



PATENTE DE INVENCION

Dossier Nº 387/64.

302365
302 365

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la formación de revestimientos
de fosfato de manganeso sobre hierro y acero".

Solicitante:

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

El presente invento se refiere a un
procedimiento para la formación de revestimientos
finos de fosfato de manganeso de grano fino y de
una buena adherencia sobre el hierro y el acero.

5.

A causa de su alta resistencia mecá-



- nica, los revestimientos de fosfato de manganeso han dado buenos resultados en diferentes aplicaciones, por ejemplo, para la disminución de las fricciones entre superficies metálicas que se deslizan una sobre otra, o para facilitar la deformación en frío de los metales. Con las soluciones habituales de fosfato de manganeso, se obtienen capas relativamente espesas, de cristales gruesos, Pero por regla general estos revestimientos
5. espesos de granulación gruesa son perjudiciales, por ejemplo, en el caso de piezas mecánicas finas que en las que sus dimensiones cambian por el revestimiento. Es por este motivo por el que se desea formar revestimientos de fosfato de manganeso
10. más delgados y cuyos cristales serían más finos.
- Ya se han hecho varias proposiciones para conseguir este objeto. Se sabe, por ejemplo, que mediante la adición de fosfatos condensados a soluciones de fosfato de metal pesado, se puede
20. obtener un refinado de la capa de fosfato. Los baños de fosfato de manganeso, se ponen a temperaturas elevadas. Ahora bien, como a estas temperaturas los fosfatos condensados se hidrolizan en una medida importante, la regulación del baño en tales casos es difícil.
25. También se sabe desde hace mucho tiempo que a partir de baños de fosfato de manganeso que contengan agentes de oxidación, se pueden obtener revestimientos más delgados que a partir de baños
30. desprovistos de agentes de oxidación.

302305



-3-

- También se ha descrito en el DAS alemán 1.109.484 que con soluciones de fosfato de manganeso que contenga nitrato, para las cuales la cantidad de nitrato (en forma de NO_3) excede la cantidad de fosfato (en forma de PO_4)
5. se debe llegar a revestimientos de fosfato extraordinariamente densos, de fina granulación, con espesores de 5 micrones y hasta menos. Para estas soluciones la relación $\text{NO}_3 : \text{PO}_4$ debe ser,
10. si ello es posible de alrededor de $(1.5 - 4.5) : 1$. No se dá indicación alguna en lo que respecta a la relación P_2O_5 libre a P_2O_5 total en las soluciones a utilizar. Las soluciones tomadas a título de ejemplo muestran una relación de 0,28. Se ha comprobado que en numerosos casos, la acción a obtener por
15. estos procedimientos conocidos desde el punto de vista de una disminución deseada del peso de capa, no es sin embargo, suficiente.
- Además ya se conoce según la patente
20. alemana 754.179, obtener sobre superficies de hierro, revestimientos de fosfato de cinc o de manganeso con soluciones de fosfato de cinc o de manganeso que contengan por lo menos 1% de nitrato y prácticamente sin hierro ferroso, trabajando con
25. una reducida densidad de baño. Para estas soluciones, la relación necesaria de la acidez libre a la acidez total es de 1 : (5,5 o más). La observan
30. cia de estas condiciones debe conducir a una constancia del tiempo de tratamiento, hasta si las soluciones se utilizan durante un tiempo más dilatado,

302305²



-4-

No se dá indicación alguna sobre el espesor de la capa de revestimiento de fosfato de manganeso obtenidos.

5. Se ha descubierto ahora que efectuando sobre hierro y acero revestimientos de fosfato de manganeso delgados, de fina granulación, que se adhieren sólidamente gracias a la utilización de soluciones ácidas de fosfato de manganeso que contienen productos de oxidación, se pueden obtener resultados particularmente buenos si se ponen las superficies en contacto con una solución para la cual se ajusta y se mantiene la relación P_2O_5 libre : P_2O_5 total entre 0,35 y 0,55 y de preferencia hasta entre 0,40 y 0,50.
10. Las soluciones contienen necesariamente 3 - 20 g/l Mn, 4 - 25 g/l P_2O_5 , 2 - 50 g/l NO_3 . Para el ajuste y el mantenimiento de la relación ácida utilizada en el procedimiento que constituye el objeto de la presente invención, se pueden elegir de modo correspondiente las cantidades de componentes necesarios. También se puede ajustar esta relación mediante adición de otros aniones no perturbadores por ejemplo SO_4^{--} o Cl, o de cationes, por ejemplo Na, K, etc.
15. El P_2O_5 libre se determina como sigue: 10 ml de solución se titulan con NaOH 0,1 N hasta el punto de viraje del primer grado de disociación del H_3PO_4 . Para la indicación de este viraje, se pueden utilizar indicadores como el amarillo de dimetilo o el metil naranja. Cada ml de NaOH 0,1 N
- 20.
- 25.
- 30.

302365

2



-5-

utilizado corresponde a 0,71 g/l de P_2O_5 libre.

El valor del P_2O_5 total puede obtenerse según los métodos conocidos de análisis de fosfatos, por ejemplo, por precipitación del fosfato con molibdato de amonio y pesada del depósito.

5.

Resulta conveniente que las soluciones contengan iones de níquel suplementarios, de preferencia, en cantidades de 0,2 a 1 g/l.

10.

Las superficies pueden ponerse en contacto con la solución de cualquier manera deseada. Las piezas trabajadas se sumergen de preferencia en la solución. La temperatura de la solución es de preferencia, cerca de su punto de ebullición.

15.

La duración del tratamiento es, por regla general, de 0,5 a 10 minutos. Una duración de inmersión de alrededor de dos minutos es normalmente suficiente.

20.

Antes de la fosfatación, las superficies pueden desengrasarse de cualquier modo deseado, sin embargo, es conveniente utilizar soluciones orgánicas para el desengrase y aclarar con agua caliente antes de la fosfatación.

25.

Las superficies provistas del revestimiento se aclaran con agua y si es preciso se hacen pasivas del modo conocido.

30.

El procedimiento según el presente invento es particularmente apropiado para la utilización sobre piezas para las dimensiones de las cuales solo se admiten tolerancias muy estrechas, por



- ejemplo, segmentos de pistón, piezas para compresores de refrigeradores, piezas de máquinas de escribir, etc. dado que los revestimientos obtenidos son muy delgados. A consecuencia de su fina granulación y de su adherencia, ejercen una acción excelente de protección e igualmente antifricción.
- 5.

El ejemplo siguiente ilustra el invento.

EJEMPLO -

10. Unos pistones deslizantes de acero, tales como se utilizan para la fabricación de compresores de refrigeradores, se tratan como sigue:

- Las piezas trabajadas se desengrasan en primer lugar con vapor de tricloroetileno y se aclaran con agua caliente un minuto a 90°C. Finalmente, se sumergen dos minutos a 95°C cada vez en una de las soluciones siguientes que contenían 6,4 g/l Mn, 9,7 g/l P₂O₅ y 8,9 g/l NO₃ (solución standard A), así como 0,2 g/l Ni y en las que la relación P₂O₅ libre : P₂O₅ total se ajustaba con ayuda de ácido nítrico concentrado a valores que oscilan entre 0,30 y 0,65 (ensayos 1 a 8). Las piezas trabajadas tratadas se aclararon y se secaron. Las capas obtenidas durante el tratamiento con las diferentes soluciones se han examinado en cuanto a su espesor por el método magnético. Los resultados obtenidos por este medio se dan en la Tabla I.
- 15.
- 20.
- 25.

- Se vé que los revestimientos obtenidos conforme al procedimiento según la invención, es decir, con soluciones, cuya relación P₂O₅ libre : P₂O₅
- 30.

302365 23



-7-

total oscila entre 0,35 y 0,55, son sensiblemente más delgadas. Si esta relación es de 0,60, se obtienen capas polvorientas que se eliminan por enjugado. Para una relación ácida de 0,65 tampoco se forma capa alguna de fosfato.

5.

En una segunda serie de ensayos, se ha añadido a la solución standard A, después de haber ajustado su relación P_2O_5 libre : P_2O_5 total por adición de 1,23 g/l HNO_3 (a 100%) a 0,45 cantidades crecientes de níquel en forma de nitrato de níquel (ensayo 9 - 13).

10.

El modo de tratamiento corresponde al de los ensayos 1 - 8.

15.

En el cuadro I el espesor calculado magnéticamente de los revestimientos de fosfato de manganeso se indica con relación a la concentración de níquel de la solución. Las cifras contenidas en el cuadro representan netamente la influencia favorable de la adición de níquel conforme al inven-

20.

to

302365 2



-8-

CUADRO I

<u>Nº</u>	<u>Adición de HNO₃ (g/l) a la solución standard A.</u>	<u>Adición de Ni⁺⁺ (g/l) a la solución standard A.</u>	<u>P₂O₅ (libre)</u> <u>P₂O₅ (total)</u>	<u>Espeor de capa (micrones)</u>
1	-	0,2	0,30	3,0
2	0,41	0,2	0,35	1,7
3	0,82	0,2	0,40	1,0
4	1,23	0,2	0,45	1,2
5	1,64	0,2	0,50	1,3
6	2,05	0,2	0,55	1,7
7	2,46	0,2	0,60	2,0 †
8	2,87	0,2	0,65	‡
9	1,23	-	0,45	2,0
10	1,23	0,2	0,45	1,2
11	1,23	0,4	0,45	1,0
12	1,23	0,7	0,45	1,1
13	1,23	1,0	0,45	1,2

† capa polvorienta, (enjugable)

‡ sin formación de capa.

5. Se sobrentiende que el invento no se limita a los modos de ejecución descritos, que solo se han dado a título de ejemplos.

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

302365₂₃



-9-

- el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Alemania nº 57.674 VIb/48d de fecha 29 de julio de 1.963 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, 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 FORMACION DE REVESTIEMENTOS DE FOSFATO DE MANGANESO SOBRE HIERRO Y ACERO"; caracterizándose por lo siguiente:
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- 1ª - Procedimiento para la formación de revestimientos de fosfato de manganeso sobre hierro y acero delgados, con fina granulación y muy adherentes, utilizando soluciones de fosfato de manganeso ácidas que contienen agentes de oxidación, caracterizado por el hecho de que las superficies a tratar se ponen en contacto con una solución en la que la relación P_2O_5 libre : P_2O_5 total se ajusta y se mantiene entre 0.35 y 0.55, de preferencia entre 0,40 y 0,50.
- 2ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que las superficies se ponen en contacto con una solución que contiene iones níquel de preferencia en cantidades que varían de 0,2 a 1 g/l.
- 3ª - Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizándose porque se emplean soluciones de fosfato de manganeso ácidas que contienen agentes de oxidación.
- 4ª - Procedimiento para la formación de

302365



-10-

revestimientos de fosfato de manganeso sobre hierro y acero, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

5. Esta Memoria consta de diez hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 23 JUL 1934

SOCIETE CONTINENTALE PARKER,

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI
e. s.