

268441



PATENTE DE INVENCION

V/Dossier nº 149.

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la fosfatación del hierro y del acero".

Solicitante:

SOCIETE CONTINENTALE PARKER, entidad francesa
residente en 40 & 42, Rue Chance Milly, CLICHY
(Seine) Francia.

Para la formación de recubrimientos de fosfato de cinc sobre el hierro y el acero, se utilizan dos tipos de soluciones:

- (a) soluciones ácidas de fosfato de cinc
5. sin agente oxidante de temperatura de empleo 95-100°C,



268441

(b) soluciones ácidas de fosfato de cinc con agente oxidante que se utiliza a temperaturas comprendidas entre la temperatura ambiente y 100°C.

5. En los baños del tipo indicado en (a), el hierro II disuelto se acumula en el curso de la operación en razón al ataque que se efectúa durante la formación del recubrimiento. Este hierro II reemplaza en proporciones crecientes el cinc contenido en el baño, y por encima de una concentración determinada, hace los baños inutilizables, de modo que las soluciones deben reemplazarse de vez en cuando. A temperaturas inferiores a 90°C, ni las soluciones frescas ni las soluciones ya utilizadas dan recubrimientos completamente satisfactorios. Además las duraciones de tratamiento necesarias, que son largas:
10. de treinta a sesenta minutos, y las cantidades elevadas de productos depositados: de 30 a 50 g/m² excluyen toda posibilidad de funcionamiento en continuo o de utilización para muchos tratamientos ulteriores como por ejemplo, la pintura y ciertos tipos de formación en frío.
15. En las soluciones mencionadas anteriormente en (b) debido a la presencia de un agente oxidante, se obtienen unos recubrimientos de fosfato satisfactorios a temperaturas de baño bajas y para duraciones de tratamiento de algunos segundos a algunos minutos. Se ha operado con los baños de este tipo de tal modo que el agente oxidante transforme el hierro II pasado en solución en hierro III, el cual reacciona con el fosfato de la solución, con formación de fosfato de hierro III poco soluble. Las soluciones se limpian de hierro. Sin embargo, la formación de lodos que acompaña a la precipitación del hierro ha
- 20.
- 25.
- 30.

268441



demostrado frecuentemente ser perjudicial en la práctica. Los baños deben limpiarse de dichos lodos de vez en cuando. Por último, la precipitación de fosfato de hierro da lugar a la pérdida de fosfato costoso.

5. Se ha intentado entonces añadir a las soluciones de fosfatación exclusivamente agentes oxidantes tales y en condiciones operaciones tales que se obtienen, sobre hierro y sobre acero, recubrimientos utilizables en duraciones muy cortas como en los procedimientos conocidos, pero esto de modo que el hierro puesto en solución no sea oxidado en la fase trivalente o lo sea tan solo en cantidad muy reducida. Esta manera de operar, se designará a continuación: operación llevada a cabo "por el lado del hierro". Se obtienen tales resultados operando en particular con soluciones de fosfato de cinc en equilibrio, conteniendo nitrato a temperaturas de 70°C como máximo, cuando se opera por inmersión, de 60°C máximo cuando se opera por pulverización. Cuando se exceda estas temperaturas, el nitrato tiene una acción oxidante más fuerte sobre el hierro bivalente, en particular en asociación con el oxígeno del aire y la producción de lodos es mayor.
- 10.
- 15.
- 20.

25. Durante la fosfatación, estas soluciones de fosfatación que contienen agentes oxidantes y que operan por "el lado del hierro" se enriquecen poco a poco de hierro y la duración de la fosfatación aumenta.

30. Se ha descubierto ahora, que, a pesar del enriquecimiento de la solución en hierro, se puede operar prácticamente sin aumento de la duración de formación del revestimiento, cuando se efectúa antes de la fosfatación



21
258441

- un tratamiento previo con ayuda de una solución que contenga uno o varios fosfatos alcalinos condensados y titanio, en forma de ortofosfato de titanio preparado por ataque. En efecto, la duración necesaria para la formación del recubrimiento de fosfato se encuentra hasta notablemente reducida. Además, se obtienen también recubrimientos satisfactorios, sin aumento notable de la duración de fosfatación, con ayuda de soluciones de fosfatación que en ausencia del tratamiento previo, no serían apropiadas para la formación de recubrimientos en razón a su contenido elevado en hierro.
- 5.
- 10.

- El tratamiento previo con ayuda de soluciones que contengan un compuesto de titanio y fosfatos pobres en agua, antes de fosfatación, ya es conocido, (por ejemplo, por la patente alemana nº 1.069.984 depositada en 15 de junio de 1955, pero no se podía esperar que la utilización de soluciones de pre-tratamiento que contengan titanio y fosfatos más pobres en agua que los ortofosfatos, dieran lugar en la fosfatación "del lado del hierro" no tan solo a una aceleración de la formación de la capa, sino también a un aumento de la duración de actividad de los baños de fosfatación. No se obtiene este efecto con ayuda de soluciones preparadas únicamente con ayuda de fosfato disódico evaporado en seco con un compuesto de titanio, como se ha descrito en la patente alemana nº 871.098 depositada el 26 de febrero de 1945.
- 15.
- 20.
- 25.

- Para obtener este efecto favorable sobre la velocidad de formación del revestimiento y la duración de actividad de baños de fosfato de cinc, que contengan agentes oxidantes y que trabajen por debajo de 70°C
- 30.



- "del lado del hierro", con ayuda del baño previo, es necesario poner las piezas metálicas en contacto, antes de fosfatación, con soluciones acuosas que contengan ortofosfato de titanio que actúe como activador, en concentración de 0,1 a 100 mg/l de Ti, así como uno o varios fosfatos condensados, de preferencia en concentraciones de 0,1 a 10 g/l, expresados en sal de sodio correspondiente, teniendo la solución un pH de 5 a 13, de preferencia de 6 a 12.
- 5.
10. La concentración en fosfato de titanio se elige de preferencia entre 0,5 y 20 mg/l, expresada en Ti. El fosfato de titanio puede prepararse por ejemplo, como se describe a continuación: se añade a una solución acuosa caliente a 75 % de NaOH, y bajo agitación, sulfato de titanio finamente triturado, en razón aproximadamente de 1 parte en peso de sulfato de titanio por 10 partes en peso de NaOH. La solución se neutraliza después con ácido fosfórico a 75 % hasta la proximidad de la fase fosfato disódico. Entonces se puede secar la papilla
15. cristalina con calor o solidificarla, añadiéndola un producto capaz de combinarse con el agua, como el carbonato de sosa anhidro. Para la preparación del fosfato de titanio de acción activante, se pueden utilizar también otros procedimientos de ataque. El titanio que no es atacado en
20. estado de ortofosfato es inactivo.
25. Como fosfatos condensados, se utilizarán especialmente los piro-, tripoli-y/o hexametafosfatos alcalino. Se regulará eventualmente su pH en el campo de la actividad con ayuda de ácido o de lejía alcalina.
30. Tratamientos previos efectuados a pH situados fuera de este



258441

dominio no tienen efecto alguno.

Las soluciones de tratamiento previo pueden utilizarse, por ejemplo, por inmersión o por pulverización a temperaturas que estén comprendidas entre la temperatura ambiente y temperaturas que no excedan de preferencia los

5. 70°C. Estas duraciones de tratamiento de algunos segundos son ya suficientes. Las piezas de hierro o de acero pueden tratarse por la solución que contenga titanio directamente antes de la fosfatación. Pero también se pueden intercalar
10. operaciones de aclarado con agua entre los dos tratamientos. Los ejemplos siguientes ilustran la invención sin limitarla.

EJEMPLO 1.

15. Se desengrasan chapas de acero de calidad para embutido profundo en un aparato de limpieza alcalino por inmersión y se fosfata después de dos cuidadosos aclarados con agua fría. Se tratan otras chapas añadiendo en el último baño de aclarado con agua,:

1 g/l de sal activante que contenga:

90 % de $P_2O_7Na_4$,

20. 0,1 % de Ti en estado de fosfato de titanio de ataque
Complemento; PO_4HNa_2 .

La fosfatación se efectúa en un baño que tenga la composición siguiente

25. 3,8 g/l Zn
1,7 g/l Fe II
0,85 g/l Na
5,2 g/l P_2O_5
10,5 g/l NO_3
6,25 mg/l Ni

30. Acidez : 20 puntos.



268441

Las chapas se sumergen en este baño a 55-60°C hasta que se formen unos recubrimientos satisfactorios. Se observan entonces las duraciones de inmersión siguientes:

- 5. Sin aclarado previo con titanio : 7 minutos
- Con aclarado con titanio : 3 minutos.

EJEMPLO 2.

Se hacen experimentar a unas chapas de acero unos tratamientos previos idénticos a los del ejemplo 1 y se tratan las chapas que han pasado por el baño de titanio y las chapas que han sido simplemente aclaradas con agua en dos baños de fosfatación separados de la composición indicada anteriormente, por inmersión a 55-60°C hasta que se formen unos revestimientos satisfactorios:

- 15. Baño de partida : 5,5 g/l Zn
- 1,1 g/l Na
- 5,2 g/l P₂O₅
- 10,5 g/l NO₃
- 6,25 mg/l Ni

Acidez : 20 puntos.

20. Los baños se completan con objeto de mantener el número de puntos de acidez constante, mediante una solución que contenga

- 25. 125,1 g/l Zn
- 149,5 g/l P₂O₅
- 155,6 g/l NO₃
- 1,0 g/l Ni

Durante el tratamiento de las chapas, los dos baños de fosfatación se enriquecen en hierro bivalente. Quedan prácticamente exentos de lodo.

30. Mientras que el tratamiento previo con titanio



268441

permite tratar en baño de fosfatación más de 8 m² de superficie de metal por litro de baño con duraciones de inmersión iguales constantemente a tres minutos, el baño de fosfatación sin tratamiento previo con titanio no permite obtener capas satisfactorias más que sobre 3 m² de superficie metálica por litro de baño y la duración de la fosfatación aumenta con la cantidad de metal tratado.

5. Se sobrentiende que la invención no se limita a los modos de ejecución que quedan descritos, que solo han sido dados a título de ejemplo.

N O T A

10. Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente alemana de fecha 2 de diciembre de 1960, nº M 47.287 VI/48 d, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita patente de Invención por 20 años en España: "Procedimiento para la fosfatación del hierro y del acero"; caracterizándose por lo siguiente:

15. 1.- Procedimiento para la fosfatación del hierro y del acero en baños de fosfatación a base de fosfato de cinc y que contienen agentes oxidantes, en el que se ponen en contacto las piezas metálicas, antes de la fosfatación, con soluciones acuosas que contienen

20. un compuesto del titanio y uno o varios fosfatos alcalinos

25.

30.



268441

- condensados, caracterizándose porque se efectúa el tratamiento con ayuda de soluciones que contengan de 0,1 a 100 mg/l, de preferencia 0,5 a 20 mg/l, de titanio en forma de ortofosfato de titanio de acción activante, y
5. fosfato condensado, de preferencia en concentraciones de 0,1 a 10 g/l expresadas en forma de la sal o sales de sodio correspondientes, y cuyo pH está comprendido entre 5 y 13, de preferencia entre 6 y 12, efectuándose la fosfatación a una temperatura inferior a 70°C, de tal modo que la mayor parte del hierro disuelto en estado
10. de hierro bivalente queda en la solución o pasa a la capa de fosfato,

- 2.- Procedimiento para la fosfatación del hierro y del acero; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria que consta de nueve hojas escritas a máquina por una sola cara.
- 15.

Madrid,

JUN 1951

SOCIETE CONTINENTALE PARKER,

J. GOMEZ ACELO Y MODEI