



13

P. - 5.744.-

WE, Case 22.856.-

178007

13 MAY 1947

178007

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de WESTINGHOUSE ELECTRIC CORPORATION, entidad norteamericana, establecida en 700, Braddock Avenue, East Pittsburgh, Pa., ESTADOS UNIDOS DE AMERICA , por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION DE COM-  
"POSICIONES CAPACES DE ACTIVAR SUPERFICIES META-  
"LICAS".

---

Este invento se refiere al arte de producir capas resistentes a la corrosión en las superficies de hierro y cinc y otros metales y aleaciones.



178007

5 El tratamiento de superficies metálicas con soluciones o composiciones que, en condiciones adecuadas depositan o forman sobre la superficie metálica una capa de fosfato protectora se practica extensamente. Estas capas fosfáticas no sólo protegen el metal subyacente contra la corrosión sino que constituye excelentes superficies para la fructuosa aplicación de acabados orgánicos. Las capas de fosfato se presentan como depósitos cristalinos a los cuales los acabados orgánicos se unen y adhieren más tenazmente que a la

10 superficie metálica desnuda.

Ya se sabe en la técnica anterior que la superficies metálicas particularmente las de metal ferroso se pueden proveer de una capa fosfática protectora aplicando una solución acuosa que contiene ácido fosfórico y fosfatos metálicos.

15 El tiempo requerido para producir una capa fosfática satisfactoria en la superficie del metal ha sido usualmente relativamente largo, pero en recientes años el tiempo de tratamiento se ha reducido a una fracción de una hora.

20 El objeto principal de este invento es disponer el tratamiento de las superficies metálicas sobre aquellas, para acelerar el proceso de formación de capas fosfáticas resistentes a la corrosión y especialmente ofrecer una composición capaz de activar superficies metálicas para mejorar la formación sobre ellas de capas fosfáticas resistentes a la

25 corrosión.

Consiste, pues, el invento primariamente en una composición capaz de activar superficies metálicas, que comprende una solución acuosa que contienen como componentes esen-



178007

13 MAR 1947

ciales fosfatos bisódicos y circonio.

Consiste también el invento en el método de producir dicha composición combinando los componentes esenciales por disolución para formar una solución acuosa inicial y evaporar lentamente la solución a sequedad, y finalmente disolver en agua la composición seca.

El invento, por vía de ejemplo, se verá más claramente por la siguiente descripción de una composición o solución activente adecuada.

Según el presente invento, el tiempo necesario para producir una capa fosfática satisfactoria sobre una superficie metálica aplicándole una solución de fosfato, puede reducirse en gran manera tratando previamente las superficies metálicas para activar el metal superficial. En condiciones ordinarias los cristales metálicos descubiertos en la superficie de un cuerpo de metal se caracterizan por diferentes grados de actividad, con lo cual algunos cristales se encuentran en un estado altamente activo y reaccionan rápidamente con un agente químico aplicado a los mismos, al paso que otros cristales de la misma superficie se encuentran en estado relativamente inactivo y reaccionan mucho más lentamente o pueden no reaccionar en absoluto con el agente químico aplicado a los mismos. El estado de actividad relativa de un cristal probablemente determina la velocidad a la cual reaccionará con una solución fosfática para producir una capa de fosfato. En el caso de cristales altamente inactivos o completamente pasivos, no puede producirse una capa fosfática protectora sino después de un contacto prolongado con la solución de fosfato.



1947

178007

Si la actividad media de los cristales es baja, se obtienen malas capas incluso después de un largo tratamiento. En la mayor parte de los metales, los cristales de superficie no están en estado altamente activo, y necesitarían largo tratamiento con una solución fosfática para producir una capa. Esta teoría de la naturaleza de la reacción es explicativa, y puede no ser necesariamente exacta. Sin embargo, indica la experiencia que cierto mecanismo de la naturaleza aquí expuesta es el responsable de los resultados insatisfactorios que hasta ahora se han encontrado en muchos casos de la técnica anterior.

Se cree que el tratamiento previo de este invento activa el metal en la superficie de un cuerpo, de manera que, una gran proporción o la totalidad de los cristales al descubierto se encuentra en estado altamente activo con lo cual reaccionan con una solución de capa de fosfato en proporción rápida. En algunos casos, metales que no reaccionaban satisfactoriamente con soluciones de fosfato para producir una capa fosfática protectora tomarán así reactivos, capas de fosfato altamente satisfactoria, por ejemplo, el cinc metálico ordinario no reacciona con soluciones de capas de fosfato para formar revestimientos satisfactorios. Cuando se somete al tratamiento previo de este invento, el cinc reacciona a alta velocidad con una solución de fosfato aplicada para producir un revestimiento de cristales finos que tienen excelentes propiedades protectoras.

El tratamiento previo del invento comprende la aplicación a las superficies metálicas de una solución acuosa de



178007

fosfato orto-bisódico y circonio disueltos en agua. En algunos casos, la adición de titanio a la solución produce resultados inesperadamente mejorados. A falta de circonio o titanio el fosfato bisódico tiene un efecto activador despreciable.

5

Se ha comprobado que el fosfato ortobisódico es el único material que puede combinarse con el circonio, con titanio o sin él para producir la activación deseada de las superficies metálicas. Otros fosfatos se han ensayado y han resultado virtualmente inútiles incluso con adición de circonio y titanio.

10

El circonio se emplea como sal soluble en agua. Los halogenuros y el sulfato de circonio son satisfactorios para los fines del invento. Pueden emplearse otras varias combinaciones de circonio. Como solo necesita estar presente una pequeña cantidad de circonio en gran cantidad de agua para preparar la solución de tratamiento previo, la combinación de circonio seleccionada no necesita ser muy soluble en agua.

15

En algunos casos, una porción de circonio puede reemplazarse por titanio con buenos resultados. Ejemplos de combinaciones de titanio adecuadas para este objeto con el tetracloruro, el tricloruro, el hidróxido y el nitruro de titanio y el oxalato de titanio y potasio.

20

Para producir la solución del tratamiento previo, el fosfato bisódico y el circonio, con titanio o sin él se combinan por disolución para formar una solución acuosa inicial, y se evapora lentamente la solución a sequedad. El circonio y el titanio no forman una solución del tratamiento previo apreciablemente eficaz si se añaden simplemente al fosfato bisódico sin la operación de evaporar a sequedad.

25



178007

La composición de fosfato bisódico y circonio evaporada y seca así preparada puede contener desde unos 0.005% a 20% de peso de circonio, siendo el resto el fosfato bisódico. Se usa en forma de polvo para facilitar la disolución en agua.

5 La composición seca se puede almacenar indefinidamente hasta que se desee para usarla. Al preparar una solución de tratamiento previo, la composición seca se disuelve en agua para producir una solución acuosa que contiene de unos 0.1% a 2% de fosfato bisódico y de unos 0.001% a 0.1% de circonio. Si

10 hay presente titanio, la cantidad total de titanio y circonio presentes pueden ser de 0.001% a 0.1%. El circonio y el titanio pueden estar presentes en cantidades mayores pero no se obtiene ventajas por la presencia de este exceso. Una composición comercial satisfactoria se ha comprobado que contiene

15 1% de fosfato bisódico y 0.01% de circonio o de circonio y titanio combinados. En las soluciones acuosas aquí descritas el porcentaje de circonio y titanio es el del metal radical solo. Una solución en el campo de concentraciones dado tendrá un pH de 8 a 8.5. La solución del tratamiento

20 previo preparada como se indica es especialmente eficaz cuando se aplica a hierro, acero y otros metales ferrosos. En la patente número                    se describió una solución de tratamiento previo que contenía titanio como particularmente satisfactoria para tratar cinc. El presente invento se basa

25 en una solución de circonio que muestra características deseables en el tratamiento de cinc, pero sus mayores ventajas se manifiestan cuando se aplica a superficies de hierro y acero. El circonio presente en la solución de tratamiento



178007

previo activa el metal ferroso en medida mucho mayor que el titanio solo. Sin embargo, cuando se añade titanio al circonio particularmente para producir una solución que tenga aproximadamente 30% de titanio y 70% de circonio se obtienen resultados excepcionales al tratar el metal ferroso.

El metal ferroso puede tratarse con la solución de fosfato bisódico y circonio, bien por pulverización de la solución sobre la superficie metálica, bien sumergiendo el metal en la solución, bien de otra manera adecuada. El tiempo de tratamiento es muy breve. Usualmente de 10 a 15 segundos es todo lo que se requiere para activar satisfactoriamente la superficie. En algunos casos la solución activante puede aplicarse durante 45 segundos o aún más con algún beneficio.

El metal ferroso previamente tratado se trata con un tipo corriente de solución de revestimiento de fosfato para determinar la formación en el mismo de una capa de fosfato protectora. Una solución típica para producir dicha capa para el tratamiento de metal ferroso es la siguiente:

Fosfato de manganeso	794 gramos
Acido fosfórico 83%	2,268 kg.
Nitrato sódico	227 gramos
Nitrato cúprico	7 gramos
Agua hasta formar	3,785 litros.

Los 3,785 litros de solución se diluyen más con agua para formar una solución al 3% para el uso en la aplicación a superficies metálicas. Esta solución tiene un pH de 8.0 a 9.0.

El objeto principal del nitrato sódico de la fórmula



178007

la anterior es ofrecer un agente oxidante que reaccione con pequeñas cantidades de hidrógeno nascente que se producen cuando la solución reacciona con la superficie metálica.

5 A no ser que el hidrógeno se oxide o separe como grandes burbujas de gas hidrógeno, el hidrógeno se adhiere a la superficie metálica y dificulta la acción de la solución. Por tanto, puede resultar una capa no uniforme y una proporción de reacción más lenta. El agente oxidante reaccionará inmediatamente con las burbujas de hidrógeno nascente y las separará de la superficie del metal. Otros agentes oxidantes, tales como nitrito sódico o potásico, cloratos, etc. son adecuados para el objeto.

10

El fosfato de cinc puede introducirse para reemplazar una parte del fosfato de manganeso en la solución para tratar metales ferrosos. En general, la presencia de uno o más metales del grupo compuesto por el cinc, el cobre y el manganeso acelera en gran manera la reacción del metal ferroso con la solución de fosfato.

15

Se conocen en la técnica otras muchas soluciones capaces de producir capas fosfáticas sobre el metal, y su reacción con las superficies metálicas activadas es igualmente acelerada para producir una capa protectora.

20

Cuando el metal preactivado se trata con la solución de capa fosfática, aparecen gran cantidad de burbujas gaseosas cuando se aplica por primera vez la solución. Las burbujas son principalmente de gas hidrógeno. Con el metal activado, el burbujeo cesa después de una fracción de minuto y se cree que la reacción de la capa es virtualmente completa cuando esto ocurre. Puede ser deseable prolongar la

25



1947

178007

aplicación de la solución de la superficie metálica más allá del punto en que las burbujas gaseosas dejan de brotar, para asegurar el revestimiento completo de la superficie metálica.

5 Un examen al microscopio de la superficie metálica activada después del tratamiento de capa de fosfato muestra que dicha superficie está densa y uniformemente cubierta de cristales pequeños y finos dispuestos tan juntos que se tocan en muchos puntos. Por comparación, el mismo metal  
10 ferroso, sin haberse dado el tratamiento preactivante, después de aplicarse la composición de capa de fosfato muestra al microscopio un total mucho menor de cristales relativamente esparcidos, que son muchos más grandes y más bastos. Una gran porción de la superficie metálica se ofrece sin ningún  
15 cristal. La resistencia a la corrosión que ofrece esta última capa de cristales es evidentemente mucho menor que la de las capas de cristales más completas formadas en la superficie metálica previamente tratada.

20 Los cristales son probablemente un fosfato ferroso-férrico, aunque es difícil analizarlos con suficiente exactitud para estar seguro de su composición química exacta.

Después de producirse en la superficie metálica una capa de fosfato cristalina adecuada, dicha superficie puede enjuagarse con agua clara. Para los mejores resultados, pueden someterse las superficies a un tratamiento hermetizador aplicándoles solución de ácido crómico. Una solución acuosa que contenga 212 gramos de ácido crómico por  
25 cada 378,5 litros de agua, es en general satisfactoria pe-



13

47

178007

ra el objeto. El enjuagado con agua puede no ser necesario en este caso porque el tratamiento hermetizador de ácido crómico realiza una función enjuagadora. La solución de ácido crómico sólo necesita aplicarse a la superficie metálica durante unos pocos segundos.

5

El metal, después de enjuagarlo o de aplicarle la solución de ácido crómico, puede secarse haciéndolo pasar por un horno de desecación para preparar la superficie para las operaciones subsiguientes, tales como la aplicación de un acabado orgánico. De la operación de desecación puede prescindirse si la solución hermetizadora de ácido crómico se calienta a temperatura de unos 190° o incluso más, con lo cual se comunica suficiente calor al metal de modo que el mismo se seca automáticamente en aire al separar la solución.

10

15

La capa de fosfato producida por la práctica de este invento es en extremo fina y de aspecto aterciopelado. Una sola capa de acabado orgánico aplicada sobre el revestimiento es suficiente para producir en él un acabado altamente protector y liso. Las capas fosfáticas producidas sin el tratamiento preactivador son de estructura mucho más basta y usualmente requieren una o más capas de acabado orgánico para dar una superficie lisa y suministrar una adecuada protección contra la corrosión.

20

25

Aunque el tratamiento preactivador con circonio es especialmente beneficioso para tratar miembros de hierro, acero y otros metales ferrosos en forma de planchas, tubos, punzonados, piezas de fundición, piezas de forja y similares, tiene ventajas cuando se aplica al cinc, al cadmio y a otras alea-



1947 78007

4  
5 ciones y metales. Para tratar metales no ferrosos, la solución de tratamiento previo puede ser de la misma composición que para tratar hierro y acero y similares, pero la solución de capas de fosfato aplicada subsiguientemente se modifica para funcionar más satisfactoriamente con el metal que se trata. Estas cosas son bien conocidas en la técnica.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 29 de Julio de 1943 con el número 496.619, 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 presenten para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

15 1º.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones capaz de activar superficies metálicas, caracterizadas porque las mismas comprende una solución acuosa que contiene como elementos esenciales fosfato bisódico y circonio.

20 2º.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones según se reivindican en el punto 1º, caracterizadas porque la solución acuosa contiene de 0.1% a 2% de fosfato bisódico y de 0.001% a 1% de circonio.

25 3º.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones según se reivindican en los puntos 1º y 2º, caracterizadas porque la solución acuosa contiene titanio como otro componente esencial.

13 MAY 1947



178007

4º.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones según se reivindican en el punto 3º, caracterizadas porque la cantidad total de titanio y circonio contenida en la solución acuosa oscila entre 0.001% y 1%.

5 5º.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones según se reivindican en los puntos 3º o 4º, caracterizadas porque la proporción de peso del titanio con el peso del circonio está en la proporción de unos 3 a 7.

10 6º.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones capaces de activar superficies metálicas.

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

Esta Memoria consta de doce hojas escritas por una sola cara.

13 MAY 1947

Madrid,

P. A.

Alberto de Elzaburu

Por Poder