRIPTIVA  
para solicitar  
PATENTE DE INVENCION  
en  
ESPAÑA  
por VEINTE años

a nombre de WESTINGHOUSE ELECTRICO CORPORATION, entidad norteamericana, establecida en 700 Braddock Avenue, East Pittsburgh, Pa, E.U.A. por:

"UN PROCEDIMIENTO DE TRATAR SUPERFICIES METALICAS PARA  
"PRODUCIR EN ELLAS CAPAS DE FOSFATO RESISTENTES A LA  
"CORROSION".-

---

Este invento se refiere al arte de producir revestimientos resistentes a la corrosión sobre la superficie del hierro, cinc y otros metales y aleaciones y mas particularmente a la producción de capas de fosfato sobre superficies metalicas. Estas capas de fosfato son de gran importancia

5



177978

economica en la preparaci3n de superficies met3licas para la aplicaci3n a las mismas de un acabado org3nico.

El principal objeto de este invento es ofrecer un tratamiento preliminar para las superficies met3licas con el fin de acelerar la formaci3n en las mismas de capas resistentes a la corrosi3n.

Consiste, pues, el invento primariamente en el procedimiento de tratar superficies metalicas para producir en ellas capas de fosfato resistentes a la corrosi3n, en las cuales, antes de la aplicaci3n de la capa, la superficie met3lica se activa aplic3ndole una soluci3n acuosa de fosfato bis3dico y por lo menos una combinaci3n de titanio.

Para la mejor comprensi3n del invento se har3 referencia a la siguiente descripci3n detallada de un procedimiento preferido representado por v3a de ejemplo en los dibujos adjuntos.

La figura 1 es una vista esquem3tica de una forma del procedimiento para realizar el invento.

La figura 2 es una vista en corte fragmentaria de un miembro met3lico que tiene una capa protectora producida por el tratamiento aqu3 descrito.

La figura 3 es una fotomicrografia a 300X de plancha de acero galvanizada en la superficie ordinaria tratada por fosfato.

La figura 4 es una fotomicrografia a 300X de chapa de acero galvanizada tratada seg3n el invento.

La figura 5 es una fotomicrografia a 300X de acero con tratamiento superficial ordinario de fosfato; y



1947

177918

La figura 6 es una fotomicrografia a 300X de acero tratado según el invento.

5 El tratamiento de superficies metálicas con soluciones o composiciones que, en condiciones adecuadas, depositan o forman sobre la superficies metálica una capa protectora de fosfato, se practica extensamente. Estas capas de fosfato protegen contra la corrosión el metal subyacente. Además, las capas de fosfato son deseables, porque constituyen superficies  
10 excelentes para la fructuosa aplicación de acabados orgánicos. Las capas de fosfato se presentan como depositos cristalinos a los cuales se unen y adhieren los acabados orgánicos mucho mas tenazmente que a la superficie metálica desnuda.

15 En la técnica anterior, las capas de fosfato se producian sometiendo sencillamente la superficie metálica a una solución que contenia ácido fosforico y fosfato. El tiempo de tratamiento de la superficie metálica para asegurar una capa protectora satisfactoria, se ha calculado usualmente en horas, pero en años recientes el tiempo de tratamiento se  
20 ha reducido a una fracción de hora, por ejemplo 15 minutos.

Según el invento, el tiempo necesario para la reacción entre la superficie metálica y una composición capaz de desarrollar la capa de fosfato en la misma depende en gran medida de una actividad relativa de la superficie,  
25 metálica de la composición. Cuando se trata con una solución activante como la que aqui se describirá, la superficie metálica desnuda adquiere características mejoradas por las cuales se activa de manera que las composiciones normales



1947

177918

o modificadas de capas de fosfato formarán una película o capa de fosfato con gran rapidez, por ejemplo en un minuto o menos.

5 Otra ventaja obtenida por la activación de superficies metálicas, es que las que previamente no formaban capas de fosfatos satisfactorias, admiten con buen éxito capas de fosfato buenas y que impiden la corrosión al ser activadas. Como es bien sabido, el cinc, no forma buenas capas de fosfato protectoras cuando se le aplican composiciones  
10 de revestimiento, pero con la activación el cinc toma capas de que pueden hacer frente a los mayores requisitos contra la corrosión:

15 Cuando se activan superficies metálicas por un tratamiento previo como el que se describe en este invento, las superficies puede tratarse después con una composición de capas de fosfato para producir en ella una capa altamente satisfactoria y completamente protectora es cosa de un minuto o menos de contacto. Además, se ha observado que esta superficie metálica activada adquiere una capa de fosfato protectora  
20 mucho mejor de la que la misma solución produciría en superficies inactivadas. Las capas mejoradas se caracterizan por una capa finamente cristalina cuyos granos individuales no pueden distinguirse a simple vista. La resistencia a la corrosión de las capas de fosfato producidas sobre superficies activadas es en gran manera superior a la obtenida sobre las superficies inactivadas.  
25

Saben bien los profesionales que el cinc, el hierro galvanizado y el cinc galvanizado no pueden tratarse con re-



477918

5

sultados uniformemente satisfactorios y constantes si se emplean las soluciones fosfáticas corrientes. Muchas tentativas de modificar estas soluciones para producir una capa fosfática protectora adecuada sobre cinc han fracasado desde el punto de vista comercial.

10

En contraste las dificultades con el cinc, de la técnica anterior, la superficie de este metal después de activarse pueden someterse a las soluciones de capas de fosfato con una producción enormemente rápida de depósitos cristalinos de la mas alta calidad.

15

En la practica del invento, las superficies metálicas que se han de someterse a un tratamiento capaz de producir capas fosfáticas cristalinas se activan tratándolas previamente con una solución activante. El tratamiento previo comprende la aplicación de una solución de fosfato bisódico que contiene adiciones de pequeñas cantidades de titanio en combinación. Si falta el titanio el fosfato bisódico tiene un efecto activador despreciable.

20

Al preparar un tratamiento previo satisfactorio de fosfato bisódico y titanio, se ha comprobado que de buenos resultados el siguiente procedimiento. La combinación de titanio se añade a fosfato orto-bisódico en solución acuosa. Con preferencia se emplean combinaciones de titanio solubles para adiciones al fosfato bisódico. Para este objeto se han

25

empleado, con resultados altamente satisfactorios tetracloruro tricoloruro, hidróxido, nitruro de titanio y oxalato de titanio y potasio. Pero combinaciones menos solubles de titanio, tales como el carburo, el bioxido de titanio y el fluoruro de titanio



1947

177918

5 y potasio se han añadido al fosfato bisódico y todas han hecho el fosfato bisódico capaz de activar superficies metálicas. La solución de fosfato bisódico con la adición de combinación de titanio se evapora con preferencia a sequedad a temperatura superior a 60°C.

10 Se ha descubierto que el fosfato orto-bisódico es el único material satisfactorio para producir la activación deseada de superficies metálicas. Por ejemplo, el fosfato bi-potásico y el fosfato tanto monosódico como trisódico eran virtualmente inútiles para este objeto. La única combinación, aparte el fosfato bisódico, de las muchas ensayadas que mostró ciertas características activadoras, fue el pirofosfato sódico ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ). El fosfato bisódico ha resultado el más satisfactorio para activar superficies metálicas.

15 La composición de fosfato bisódico y combinación de titanio seca, preparada como se dice arriba puede contener hasta 20% de peso del radical titanio. La composición seca se disuelve en agua para producir una solución adecuada para el uso en tratamiento activador, que tiene de 0,1% a 2% de fosfato bisódico y en general de 0.005% a 0.05% de iones de titanio en solución. El titanio puede estar presente en mayores cantidades con resultados beneficiosos. Pero se ha comprobado que una solución de 0,1% a saturada de fosfato bisódico activa las superficies metálicas. Una solución acuosa al 1% de fosfato bisódico con 0.01% de radical titanio parece ser la concentración óptima. El pH a esta concentración es de 25 8.0 a 8.5.

Con referencia a la figura 1 de los dibujos se ve



177918

un procedimiento esquemático que puede seguirse para aplicar el tratamiento previo activante a superficies metálicas incluyendo el tratamiento subsiguiente para producir la superficie metálica revestida. El metal cuya superficie se ha limpiado a fondo se introduce en el depósito 10. En 10 hay un aparato, bien un depósito en el cual se ha de sumergir el metal en la solución activante 12, bien un tablero en el cual la solución activante se pulveriza sobre los miembros en tratamiento. El fosfato bisódico y la solución de titanio 12 sólo necesita aplicarse durante 10 segundos a la superficie metálica para darle un grado satisfactorio de activación. Las aplicaciones de la solución activante durante 45 segundos o más alcanzan pleno éxito. El examen de la superficie metálica muestra que no hay formación de capa protectora durante esta fase del procedimiento .

Se quita la pieza de la solución activante y se transfiere a un receptáculo k4 que contiene un tipo corriente de solución acuosa 16 de una composición fosfática capaz de producir capas de fosfato protectoras. Una solución típica 16 para su uso con metal de cinc es del siguiente análisis:

Hierro	0.03 a 0.30 %
Fosfato de cinc	0.04 %
Nitrato sódico	0.2 a 1 %

Acido fosforico para producir una solución de 20 puntos y que comprende 1;2 de contenido de fosfato total.

El resto agua

En 30 segundos o menos se habrá depositado en la superficie del cinc una capa de fosfato altamente eficaz. Tam-



1947

477918

bién tienen buen éxito aplicaciones mas largas de la solución de fosfato.

5 En la técnica anterior, las superficies metálicas inactivadas requerían tratamiento con una solución de fosfato durante 15 a 20 minutos. Por ejemplo, al aplicar capas de fosfato a carrocerías de automóvil se pulverizan varios miles de litros de solución sobre la superficie metálica antes de formarse una cantidad adecuada de revestimiento de fosfato. Además las capas no eran uniformes y era deseable 10 pintarlas lo mas pronto posible. Cuando se activan previamente, las superficies metálicas pueden tratarse por pulverización o sumergirse en la solución de fosfato 16, durante un periodo de tiempo del orden de medio minuto para producir una capa de fosfato en extremo uniforme y fina.

15 El metal forma grandes cantidades de burbujas gaseosas cuando la solución se aplica por primera vez a las superficies activadas. Se cree que las burbujas son principalmente de gas hidrógeno. Al cabo de un fracción de minuto el burbujeo cesa y la reacción está virtualmente terminada. Es 20 en general deseable prolongar la aplicación de la solución a la superficie metálica durante un breve periodo mas allá del punto en que cesan de formarse las burbujas gaseosas.

25 La formación en extremo rápida de una capa de fosfato protectora en este periodo del procedimiento constituye uno de los resultados inesperados del invento. En particular las superficies de zinc adquieren un aspecto casi aterciopelado y de apariencia limpia, de naturaleza cristalina muy fina. Al tratar metales de hierro, por ejemplo, estampas de



177918

todos los tipos, se propone una solución para su uso en el  
receptáculo 14 mas adecuada que la indicada arriba para el  
cinc:

	Fosfato de manganeso	794 g
5	Acido fosfórico 83%	2,268 g
	Nitrito sódico	227 g
	Nitrato cáprico	7 g

Agua hasta completar 3,785 litros.

10 Los 3,785 litros de solución se diluyen con agua  
para formar una solución al 3%.

15 El objeto principal del nitrato sódico en la fór-  
mula anterior es ofrecer un agente oxidante que reacciona  
con las pequeñas cantidades de hidrógeno naciente que se pro-  
ducen cuando la solución reacciona con la superficie metáli-  
ca. A no ser que el hidrógeno se oxide o separe con gran-  
des burbujas de gas, el hidrogeno naciente se adhiere a la  
superficie metálica y encubre la acción de la solución.  
20 Por consiguiente puede resultar una capa no uniforme. El  
agente oxidante reaccionará inmediatamente con las burbujas  
de hidrógeno naciente y las quitan de la superficie del metal.  
Otros agentes oxidantes tales como nitrato sódico o potasico  
son adecuados para este objeto.

25 Puede introducirse fosfato de cinc para reemplazar  
una parte del fosfato de manganeso en la solución para tratar  
metales ferrosos. En general, la presencia de uno o mas me-  
tales del grupo compuesto por el cinc, el cobre y el mangane-  
so acelera en gran manera la reacción del metal de hierro con  
la solución de fosfato.



1947

177918

Se conoce en la técnica otras muchas soluciones que pueden producir revestimientos de fosfato sobre el metal y su reacción con superficies metálicas activadas es también practicable para producir una capa protectora. Después de producir una capa fosfática cristalina adecuada, sobre la superficie metálica, ésta se lava con el agua 18 contenida en el receptáculo 20. Para los mejores resultados las superficies se someten a un tratamiento final en 22 con solución de ácido crómico 24. El ácido crómico 24 consiste en una solución acuosa de 212 g de  $Cr(OH_3)$  por cada 378 litros de agua. El enjuegado con agua 20 no es necesario con el tratamiento final de ácido crómico. Solo se necesitan unos pocos segundos de aplicación de la solución de ácido crómico para obtener un acabado de la capa de fosfato para mejorar la resistencia a la corrosión.

El metal, después de un tratamiento de final en 22 puede hacerse pasar por un horno de desecación 26 para secar completamente la superficie para las operaciones subsiguientes, tales como las de aplicar un acabado orgánico.

Alternativamente, se ha descubierto que las operaciones de enjuegado con agua y del horno de desecación en el procedimiento pueden suprimirse si la solución de ácido crómico 24 se calienta a temperatura de unos  $88^{\circ}C$ , o mas alta, comunicandose suficiente calor por la solución del ácido crómico al metal de manera que después de separarlo de la solución el metal se seca automáticamente al aire.

El examen microscopico de la superficie de metal revestido revela una estructura un tanto como la representada



1947

177918

5 en la figura 2. El metal básico 30 tiene una capa distinta y separada 32 que es de grueso virtualmente uniforme y parece acñada al metal 30. La capa 32 es en extremo duradera y resiste el uso tanto químico como mecánico. Se necesita la abrasión y el raspado para quitar la capa 32. Esta os-  
pa se deposita uniformemente sobre todos los rebajos y otras irregularidades en la superficie del cuerpo metálico 30.

10 En las figuras 3 a 6 se ven fotomicrografías de una ampliación de 300X de muestras de material tratado con las so-  
luciones de fosfato de la técnica anterior y según se descri-  
be aquí.

15 La figura 3 muestra un depósito superficial cristalino basto de fosfatos sobre acero galvanizado de cinc. Esto se produ-  
jo aplicando una solución de fosfato y ácido fosfórico sola. El  
deposición no es uniforme y quedan grandes espacios entre los cris-  
tales. Este depósito superficial produce una capa protectora  
insatisfactoria.

20 La naturaleza basta del depósito de fosfato de la  
figura 3 necesita la aplicación de dos o más capas de acabado  
orgánico para producir una superficie lisa. El acabado orgá-  
nico no se adhiere tampoco muy bien a los cristales grandes y su  
vida es relativamente corta.

25 Como comparación, la figura 4 muestra una pieza de  
acero galvanizada similar a la de la figura 3, con una capa  
de fosfato producida por la inmersión previa en una solución  
de fosfato bisódico y titanio seguida por una aplicación de  
la misma solución de capas de fosfato que se emplean sola para  
el revestimiento de la figura 3. El depósito de fosfato unifor-  
me y de grano fino de la figura 4 es un detalle prominente. No



177918

hay espacios abiertos en la figura 4, como los hay en la figura 3.

5 La capa de fosfato de grano fino de la figura 4 se ha revestido satisfactoriamente de una sola capa de acabado orgánico para producir una superficie exterior lisa y comercial. Debido a sus mejores calidades a prueba de corrosión los acabados orgánicos duran mas tiempo cuando se aplican a la superficie de la figura 4. La unión del acabado en metal aumenta por el depósito de fosfato de grano fino.

10 La figura 5 es una rotomicrografia de un aumento de 300X de un pieza de acero ordinaria con el tipo usual de capa de fosfato producido en la misma por la aplicación de una solución de fosfatos y ácido fosfórico sola. No solo es de grano grueso, la capa protectora de fosfato, sino que su protección es limitada. Es costumbre exigir que se apliquen  
15 acabados orgánicos a metales ferrosos, dentro de las pocas horas despues del tratamiento de fosfato. De lo contrario, a los pocos días seria visible la oxidación.

20 La figura 6 es una rotomicrografia con aumento de 300X de una pieza de acero tratada de modo similar a la figura 5, con inmersión previa en fosfato bisódico y titanio antes de aplicar una solución de fosfato. Es evidente la eficiencia de la inmersión previa para producir un fosfato de grano fino y altamente protector. La capa de fosfato de la figura 6 muestra la misma superioridad sobre las capas de la técnica anterior que la pieza galvanizada sometida a dicha inmersión previa.

Aunque en ocasiones en la práctica de la técnica en-



177918

terior se han obtenido capas protectoras cuyo aspecto a simple  
vista parece corresponder al producido por el presente proce-  
dimiento que supone un tratamiento previo activante, los ensea-  
yos de corrosión han revelado diferencia manifiesta en la ca-  
5 lidad de las capas con mejor resistencia a la corrosión produ-  
cida por el invento en este caso. El galvanizado con cinc or-  
dinario sobre una base de acero, se volverá completamente blan-  
co al cabo de 12 horas en una caja de vapor a 60°C, debido a la  
corrosión del cinc. El mismo tipo de pieza galvanizada sometida  
10 a un tratamiento normal con composición de fosfato sin un  
tratamiento previo activante, muestra una resistencia mejorada  
a la corrosión en la caja de vapor. Al cabo de 12 horas se ob-  
servarán unas pocas manchas blancas en la superficie de dicho  
metal. Cuando se dió a piezas galvanizadas similares a las  
15 ensayadas arriba un tratamiento previo activador seguido por  
un tratamiento superficial de fosfato como el detallado en la  
figura 1 transcurrieron por lo menos 14 días antes que ninguna  
muestra manifestara el menor signo de corrosión en la caja de  
vapor que funcionaba a 60°C. En general, las piezas pueden  
20 resistir un mes en la caja de vapor antes que se evidencie nin-  
gún grado extenso de corrosión en el material activado.

Cuando los tres tipos de material se revistieron adi-  
cionalmente de un acabado orgánico, una proporcionalidad casi  
equivalente en la resistencia a la corrosión se aplicó el cinc  
antes de un tratamiento con fosfato duró 25 veces mas a 60°C,  
25 en una caja de vapor antes de observarse el que deterioro del  
acabado orgánico en comparación con los otros tipos de mate-  
rial.



1947 177918

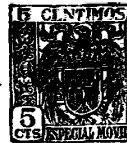
Se verá por este procedimiento que no solo se ha reducido a un mínimo el tiempo de tratamiento en comparación con el requerido en la técnica anterior para producir un revestimiento de fosfato sino que también se depositan e forman en el metal capas de superior resistencia a la corrosión. Además algunos metales que se han tratado con el máximo de dificultad hasta ahora se pueden tratar fácil y económicamente para producir una capa de fosfato exclusivamente duradera. La capa de fosfato es tan uniforme que una sola capa de acabado orgánico basta a menudo para producir el producto final, en comparación con la técnica anterior en la cual eran necesarias dos o más aplicaciones de acabado orgánico.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 25 de Octubre de 1941, con el número 416.552, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de Propiedad Industrial.

-O- N O T A -O-

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

1º.- Un procedimiento de tratar superficies metálicas para producir en ellas capas de fosfato resistentes a la corrosión, caracterizado porque antes de aplicar la capa, la superficie metálica se activa aplicándole una solución acuosa de fosfa-



1947

177918

to bisódico y por lo menos una combinación de titanio.

2º.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º, caracterizado por el uso de una solución acuosa que contiene mas de 0.005% de peso de combinación de titanio.

5 3º.- Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1º o 2º, caracterizado por el uso de una solución acuosa que se prepara disolviendo una composición que contiene por lo menos 80% de fosfato bisódico y 0.02 a 20% de peso de combinación de titanio.

10 4º.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º, caracterizado por el uso de una solución acuosa que contiene de 0.1 a 2% de fosfato bisódico y de 0.005 a 0.05% de combinación de titanio.

15 5º.- Un procedimiento de tratar superficies metálicas para producir en ellas capas de fosfato resistentes a la corrosión virtualmente como antes se describe y como se representan en los dibujos adjuntos.

20 6º.- Un procedimiento de tratar superficies metálicas para producir en ellas capas de fosfato resistentes a la corrosión.

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

25 Esta Memoria consta de quince hojas escritas por una sola cara.

6 MAY 1947

Madrid.

P.A.

Alberto de Lizasoain  
Por Poder

Ch/

SPAIN

177918

177918

P5664

WESTINGHOUSE ELECTRIC CORPORATION

MODEL NO. 177918



Fig. 1.

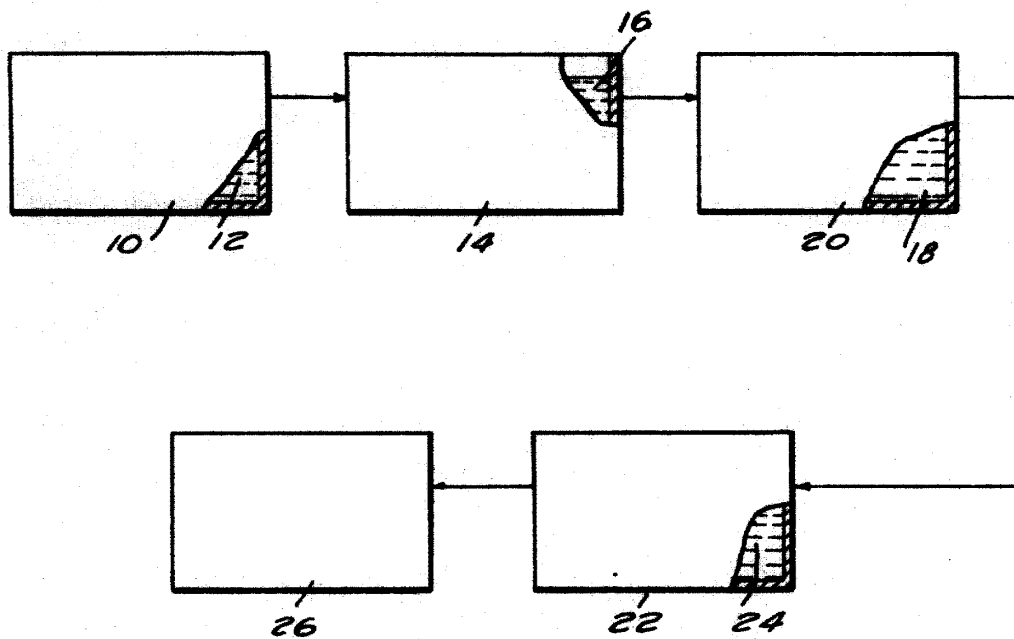
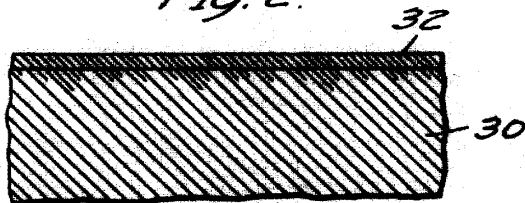


Fig. 2.



*[Handwritten signature]*

SPAIN

177918

177918

WISCONSIN HOUGHTON INTERNATIONAL CORPORATION

ISSUED BY VARIETY P. 3664 P. 111.-



Fig. 3

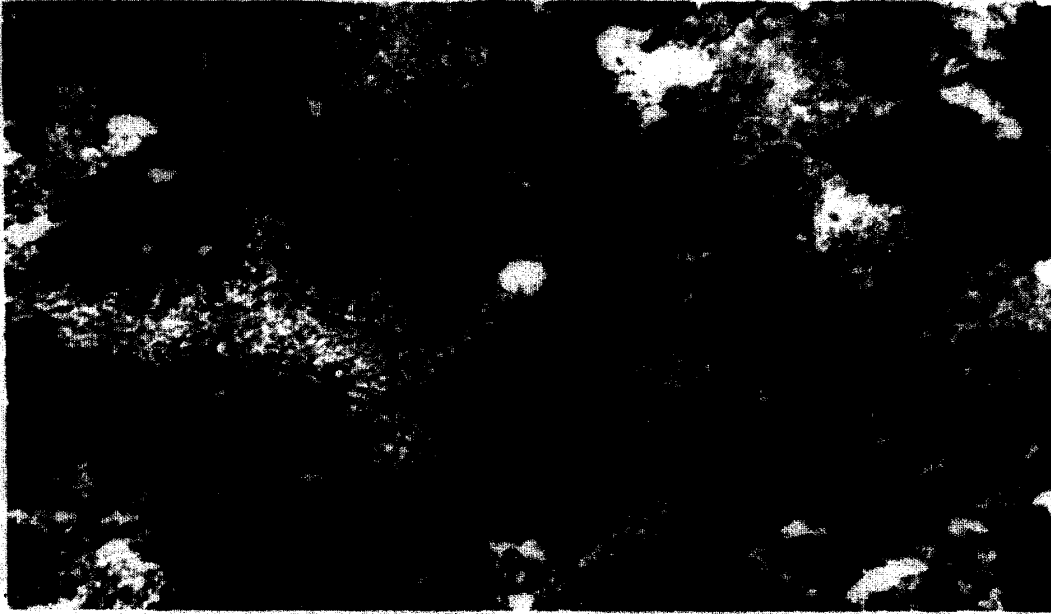


Fig. 4.



P. - A. -  
*[Handwritten signature]*

SPAIN

477918

147918

WESTINGHOUSE ELECTRIC CORPORATION. - BOGOTA VARIANTE. P. 501501. -



Fig. 5.



Fig. 6.



*[Handwritten signature]*