



226191

226191

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a

la solicitud de

una PATENTE DE INTRODUCCION por DIEZ AÑOS en ESPAÑA

a favor de

HERBERT MANFRED FREUD DIT JEAN FRASCH, de nacionalidad francesa, domiciliado en NANTERRE (Seine), Francia, 5 Bd. du Sud-Est,

p o r

" PROCEDIMIENTO DE DESCALAMINADO DE ESTRUCTURAS METALICAS POR VIA QUIMICA "

Fuente de origen: Basada en la Patentes francesas n°. 1.075.489, 1.085.422 y 63.845.

//////



1956

226191

5

Es sabido que la calamina formada sobre el acero en el proceso del laminado, forjado o embutido en caliente, constituye una capa sumamente perjudicial para la buena adherencia de las pinturas o de cualquier otro revestimiento protector sobre el metal de base, que corre peligro por consiguiente de exponerse así a la destrucción por la corrosión.

10

Se realiza corrientemente el descalaminado químico de los objetos pequeños o de palastros enteros por vía química o electro-química, sumergiéndolos en soluciones ácidas. No hay, a decir verdad, disolución química o electro-química de la calamina, sino ataque del hierro que está debajo por los ácidos, y formación de hidrógeno por este ataque ( $Me + H X = Me X + H$ ), que, acumulado bajo cierta presión, llega a levantar y desprender la calamina, que cae al fondo del depósito.

15

La agregación de inhibidores de desoxidación a los baños ácidos tiene por objeto limitar la velocidad de ataque del acero, que corre peligro de ser demasiado grande y de provocar un deterioro del objeto, bien por la disminución demasiado importante del espesor, bien como consecuencia de la "fragilidad de hidrógeno" que se confiere a la pieza, y que se manifiesta por una disminución sensible de las propiedades elásticas del metal.

20

25

Cuando hay que descalaminar grandes objetos, ora fijos, tales como puentes, pilones, gasómetros, ora móviles, tales como un barco por ejemplo, no se dispone actualmente más que de dos medios:

30

a) bien el enarenado o el graneado mecánico, operación muy costosa, muy insana e imposible de realizar en algunos casos, por ejemplo, en la proximidad de engranajes mecáni-



226191

35

cos (en los que la arena muy fina, al penetrar, puede rayar y atrancar cualquier rodamiento) o en una refinería de petróleo (donde las chispas provocadas por el enarenado pueden provocar un incendio). Por otra parte, y sobre todo para los locales cerrados (interior de un navío), un gran problema reside en la retirada de toda la arena, que queda pegada a las paredes y entorpece así la buena adherencia de las pinturas;

40

b) bien "la exposición natural" de los objetos, y especialmente de los palatros a los agentes atmosféricos corrosivos (sobre todo en las orillas del mar), durante 1 ó 2 años y que tiene por objeto hacer penetrar a través de las porosidades de la calamina el oxígeno del aire y la humedad atmosférica que atacan el hierro que está debajo de la calamina, transformándolo en herrumbre. La herrumbre, que ocupa un volumen 13 veces mayor que el metal a partir del cual se ha formado, ejerce una presión bastante fuerte sobre la calamina, a la que desprende mecánicamente -a la manera del hidrógeno en la desoxidación ácida del baño-.

45

50

El descalaminado por "exposición natural" presenta dos inconvenientes mayores:

55

1) su duración sumamente larga, uno a dos años, duración que no era obstáculo hace todavía algunos años, cuando la construcción de un navío, por ejemplo, duraba 2 a 3 años, pero que supone un gran handicap hoy, en que esta duración ha sido reducida a algunos meses, como consecuencia de los perfeccionamientos técnicos.

60

2) la destrucción inútil de una gran parte del metal sano, porque la herrumbre no se forma uniformemente sobre toda la superficie, sino por zonas, ahuecándose a menudo en



1956

22 6 19 1

profundidad y formando lo que se llama en términos técnicos "cánceres" (chancres).

65 Otro método, teóricamente aceptable, consiste en rociar los palastros o los objetos calaminados con un ácido mineral o el agua de mar para llegar a descalaminarlos. Si, prácticamente, se llega por este procedimiento a acelerar la velocidad de descalaminado con relación a la exposición natural, las experiencias del inventor (así como las de numerosos técnicos que han ensayado este procedimiento antes que él) prueban que este método es, ora ineficaz, ora perjudicial para el palastro por las razones siguientes:

70 a) cuando se aplica una solución acuosa de un ácido fuerte o de agua de mar, sobre una pared metálica lisa vertical o que forma techo, ésta por su fluidez resbala hacia abajo por la acción de la gravedad. No queda adherida al metal  
75 calaminado más que una ligera película del orden de algunos micrones, que contienen una cantidad de ácido o de sal insuficiente para efectuar las reacciones de electrólisis y de hidrólisis al ritmo deseado. Si esta operación se efectúa  
80 al aire libre en tiempo de viento, la delgada película líquida es barrida inmediatamente, en tiempo de sol se evapora en seguida y en tiempo de lluvia se lava rápidamente, y como de los 365 días del año sopla el viento, llueve o hay fuerte sol, por lo menos durante 300 días, se comprueba lo  
85 ilusorio de esta operación.

90 b) En los huecos y sobre los suelos, por el contrario, hay gran acumulación de ácido libre o de sales que favorecerá el descalaminado, pero, en cambio, se corre peligro de que se disuelvan parcialmente o de que se corroan fuertemente los palastros, por zonas, lo que es sumamente peligroso.



195

22 6 191

so sobre todo entre dos palastros remachados, soldados o atornillados.

95 c) la agregación de "humectantes" a las soluciones ácidas o salinas para favorecer la penetración de éstas entre la calamina y el palastro, tiene por efecto disminuir la tensión superficial de estas soluciones y, por consiguiente, favorecer la exposición, disminuir más el espesor de la película líquida y disminuir la velocidad de descalaminado.

100 d) la agregación de agentes espesadores (tales como gelatina u otras colas) a las soluciones ácidas o salinas, tiene como doble resultado, por una parte, permitir el aumento del espesor de la película (por tanto de la cantidad de ácido y por consiguiente de la velocidad y de la eficacia de descalaminado), y, por otra parte, aumentar la sobretensión del hidrógeno (por tanto, retardar la acción electrolítica de la pila calamina-hierro y, por consiguiente, la velocidad y la eficacia del descalaminado). No hay pues ventaja alguna en añadir a la solución ácida o salina un espesador a base de cualquier cola; por el contrario, es bastante difícil pintar sobre una superficie en la cual solamente se encuentran aplicadas parcelas de gelatina o de cola, consecuencia de su avidez de absorción del vapor de agua, que levanta las pinturas que se puedan aplicar.

115 La presente invención tiene por objeto un producto descalaminante despojado de los inconvenientes expuestos anteriormente y que, aplicado sobre cualquier objeto de acero o fundición, permite desembarazarle bastante rápidamente de su capa de calamina sin atacar "prácticamente" el metal de base.

120



22 6 1 9 1

125

La invención se refiere más especialmente a una pasta que tiene una viscosidad suficiente para poder ser aplicada con brocha o con pistola (con la ayuda de un recipiente bajo presión) sobre partes verticales o sobre un techo, con un espesor que alcanza entre 0,01 y varios milímetros sin escurrir, es decir, que queda con el mismo espesor mientras no es retirada, teniendo esta pasta una acción bastante fuerte para que el descalaminado se realice en un lapso de tiempo relativamente corto, y bastante mesurada para preservar los palastros contra cualquier ataque y corrosión irregular del tipo "cáncer", así como cualquier corrosión en los intersticios entre dos palastros remachados, soldados o atornillados.

130

135

El producto, según la invención, es una pasta que comprende como constituyentes esenciales uno o varios aniones oxidantes y una carga mineral pulverulenta inerte (inatacable especialmente por los ácidos) tal como los silicatos, y uno o varios aniones oxidantes.

140

145

La carga mineral según la invención estará constituida por un silicato insoluble o por la propia sílice, tales como la arcilla o el caolín (silicato de aluminio), el talco (silicato de magnesio), la bentonita o conchas trituradas (sílice y silicato de calcio). Debe molerse finamente y dejarse "mojar" por el agua, a fin de obtener una pasta untuosa y que se deja exponer a la manera de una pintura de aceite. Es así por lo que el cuarzo triturado o la sílice completamente deshidratados no convienen, puesto que la pasta tiene entonces tendencia a formas "grumos".

150

El papel de la carga mineral utilizada en la pasta conforme a la invención, no es tanto el de espesador de la so-



EHE 1966

226191

lución ácida, como el de un vaso poroso, es decir, del soporte de fenómenos osmóticos.

155 Se puede comparar en efecto el papel de los silicatos contenidos en la carga conforme a la invención, al de un vaso poroso en el cual se hace crecer una planta. El vaso poroso sirve de cambiador de humedad y de aire entre los racimos de la planta (y la tierra circundante) y la atmósfera ambiente gracias a la presión osmótica que se establece a través de este vaso.

160 En este orden de ideas, el inventor ha podido darse cuenta de que las cargas coloidales inflantes, capaces de formar con el agua un verdadero gel, tal como la bentonita, son preferibles a las otras como consecuencia de su facilidad particular de jugar el papel de vaso poroso, es decir, de absorber el agua procedente de la humedad atmosférica, o de un riego "inflando", según el término utilizado en química mineral, y la presente invención se refiere igualmente al empleo preferente de tales cargas.

165  
170  
175 Otra particularidad de estas cargas coloidales inflantes es la posibilidad de llegar a una misma viscosidad de la pasta con proporciones diferentes de líquido-sólido, según el pH del medio en el curso del cual se ha formado el primer gel. Así, por ejemplo, cuando se añade la bentonita a una solución de ácido sulfúrico para obtener una viscosidad dada, habrá necesidad de 35% de bentonita y de 65% de solución ácida; por el contrario, si se forma primeramente un gel de bentonita con agua y se añade seguidamente ácido sulfúrico, para obtener la misma viscosidad de la pasta y la misma proporción final de ácido sulfúrico con relación al agua, habrá



226191

180 necesidad de 25% de bentonita y de 75 % de solución ácida  
(agua y ácido); se podrá, por consiguiente, según el modo pre-  
paratorio de la pasta, llegar a la misma viscosidad con una  
cantidad menor de cargas y una cantidad aumentada de ácido  
185 diluido ionizante, y por tanto descalaminante, y hace variar  
a voluntad la viscosidad de la pasta por pequeñas agrega-  
ciones de ácido, de agua o de soluciones diversas, sabiendo  
que la agregación de ácidos de pH bajo facilita la fluidifi-  
cación del gel, mientras que el agua o las soluciones de  
pH más alto, facilitan el espesamiento de la pasta.

190 Las proporciones de los constituyentes de la pasta según  
la invención, pueden variar en gran medida. Una primera con-  
dición es obtener una viscosidad tal que se pueda aplicar la  
pasta sobre un techo o sobre un tablero vertical sin escu-  
rrir, en una capa del orden de 1 m/m de espesor, pero las  
195 proporciones de constituyentes activos no son críticas, y  
no tienen acción más que sobre la velocidad de acción de di-  
cha pasta.

En cuanto a los aniones oxidantes presentes en la pasta  
conforme a la invención, parece que los fenómenos que se pro-  
ducen y ocasionan el descalaminado, son algo diferentes cuan-  
do el o los aniones oxidantes tienen una presión parcial de  
200 oxígeno superior o inferior a la atmósfera, y aunque la in-  
vención no pueda encontrarse limitada en nada por las hipó-  
tesis emitidas para la explicación de los fenómenos, la des-  
205 cripción siguiente examinará sucesivamente los casos de em-  
pleo de aniones oxidantes de las dos clases anteriormente se-  
ñaladas.

En el caso de empleo de aniones oxidantes que tienen una  
presión parcial de oxígeno superior a una atmósfera, la ex-



226191

210 plicación del fenómeno es verosímilmente que aparte de la  
 pila electrolítica hierro-solución ionizada-calamina, se  
 forma una pila entre el metal y el oxígeno del oxidante,  
 teniendo por electrólito en solución sólida la propia cala-  
 mina  $Fe^{3}O^{4}$  y disponiendo esta pila de una fuerza electro-  
 215 motriz tanto mayor y una acción tanto más rápida, cuanto ma-  
 yor es la presión de oxígeno del oxidante. La existencia  
 de esta pila y el valor de su fuerza electromotriz provoca-  
 rían la emigración de iones  $Fe^{++}$  a través de la capa de ca-  
 lamina con formación de herrumbre en la superficie, mientras  
 220 que la calamina se disociaría en  $Fe$  que va hacia el ánodo y  
 $Fe^{2}O^{3}$  que va hacia el cátodo. En la continuación de esta  
 descripción, esta pila se denominará "pila electrónica" por  
 oposición a la simple pila electrolítica obtenida cuando la  
 presión de oxígeno del oxidante es inferior a 1 atmósfera.  
 225 Se especifica nuevamente, sin embargo, que la invención no  
 depende de la explicación teórica propuesta para explicar la  
 acción de la pasta descalaminante, objeto de esta patente.

La condición de presión de oxígeno  $pO_2$  expresada más arri-  
 ba, puede también expresarse diciendo que estos aniones oxi-  
 230 dantes tienen un  $rH$  superior a 41 o un  $rO$  inferior a 0 en  
 virtud de las relaciones:

$$rO = \log pO_2$$

$$rO = 82 - 2 rH$$

A título de ejemplo de tales oxidantes, se pueden citar:  
 235  $MnO_4^-$  en los límites de pH comprendidos entre - 1 y 11.  
 $ClO^-$  en todos los pH.  
 $IO_4^-$  en los pH comprendidos entre - 1 y 1.5.  
 $Cr_2O_7^{--}$  en los pH comprendidos entre -1 y 1.  
 etc. etc.



226191

240 El pH de la pasta será cualquiera desde el momento que su rH o rO satisfaga a la condición descrita anteriormente. Podrá situarse claramente entre 0 y 10.

245 Algunos oxidantes, como los hipocloritos o los periodatos, proporcionan por reducción sales buenas conductoras que permiten a la pasta continuar su acción, pero algunos otros, como el  $MnO_4K$ , proporcionan productos insolubles que producen la pasividad de este hierro e interrumpen la acción de la pasta.

250 En este caso, la invención prevé la adición a la pasta de una sal o de un ácido soluble en el agua, buen conductor, que evita esta producción de pasividad y que tiene, además, la ventaja de favorecer la formación de pilas electrolíticas del tipo descrito más adelante, en el caso en que la lamina presenta cierta porosidad.

255 Estas sales o ácidos presentarán preferentemente los caracteres siguientes:

- a) actividad de los iones superiores a 0.01.
- b) reactividad sobre el hierro (potencial de electrodo del hierro en su solución acuosa inferior a 0).
- 260 c) rH comprendido entre 27 y 41.

Estos podrán ser sulfatos, acetatos, pirofosfatos metálicos, preferentemente alcalinos, por ejemplo  $SO_4 (NH_4)_2$ ,  $CH_3COO Na...$

265 Por lo que se refiere a los ácidos, éstos serán preferentemente ácidos débiles tales como  $CH_3CO_2H$ ,  $NO_2H$ , o bien, si se trata de ácidos fuertes ( $SO_4H_2$ ), se emplearán en muy débiles concentraciones para evitar la auto-destrucción de la pasta (concentración en la pasta, en peso, inferior a 1%).

En efecto, todas estas soluciones, estas pastas, son



226191

270 metaestables, por el hecho de la presión parcial de oxígeno del oxidante; ahora bien, el rH del oxidante crece con la acidez de la pasta; a título de ejemplo, se dan a continuación los valores de rH del permanganato  $MnO_4K$ , en diferentes pH.

275

PH	presión de oxígeno	rH
0	$10^{18}$	50
3	$10^{13}$	47.5
6	$10^8$	45
9	$10^3$	42.5

280 La primera solución se destruye prácticamente al cabo de uno o dos días; la tercera tiene la longevidad de más de tres meses. Además, es preferible evitar la introducción prolongada de iones ácidos fuertes.

285 Sin embargo, esta condición, que tiende a descartar el empleo de ácidos fuertes en la pasta, no es aceptable más que por razones de transporte y de almacenaje; no cuenta por lo que se refiere a la actividad propia de la pasta. En consecuencia, la disposición que consiste en prever la introducción en la pasta, en el momento de su empleo, de ácido fuerte u otro electrólito que responda a las características descritas más arriba, entra en el ámbito de la invención. Esta disposición descarta en efecto el peligro de auto-destrucción, puesto que la pasta es empleada tan pronto como se efectúa la introducción.

290

295 Como se indica más arriba, las proporciones de los constituyentes pueden variar en gran medida, Según su concentración en oxidante, la pasta es más o menos activa, pero su



22 6 1 9 1

acción permanece inalterable y, como consecuencia, las proporciones no tienen nada de crítico.

300

Asimismo, según la proporción de la pasta, ésta es más o menos fluida, y más o menos adaptada a uno u otro descalaminado. Siendo por sí mismas muy variadas las condiciones de empleo y siendo muy diferentes en constitución y en espesor las capas de calaminas, la indicación de proporciones no tiene una significación muy importante.

305

Se puede no obstante indicar que la proporción de agua o de solución acuosa en la pasta estará regulada en función de la viscosidad buscada, la cual depende de las herramientas empleadas para la aplicación. Esto es asunto del práctico en la materia; según la herramienta empleada, pistola, brocha, cuchilla, será necesario adoptar una determinada viscosidad, de la cual se deducirá la proporción necesaria del líquido. Además, el usuario podrá siempre aumentar la fluidez en el momento del empleo por simple adición de agua.

310

315

En cuanto a la proporción de oxidante, podrá variar entre 1% y 20% con relación al peso total de pasta, según el oxidante adoptado y la actividad de pasta buscada. Del mismo modo, el electrólito podrá emplearse en proporción de 1% a 30%, según su conductibilidad y su eventual actividad propia en pila electrolítica. Pero se determina que estas proporciones no son críticas.

320

325

En el caso en que la presión parcial de oxígeno de los aniones oxidantes es inferior a 1 atmósfera (rH inferior a 41), la sola presencia de aniones oxidantes no basta siempre, y la invención prevé entonces la adición de ácidos minerales no reductores de pH inferior a 2.5 y especialmente de ácido sulfúrico. A lo que parece, en este caso, el mecanismo de la reacción es el siguiente:



22 6 1 9 1

330

En el curso de la penetración del ácido (especialmente del ácido sulfúrico) a través de la calamina, éste reacciona por una parte con la capa de  $FeO$  comprendida entre el metal y la calamina con formación de sulfato ferroso  $FeSO_4 \times H_2O$ , y por otra parte, con el hierro mismo con formación de hidrógeno y de sulfato ferroso igualmente. Gracias, primeramente, a esta formación de sulfato ferroso y después a su oxidación en sulfato férrico y herrumbre por la acción del oxidante, se disminuye la adherencia de la calamina sobre el metal y se hace posible el descalaminado.

335

340

En efecto, si por oxidación rápida del hierro o de las sales ferrosas, tal como en presencia de un oxidante energético, se obtiene la variedad  $Fe_2O_3 \times H_2O \alpha$  o "Goetita", se obtiene, por el contrario, una oxidación moderada (tal como por simple acción del aire y de soluciones ácidas o salinas),

345

la variedad  $Fe_2O_3 \times H_2O \beta$  o lepidocrita que, reaccionando con  $FeO$  o el sulfato ferroso, forma el óxido ferroso-férrico  $Fe_3O_4 \times H_2O$  ó calamina hidratada. Contrariamente a la variedad de herrumbre roja o goetita  $Fe_2O_3 \times H_2O \alpha$  que ocupa un volumen 13 veces mayor que el metal a partir del cual está formada,

350

la variedad de herrumbre negra u óxido ferroso-férrico  $Fe_3O_4 \times H_2O$  ocupa un volumen apenas igual o triple del del metal. La fuerza de expansión y por tanto la facilidad de levantamiento de la calamina está, por consiguiente, bastante aumentada si se llega a la formación de la goetita en lugar del óxido ferroso-férrico, y la presencia de iones oxidantes de la pasta, que provoca la oxidación rápida del sulfato ferroso y la destrucción del hidrógeno, permite llegar a este final.

355

El ácido utilizado será un ácido mineral cualquiera de



226191

360

pH inferior a 2.5, con exclusión de un ácido capaz de reducir el anión oxidante presente en la pasta (tales como HCl, HBr,  $H^2SO^3$ ,  $H^3PO^2$ ,  $H^3PO^3$ , etc.)... Prácticamente, el ácido que parece ofrecer el mayor interés, por lo menos sobre el plano económico, es el ácido sulfúrico, con una concentración que varía de 5 a 50% con relación al agua contenida en la pasta.

365

El anión oxidante podrá ser cualquiera, a condición de que sea reducido por el hidrógeno que nace a la temperatura ordinaria y que pueda oxidar el sulfato ferroso formado por acción de  $H^2SO^4$  sobre el hierro y eventualmente la capa de FeO, tales como por ejemplo los aniones  $CrO^{4--}$ ,  $CrO^7$ ,  $MnO^3$ ,  $NO^3-$ ,  $NO^2-$ ,  $ClO^3-$ ,  $ClO^4-$ , etc... Se elegirán, preferentemente, aniones susceptibles de cambiar de color cuando pasan del estado oxidado al estado reducido, tales como el anión  $Cr^{2O^7--}$  que es amarillo naranja y que, por reducción, se transforma en catión  $Cr^{+++}$  azul verde, o el anión  $MnO^3-$  que es castaño oscuro y que, por reducción, se transforma en catión  $Mn^{++}$  rosa pálido.

370

375

380

385

Siendo la pasta blanca o incolora en ausencia de estos aniones oxidantes, se colorea fuertemente en presencia de ellos, bien en amarillo anaranjado en el caso de la presencia de iones  $Cr^{2O^7--}$ , bien en castaño oscuro en el caso de la presencia de iones  $MnO^3-$ , y cuando se aplica sobre el metal calaminado presenta las mismas coloraciones. A medida que el ácido llega a penetrar a través de las porosidades de la calamina, ataca al óxido ferroso y al hierro que está debajo, que transforma en  $FeSO^4$  y hace desprender el hidrógeno. Estos dos productos actúan como reductores del anión oxidante, que reducen al estado de catión reducido, con cla-



226191

390

395

400

405

410

415

ro cambio de color de la pasta en este lugar. Se ven en efecto, por ejemplo, en el caso de una pasta que contiene el ion  $\text{Cr}^{2+}$  -- y que es amarillo-anaranjada- aparecer (más o menos rápidamente según la porosidad y el espesor de la calamina) puntos o zonas verdes-azules, que se agrandan paulatinamente hasta recubrir el conjunto de la superficie sobre la cual ha sido aplicada la pasta. Los puntos iniciales, que cambian de color, indican los poros de la calamina y los lugares donde el ácido comienza a penetrar. Si el cambio de color de toda la superficie no quiere todavía indicar que el ácido ha penetrado por todas partes (porque el cambio de coloración puede también ser producido por difusión del ion hidrógeno a través de la pasta y reducción local de anión oxidante), indica sin embargo que el ácido ha penetrado a través de los poros muy numerosos de la calamina y que continúa realizando su acción de disolución sobre  $\text{FeO}$  y  $\text{Fe}$  bajo la calamina entre dos o varios poros. Es por tanto preferible esperar algunos días después del cambio de color de toda la superficie, antes de proceder a la retirada de la pasta por lavado y a la exposición del palastro así lavado a los agentes atmosféricos a fin de formar la herrumbre.

Se ha comprobado además que si se puede descalaminar bastante bien con la ayuda de una pasta constituida como se describe más arriba, se obtienen mejores resultados todavía, es decir, una velocidad de descalaminado mayor, si se añaden a la pasta cationes alcalinos, tales como  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ : se llega a ello fácilmente eligiendo por ejemplo  $\text{Na}^2\text{Cr}^{2+}\text{O}_7$  ó  $\text{K}^2\text{MnO}_3$  para el cuerpo que contiene el anión oxidante. Es de notar que esta adición de cationes alcalinos es válida in-

226191



cluso en ausencia de aniones oxidantes.

420

Las proporciones preferidas son del orden de 0.5 a 5% en peso, con relación a la pasta, pero se puede, sin inconveniente, alejarse de estos límites.

425

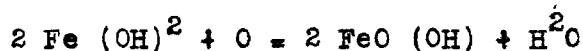
Esto se debe probablemente al mecanismo de formación de la herrumbre por efecto del triturado entre el metal y la calamina. El anión  $SO_4^{--}$  va hacia el ánodo hierro y forma  $FeSO_4$ ; el catión  $K^+$ , hacia el cátodo calamina y forma  $KOH + H$ . La potasa así formada reacciona sobre el sulfato ferroso según la reacción:



430

el hidróxido ferroso así formado es más fácilmente transformado en herrumbre por el oxígeno del aire o del oxidante contenido en la pasta (que el sulfato ferroso que necesita, para su transformación en herrumbre, y el oxígeno y el agua) según la reacción:

435



440

En el caso de metales fuertemente calaminados, la invención prevé, para los dos géneros de oxidantes, dejar la pasta citada durante una semana por lo menos, lavar y dejar actuar los agentes atmosféricos durante algún tiempo, hasta el recubrimiento completo de la pieza por la herrumbre, para eliminar después dicha herrumbre por cualquier medio apropiado.

445

Estos procedimientos se describirán y explicarán más ampliamente con los ejemplos dados a continuación con miras a ilustrar la invención.

Ejemplo 1.-

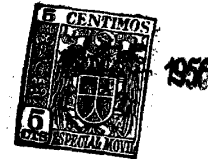
Se prepara primeramente una solución que contiene:

600 grs. de agua

30 "  $KMnO_4$

70 "  $(NH)_2SO_4$

450



22 6 191

que se vierte en un recipiente en el que se añaden lentamente, a fin de formar un gel uniforme:

300 grs. de bentonita.

455

El pH de esta pasta es de 7 aproximadamente, el rH es 46 y su color es rojo.

Se aplica el gel así formado sobre la superficie que se ha de descalaminar, bien con la ayuda de una pistola, bien con la ayuda de una brocha.

460

Al cabo de algún tiempo, se ve el cambio de color de la pasta que se vuelve marrón, lo que es un signo de que el  $\text{KMnO}_4$  ha abandonado una parte de su oxígeno por el funcionamiento de las pilas electrónicas y electrolíticas, y se transforma en  $\text{MnO}_2$ .

465

Se deja actuar la pasta durante 10 a 15 días aproximadamente, al cabo de cuyo tiempo todo el  $\text{KMnO}_4$  ha reaccionado y la pasta resulta inútil.

Se la retira entonces por lavado y se limpia eventualmente con la brocha metálica para eliminar los vestigios de calamina desprendida.

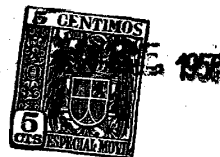
470

En el caso de calamina espesa y uniforme, el procedimiento según la invención será aplicado como sigue:

475

Se aplica la pasta sobre la superficie calaminada y se la deja actuar durante algunos días. El mínimo de permanencia de la pasta sobre el palastro debe ser de 48 horas, pero se la puede dejar varios meses sin que produzca efecto alguno acelerador o retardador del descalaminado. Así, cuando la pasta se aplica sobre los palastros marinos durante el almacenaje en el arsenal de los palastros, se dejará allí hasta que se saquen los palastros con miras a su mecanización. Cuando la pasta se aplica sobre la carena de un bar-

480



226191

485

co ya montado por ejemplo, se dejará allí de 5 a 6 días. Al cabo de 8 días, se seca. Es necesario entonces retirarla por lavado con agua, pues impide el desprendimiento de la calamina disgregada por la herrumbre que debe formarse sobre la superficie metálica.

490

En efecto, si la pasta desecada se encuentra sobre la calamina, impide bastante el paso de la humedad y del oxígeno atmosférico para terminar la transformación de las sales ferroso-férricas formadas en sales férricas que, por hidrólisis, provocan la herrumbre. Después del lavado de la pasta, se vuelve a encontrar por consiguiente sobre el palastro la calamina visiblemente intacta, es decir, negra sin vestigio de herrumbre. En realidad, no es ya tan adherente y tan compacta como era inicialmente; se comprueba ello fácilmente raspando con una cuchilla de pintor o una lámina cualquiera, llegándose entonces más o menos fácilmente a desprender pequeñas placas de calamina, lo que es imposible de realizar sobre la calamina intacta, es decir, no tratada por la pasta.

495

500

La calamina está, por consiguiente, agrietada y su adherencia sobre el metal ha disminuído grandemente; sin embargo, las sales ferroso-férricas formadas por la acción del oxidante y del ionizante sobre el hierro y el óxido ferroso no ocupan un volumen suficiente para poder ejercer una presión bastante sobre la calamina a fin de desprenderla enteramente.

505

510

Cuando la pasta es retirada por lavado con agua, el oxígeno del aire no encuentra ya detención a su paso a través de las porosidades de la calamina hasta las sales ferroso-férricas, que oxida en sales férricas, las que a su vez, ba-



22 6 1 9 1

jo la acción de la humedad, se hidrolizan en herrumbre  $Fe_2O_3$  x  $H_2O$ . La herrumbre, que ocupa un volumen mucho mayor que las sales ferrosas y el hierro a partir de los cuales se ha formado, desprende la calamina semi-adherente.

515

La duración de la exposición del palastro a los agentes atmosféricos después de haber retirado la pasta es de 1 a 3 semanas, generalmente 15 días, y en todo caso el período necesario hasta que toda la superficie esté recubierta de herrumbre pulverulenta, que se puede quitar por simple cepillado con la brocha metálica.

520

Preferentemente, después del cepillado, se aprovechará el ligero velo de herrumbre extendido sobre toda la superficie, que se fosfatará según los procedimientos conocidos, a fin de obtener una mejor adherencia de las pinturas.

525

Ejemplo 2.-

Se prepara primeramente una solución que contiene:

- 550 grs. de agua
- 40 " de permanganato de potasa
- 60 " de ácido acético
- 50 " de acetato de sodio

530

que se vierte en un recipiente y se añade lentamente, agitando, a fin de formar un gel uniforme:

- 250 grs. de bentonita
- 50 " de caolín

535

El pH de esta pasta contenido es de 4 aproximadamente, pH = 48 y su color es rojo también.

Esta pasta, como la anterior, actúa por formación de una pila electrónica y de una pila electrolítica. La pila electrónica reducirá  $KMnO_4$  a  $MnO_2$  como en el ejemplo 1. La pila electrolítica hará reducir, cuando los productos penetren

540



226191

a través de las porosidades de la calamina,  $KMnO_4$ , rojo, a acetato de manganeso blanco.

545

La aplicación se realiza como en el ejemplo 1, y el tiempo de acción varía también entre 15 días y un mes, comprendido en él el tiempo de exposición al aire para la oxidación.

Ejemplo 3.-

Se prepara una solución compuesta de:

550

500 grs. de agua  
80 " de hipoclorito de sodio  
80 " de bisulfato de amonio

que se vierte en un recipiente y que se añade lentamente, agitando, a fin de formar un gel uniforme, a:

555

250 grs. de bentonita  
100 " de sílice

El pH de esta solución es de 6 aproximadamente, su  $rH = 53$  y el color es amarillo paja.

560

La pila electrónica funciona así por pérdida del oxígeno de  $NaClO$  amarillo paja y su transformación en  $NaCl$  incoloro. La pasta del amarillo paja pasa por consiguiente al color blanco. El modo de aplicación y la acción de esta pasta son los mismos que se indican en los ejemplos 1 y 2.

Ejemplo 4.-

Se prepara primeramente una solución que contiene:

565

450 grs. de agua  
170 "  $H_2SO_4$  66% Bé  
30 "  $Na_2Cr_2O_7$

que se vierte en un recipiente donde se añade lentamente, agitándolo, a fin de formar un gel uniforme:

570

350 grs. de bentonita



226191

575 La preparación se efectúa a una temperatura de unos 40°C, que se obtiene fácilmente, sin calentamiento, por la simple adición del ácido sulfúrico al agua. Obtenido a esta temperatura, el gel es relativamente fluido, pero se espesa por enfriamiento. Es de color amarillo.

580 Se aplica el gel así formado sobre la superficie que se ha de descalaminar, bien con la ayuda de una pistola, bien con la ayuda de una brocha. Al cabo de algunos minutos, se ven aparecer puntos azul-verdes, que se agrandan y se multiplican paulatinamente, según la porosidad y el espesor de la calamina, hasta recubrir el conjunto de la superficie; este tiempo, variable, es de algunos minutos a algunos días y no puede concretarse, siendo función únicamente del palastro que se ha de descalaminar.

585 Si se toma el pH de la pasta inmediatamente después que toda la superficie ha sido coloreada en verde-azul, se comprueba que es todavía inferior a 2, es decir, que todo el ácido no ha reaccionado todavía por penetración a través de las porosidades de la calamina. Si se deja expuesto durante 3 a 4 días, el palastro recubierto de la pasta que se ha coloreado de verde (3 a 4 días después del cambio completo de coloración), y si se toma el pH de la pasta, se encuentra que ha subido a 4 aproximadamente, de una manera prácticamente uniforme, es decir, que todo el ácido ha reaccionado ya, y se puede entonces retirar por lavado sin peligro de que las aguas de lavado queden ácidas.

590 Después del lavado, se comprueba que la adherencia de la calamina sobre el metal ha disminuido grandemente y que se puede desprender raspando. Pero siendo larga y costosa esta operación, es preferible dejar exponer a la atmósfera

600



226191

el palastro así lavado durante 10 a 15 días. La herrumbre roja aparece ya al cabo de algunas horas y recubre el conjunto de la superficie. Cuando esta herrumbre es bastante abundante para poder ser cepillada simplemente con la brocha metálica (o ser desprendida con la cuchilla de pintor por placas enteras), se procede a esta operación y se puede pintar inmediatamente después, o después de una previa fosfatación.

605

Ejemplo 5.-

610

Se prepara primeramente un gel muy espeso a partir de:

350 grs. de agua

35 " de bentonita

Se le fluidifica seguidamente, añadiendo una solución compuesta de:

615

190 grs. de agua

160 " de ácido sulfúrico 66° Baumé

20 " de permanganato de potasa.

Se vuelve a espesar la suspensión así formada, volviéndola a transformar en gel por adición de:

620

200 grs. de bentonita

45 " de caolín

El gel así formado es de color violeta oscuro y se aplica sobre la superficie calaminada.

625

El cambio de color de la pasta se manifiesta por una variación del violeta oscuro al rosa o castaño muy claro, cuando el ácido consigue infiltrarse a través de las porosidades de la calamina hasta el metal y provoca el desprendimiento de hidrógeno y la formación de sulfato ferroso, ambos oxidados por el permanganato de potasa.

630

El modo de aplicación, la duración de acción y la oxida-



226191

ción se efectúan exactamente como en los ejemplos anteriores.

Queda bien entendido que los ejemplos anteriores no se dan más que a título indicativo y no limitativo, pudiendo variar notablemente la naturaleza de los constituyentes y sus concentraciones en los límites indicados en la descripción de la patente

635

N O T A

En resumen: La Patente de Introducción que se solicita, recaerá sobre las reivindicaciones siguientes:

640

1).- Procedimiento de descalaminado de estructuras metálicas por vía química, caracterizado porque se impregna el metal que se ha de descalaminar con una pasta a base de carga mineral inerte y de un anión oxidante por lo menos y porque se deja actuar la pasta hasta la total reducción de los aniones oxidantes que se manifiesta generalmente por un cambio de color.

645

2).- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque se impregna el metal con una pasta a base de carga mineral inerte y de un anión oxidante por lo menos, porque se deja actuar la pasta hasta la completa reducción de los aniones oxidantes, porque se elimina la pasta por lavado, y porque se somete el metal a la acción de los agentes atmosféricos hasta recubrimiento de herrumbre para eliminar seguidamente los restos de calamina por cepillado.

650

3).- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende esencialmente el empleo de una carga mineral pulverulenta inerte y una solución acuosa de un anión oxidante por lo menos.

655

4).- Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque por lo menos un anión oxidante es un anión

660

226191



que cambia de color al pasar al estado reducido.

5).- Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende además el uso de cationes alcalinos en asociación o no con dichos aniones oxidantes.

665

6).- Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la carga es una carga de silicatos.

7).- Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la carga comprende bentonita.

670

8).- Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la carga comprende sílice no completamente deshidratada.

9).- Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el anión oxidante está en proporción comprendida entre 95% y 10% en peso con relación al peso total de la pasta.

675

10).- Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los aniones oxidantes tienen un pH superior a 41.

11).- Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende además uno o varios electrolitos buenos conductores, con exclusión de los ácidos fuertes.

680

12).- Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se introduce el ácido fuerte en el momento del empleo del producto utilizado.

685

13).- Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los aniones oxidantes tienen un pH inferior a 41, comprendiendo además un ácido no reductor de pH inferior a 2.5.

690

14).- Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se deja actuar la pasta hasta pH 4.



226191

15).- Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el ácido está en proporción ponderal comprendida entre 5% y 50% con relación al agua contenida en la pasta.

695

16).- Procedimiento, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el ácido es ácido sulfúrico.

17).- Se reivindica, por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Introducción que se solicita: "PROCEDIMIENTO DE DESCALAMINADO DE ESTRUCTURAS METALICAS POR VIA QUIMICA".

700

Todo conforme queda descrito en la presente memoria, que consta de veinticinco páginas escritas a máquina.

Madrid, 19 enero 1956.

ALFONSO UNGRIA