

PATENTE DE INVENCION

Ref: Le A 10 175-Sp.

4 AGO. 1967

C07C 102/06 // AB1K 31/165

343839



## Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para el tratamiento previo de acero pobre en carbono para su esmaltado directo".

*Solicitante:* FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

Los procedimientos de tratamiento previo hoy día usuales para el esmaltado directo del acero pobre en carbono con esmalte blanco, enturbiado con titanio, tienen dos características comunes:

5. 1) Se debe efectuar un decapado mínimo de unos

343839 - 4 AGO.



30 g de hierro por m<sup>2</sup> de superficie.

2) En la ulterior niquelación por inmersión se ha de aplicar sobre la chapa decapada un revestimiento de níquel de aproximadamente 1 g de níquel por m<sup>2</sup> de superficie.

5.

Los valores indicados en estos dos puntos pueden variar algo de acuerdo con las calidades de chapa empleadas.

10.

Si no se logra el decapado mínimo de la superficie a esmaltar entonces solo se presenta, a pesar del niquelado, una formación de capa adhesiva insatisfactoria o nula para el esmaltado. Si el proceso de decapado se prolonga demasiado se forman en la superficie de la chapa unos microporos de los cuales el líquido de decapado, penetrado durante el lavado, solo se retira

15.

en forma insuficiente. Este reacciona con el esmalte que se ha de fundir encima y da defectos superficiales que se conocen por el nombre de "puntos negros" o "pinchazos de aguja". Ambos defectos representan una decisiva

20.

disminución de la calidad de los productos esmaltados. El rebajado mínimo necesario depende aparentemente de la disolución o transformación de una capa perturbadora, determinada con el microscopio electrónico, sobre la superficie de la chapa. Solamente después

25.

de este proceso se encuentra la superficie de la chapa en un estado favorable para un niquelado por inmersión y esmaltado. El ataque del ácido de decapado sobre la superficie perturbadora y su transformación se aprecia por lo demás mediante un claro quebramiento

30.

en la velocidad de agresión del ácido de decapado. Has-

343839

-4 AGO-1941



- ta ahora era costumbre comprobar previamente las chapas pobres en carbono, previstas para su esmaltado directo, con objeto de determinar la duración óptima del decapado. Distintas calidades de chapas de acero mostraron aqui, al alcanzarse el rebajado por decapado óptimo, unos fenómenos de haberse decapado en exceso y por lo tanto los defectos correspondientes durante el ulterior esmaltado (puntos negros, pinchazos de aguja). Estas chapas eran, a pesar del descarbonizado impecable, practicamente inadecuadas para un esmaltado en blanco directo. La necesidad de escoger esmeradamente las chapas de acero a esmaltar, junto con la inseguridad en el tratamiento previo, representa un considerable impedimento para una más amplia introducción del esmaltado en blanco directo.
- 5.
- 10.
- 15.

También es sabido que, aún manteniendo el tiempo necesario para un rebajado por decapado mínimo, con todos los líquidos de decapado hasta ahora descritos, tales como  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ , sulfato férrico, ácido cítrico y HCl sobre ciertas chapas se presentan fenómenos de decapado en exceso.

20.

Se ha encontrado ahora un procedimiento para el tratamiento previo de acero pobre en carbono para el esmaltado directo con esmalte enturbiado por titanio mediante desengrasamiento, decapado ácido y niquelación, que se caracteriza porque el decapado se realiza en un baño de decapado que contiene 5 - 20 % en peso de  $H_2SO_4$ , 1 - 6 % en peso de  $HNO_3$ , 1 - 6 % en peso de ácido crómico calculado como  $CrO_3$ , en solución acuosa.

25.

Sorprendentemente se ha descubierto que una

30.

343839



- 4 - 1930 - 1931

- solución de decapado acuosa de  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$  y  $CrO_3$  ataca preferentemente la capa perturbadora y, sólo después de haberla destruido o transformado totalmente, continúa actuando con un retardo relativamente largo sobre el acero que se encuentra debajo. De esta manera existe, entre la transformación necesaria para la adhesión óptima de la capa perturbadora y el sobredecapado, un periodo de tiempo suficiente para la realización segura en el servicio del tratamiento previo de la chapa para el esmaltado directo. El procedimiento descrito, según la presente invención, permite por lo tanto también el tratamiento de aquellas calidades de chapa de acero descarbonizadas que, según los procedimientos de tratamiento previo hasta ahora conocidos, no eran adecuadas para el esmaltado directo. Además muestra este proceso de decapado, debido a la reducida tendencia al decapado en exceso, un intervalo de seguridad deseable y para la practica necesario, de manera que, también las chapas de calidad distinta, se pueden tratar según el mismo ciclo de decapado. Las etapas de tratamiento previo contenidas en el ciclo de decapado, tales como desengrasado, enjuagado, niquelación por inmersión y neutralización se siguen realizando en la forma usual. Además es posible efectuar, por razones de economía, una parte del proceso de decapado en  $H_2SO_4$  o en otro ácido y a continuación realizar la parte crítica del decapado en la solución compuesta, según la presente invención, de  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$  y  $CrO_3$ .

La concentración de los ácidos en la solución compuesta según la presente invención está ligada a

- 5 -  
343839

- 4 AGO. 19



ciertas circunstancias condicionales:

- No se debe quedar por debajo de una concentración mínima, en ácido sulfúrico, del 5 %, ya que en este caso la velocidad de decapado sería demasiado reducida para las finalidades técnicas. La concentración del  $H_2SO_4$  hacia arriba está limitada en un 20 % debido a que aún ha de quedar suficiente capacidad de solución para el ácido crómico. La concentración del ácido nítrico está limitada hacia arriba, ya que con contenidos demasiado elevados se desarrollan gases nitrosos que son perjudiciales para la salud. Los límites de la concentración del ácido crómico están dados hacia arriba por la solubilidad y hacia abajo por el grado de eficacia técnica.
5. La introducción del ácido nítrico y del ácido crómico se puede efectuar también en forma de sus sales alcalinas (por ejemplo como  $NaNO_3$ ,  $K_2Cr_2O_7$ ). En este caso se debe aumentar la concentración del ácido sulfúrico para ligar el alcali que se libera. Preferentemente se emplea una solución de decapado que, en solución acuosa, contiene 14 - 18 % en peso de  $H_2SO_4$ , 3 - 5 % en peso de  $HNO_3$  y 2 - 4 % en peso de ácido crómico, calculado como  $CrO_3$ ; resultados especialmente buenos se logran con una solución de decapado de la composición 16 % en peso de  $H_2SO_4$ , 4 % en peso de  $HNO_3$ , 3 % en peso de  $CrO_3$ , el resto  $H_2O$ . Por lo general se mantienen temperaturas de decapado de 26 hasta 32°C y tiempos de decapado de 3 hasta 7 minutos.
10. Las chapas de acero tratadas previamente según el procedimiento de la presente invención se esmaltan
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



343839

a continuación directamente en la forma usual.

Se pueden emplear las fritas conocidas, que contienen  $TiO_2$ , que se pueden teñir en las fritas mismas o mediante adición de cuerpos colorantes en la fabricación del barro.

5.

Fritas suministradoras de buenos resultados tienen la composición siguiente:

	35 - 46 %	$SiO_2$	38 %	$SiO_2$
	0 - 6 %	$Al_2O_3$	0,5 %	$Al_2O_3$
10.	13 - 22 %	$B_2O_3$	21 %	$B_2O_3$
	9 - 20 %	{Oxido de Alkali preferentemente	15 %	Oxido de alcali
	0 - 5 %	Fluor	2 %	Fluor
	8 - 22 %	$TiO_2$	19 %	$TiO_2$
	0 - 2 %	$MgO$	0,5 %	$MgO$
15.	0 - 4 %	$P_2O_5$	3 %	$P_2O_5$
	0 - 6 %	$ZrO_2$		

Para esmaltar se emplean chapas de acero con un contenido en carbono de 0,002 hasta 0,005 % en peso, tal y como se emplean generalmente para el esmaltado.

20.

A continuación se da un resumen sobre una forma de ejecución preferente del tratamiento previo:

	Temperaturas
1) Desengrasado alcalino	95°C
2) " " "	95°C
25. 3) " " "	95°C
4) Baño de enjuague de agua caliente	60°C
5) Baño de enjuague de agua fría	
6) Baño de decapado de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ al 9 %)	75 hasta 80°C
30. 7) Baño de enjuague de agua fría	

343839



- 8) Baño de decapado (composición según la presente invención) 26 hasta 32°C
- 9) Baño de enjuague, agua corriente
- 10) Baño de níquel, solución al 1,5% de NiSO<sub>4</sub>·7 H<sub>2</sub>O, pH 2, 70°C
- 11) Baño de enjuague ácido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 5%)
- 12) Baño de enjuague, agua corriente
- 13) Neutralización (0,2-0,4 % de mezcla de sosa-borax, sosa:borax=3:1) hirviendo
- 14) Secado

En los ejemplos siguientes se compara el procedimiento de tratamiento previo, hasta ahora conocido, con el de la presente invención:

Ejemplo

- 15. 1) Una chapa de acero descarbonizado de la composición (% en peso)

C	0,002 - 0,003	Ni	0,024
Mn	0,32	As	0,010
P	0,015	Cr	0,019
S	0,025	Sn	0,003
Si	0,01	Pb	0,0005
Al	0,001	Sb	0,005
Cu	0,03		

se sometió al siguiente tratamiento previo hasta ahora usual:

- 25. 1) Desengrasado alcalino 95°C/5 minutos
- 2) " " 95°C/5 minutos
- 3) " " 95°C/5 minutos
- 4) Baño de enjuague de agua caliente 60°C/5 minutos
- 30. 5) Baño de enjuague de agua fría frío/5 minutos



343839

- 6) Baño de decapado de ácido sulfúrico  
(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 9 %) 75°C/ + )
- 7) Baño de enjuague frio/10 minutos
- 8) Baño de níquel (solución al 1,5%  
de NiSO<sub>4</sub>.7 H<sub>2</sub>O, pH 3 70°C +)
- 9) Baño de enjuague ácido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al  
0,5 %) frio/5 minutos
- 10) Baño de enjuague en agua corriente frio/5 minutos
- 11) Neutralización (0,2-0,4% de hirviendo/5 minutos  
mezcla de sosa-borax, sosa:bo-  
rax = 3:1)
- 12) Secado

A continuación se esmaltaron las chapas, así  
tratadas previamente, con un esmalte blanco enturbiado  
con titanio

15.

(Mezcla en el molino: frita	100
en partes en peso	
Arcilla fina B 14	3
Aluminato de Na	0,1
MgO	0,1
20. NaNO <sub>2</sub>	0,5
H <sub>2</sub> O	48

- +) Esta chapa de acero mostraba solo después de un  
tiempo de decapado y de níquelación de 8 minutos un  
desarrollo satisfactorio de la capa adhesiva pero aún  
una reducida pero visible propensidad a defectos. Con  
25. tiempos de decapado y de níquelación mas breves no se  
logró ninguna adherencia, con tiempos más largos se  
formó una superficie muy defectuosa.
- 2) Una chapa de acero de la misma composición se some-  
30. tió al tratamiento previo según la presente invención,

- 9 -  
343839



es decir, que se mantuvieron invariables todas las etapas, solamente entre el baño 7) y 8) se intercaló un baño de decapado compuesto de

- 16 % en peso de  $H_2SO_4$
- 5. 4 % en peso de  $HNO_3$
- 3 % en peso de  $CrO_3$
- Resto  $H_2O$

y un baño de enjuague en frío adicional. La temperatura de trabajo en el baño de decapado adicional ascendió a  $30^{\circ}C$ .

10.

Como tiempo de estancia en los dos baños de decapado y en el baño de niquelado se seleccionaron cada vez 3 minutos, cada vez 5 minutos, cada vez 7 minutos y cada vez 9 minutos. Todos los tiempos de estancia empleados dieron por resultado, en el ulterior esmaltado, una excelente adhesión y superficies sin defectos alguno. Solo con tiempos de estancia de 15 minutos en todos los baños se pudieron observar típicos de un decapado excesivo.

15.

- NOTA -

20.

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.

25.

También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Alemania, con fecha 5 de agosto de 1966, bajo el número F 49879 Vlb/48c; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo

30.

343839



que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO PREVIO DE ACERO POBRE EN CARBONO PARA SU ESMALTADO DI

5. RECTO"; caracterizándose por lo siguiente:

1a.- "Procedimiento para el tratamiento previo de acero pobre en carbono para su esmaltado directo" con esmalte enturbiado con titanio mediante desengrasado, decapado ácido y niquelación, caracterizado porque el decapado se realiza en un baño de decapado que contiene en solución acuosa 5 - 20 % en peso de  $H_2SO_4$ , 1 - 6 % en peso de  $HNO_3$  y 1 - 6 % en peso de ácido crómico, calculado como  $CrO_3$ .

10.

2a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el baño de decapado contiene preferentemente 14 - 18 % en peso de  $H_2SO_4$ , 3 - 5 % en peso de  $HNO_3$  y 2 - 4 % en peso de ácido crómico calculado como  $CrO_3$  en solución acuosa.

15.

3a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1-2, caracterizado porque las chapas desengrasadas se decapan previamente en un ácido de decapado tal como ácido sulfúrico o ácido fosfórico y a continuación se sigue tratando en un baño de decapado según las reivindicaciones 1 y 2.

20.

25. 4a.- " Procedimiento para el tratamiento previo



1967 09

- 11 -

343839

de acero pobre en carbono para su esmaltado directo",  
tal y como queda sustancialmente descrito en la pre-  
sente Memoria.

5. Esta Memoria consta de 11 hojas escritas a má-  
quina por una sola cara.

Madrid - 4 AGO. 1967

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

A GOMEZ... Y MODE...  
M. A. GARCIA BRAYO