

347666

PATENTE DE INVENCION



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para disponer las superficies de
hierro y de acero al proceso de fosfatación".

- - - - -

Solicitante: SOCIETE CONTINENTALE PARKER, entidad francesa, re-
sidente en 40 & 42, rue Chance Milly, 92 CLICHY,
Francia.

- - - - -

El modo del cual se forman las capas de
fosfato de manganeso sobre el acero, en el curso de
la fosfatación en soluciones acuosas ácidas de fos-
fato de manganeso, depende en gran medida del trata-
5. miento previo. Así pues, cuando se tratan previamen



- te las piezas de acero en soluciones acuosas de detergentes en extremo alcalinas, se obtienen capas de cristales muy bastos que, incluso después de un tiempo de fosfatación prolongado, pueden todavía presentar porociones defectuosas extendidas desprovistas de pelícus la cristalina de un solo contenido. Un decapado de las piezas en ácido clorhídrico o sulfúrico favorece igualmente el depósito de revestimientos de grano grueso. En cambio, se obtienen capas uniformemente cubrientes
5. de cristales finos cuando se desengrasa la superficie del metal con un disolvente orgánico tal como el petróleo. Puede también suprimirse el efecto desfavorable de un tratamiento en soluciones acuosas extremadamente alcalinas o extremadamente ácidas si después de la limpieza con agua se someten las piezas a un desecado intermedio, a continuación a un tratamiento por medio de un disolvente orgánico y luego solamente a la fosfatación. Otra medida consiste en limpiar con ayuda de un trapo, tras el lavado con agua, las partes desengrasadas o decapadas por una solución alcalina. Sobre las partes frotadas se forman casi sin excepción revestimientos de cristales muy finos. Sobre superficies tratadas por otros procedimientos memcánicos, por ejemplo por enarenamiento o chorreado
10. con granalla, se obtienen también capas cubrientes densas de cristales finos.
- 15.
- 20.
- 25.

Había necesidad desde hacía largo tiempo de un procedimiento de tratamiento previo que reuniese a la vez la acción de desengrasado acentuado facilitada por los detergentes alcalinos y/o la acción

30.



- de disolución de los óxidos facilitada por los disolventes ácidos, y la ventaja de los procedimientos mecánicos que es favorecer la constitución de capas cubrientes de fosfato de manganeso de cristales finos.
5. Adaptando el procedimiento conocido en el caso de la fosfatación con ayuda de soluciones de fosfato de cinc que consiste, por ejemplo, en lavar la superficie de acero, tras el desengrasado alcalino o el decapado ácido, por medio de soluciones acuosas que contengan fosfatos condensados, ácido oxálico, fosfato de titanio, etc., no se ha obtenido el resultado deseado. El lavado previo en soluciones de permanganatos alcalinos tampoco da resultados satisfactorios a la larga.

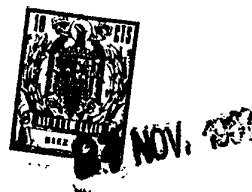
- Se ha comprobado ahora que se obtienen sobre el hierro y el acero capas satisfactorias de fosfato de manganeso de cristales finos, incluso después del tratamiento alcalino y/o ácido, si antes de la fosfatación se ponen las piezas en contacto con una solución acuosa en la cual se encuentra finamente disperso ortofosfato manganeso poco soluble.
- 15.
- 20.

- Como ortofosfatos manganeso poco solubles, pueden utilizarse por ejemplo, los que se obtienen neutralizando soluciones de fosfato manganeso en ácido fosfórico con ayuda de un álcali hasta un valor pH de 7,5, añadiendo ácido a la lejía alcalina o a la inversa. En otros procedimientos de preparación, se parte de una solución de sal de manganeso exenta de fosfato y se provoca la precipitación de fosfato manganeso añadiendo fosfato disódico y/o trisódico. La relación molar Mn : P₂O₅ en el precipitado está esencialmente de
- 25.
- 30.



27 NOV. 1951

- terminada por las condiciones de precipitación y puede situarse por ejemplo entre 1 : 0,8 y 1 : 0,33. La acción del lavado previo según el invento depende completamente de la estructura cristalina del fosfato
5. manganoso disperso, Se obtienen resultados particularmente favorables cuando una parte al menos del fosfato manganoso es en forma de hureaulita. Esto se demuestra simplemente por los métodos radiográficos conocidos como el método Debue-Scherrer. El lavado previo
10. por medio de fosfato manganoso que contenga hureaulita proporciona después, en la fosfatación, capas de fosfato manganoso de cristales finos en las cuales los cristales no son a menudo revelables a simple vista.
15. La acción activadora del fosfato manganoso depende además de su grosor de granos y aumenta a medida que aumenta el grado de trituración. Se obtienen, por ejemplo, muy buenos resultados con un fosfato manganoso cuyo 50% aproximadamente posea un tamaño de grano inferior a 3,5 μ y el 90%, aproximadamente un tamaño inferior a 30 μ . Sin embargo, se obtienen ya resultados satisfactorios con fosfatos manganosos de grano un poco más grueso.
20. La cantidad de fosfato manganoso utilizada
25. depende del grado de afinamiento que desea obtenerse en la capa y puede variar de algunos miligramos por litro a aproximadamente 5 g/l. Proporciones más elevadas no ofrecen, por lo general, ninguna nueva mejora, sino que son más bien perturbadoras por cuanto
30. se depositan grandes cantidades de barro sobre las



piezas.

- Para la eficacia del lavado previo según el invento, es esencial que el fosfato manganoso se encuentre lo más finamente dividido posible en el baño previo de lavado. Es aconsejable dispersar el fosfato manganoso en el baño con agitación intensa y mantener también por ende el baño en movimiento intenso tan frecuente como sea posible, por ejemplo por agitación, bombeo o inyección de aire comprimido. Para obtener una división lo más acentuada posible y para evitar que el fosfato manganoso se deposite muy rápidamente, conviene añadir al baño un pirofosfato alcalino. Se prefiere el pirofosfato tetrasódico eventualmente mezclado al pirofosfato disódico, Sin embargo, conviene disuadir de la utilización exclusiva de pirofosfato dialcalino puesto que éste, dado su escaso valor pH, puede provocar la formación de una capa de fosfato en el baño de lavado previo, lo cual perturba sensiblemente la formación normal de la capa en el baño de fosfato manganoso. Los fosfatos más fuertemente condensados como los tripolifosfatos son notablemente menos eficaces que el pirofosfato. La proporción del baño de pirofosfato es con preferencia de 0,5 a 5 g/l.
5. Añadiendo agentes de superficie activa, en particular no iónicos, se influencia favorablemente la estabilidad del baño de lavado previo.
10. Además, puede añadirse en forma finamente dividida al baño de lavado previo según el invento ortofosfato ferroso y/o pirofosfato cálcico que son
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



27 NOV. 1951

poco solubles. Estos aditivos favorecen la constitución de una capa de fosfato manganoso de cristales finos. Lo mismo que el fosfato manganoso, estos aditivos poseen igualmente una eficacia creciente cuando su tamaño de grano disminuye. El ortofosfato ferroso y/o el pirofosfato cálcico pueden añadirse al baño en proporciones comprendidas entre algunos miligramos y 5 gramos por litro aproximadamente.

5. El baño de lavado previo según el invento puede aplicarse por inmersión, por riego y por pulverización, entre la temperatura ambiente y 100°C. Habitualmente, entre el lavado previo y la fosfatación, no se lava ya con agua aún cuando tal lavado intermedio no perjudica notablemente la eficacia.

10. Para la fosfatación que sigue, pueden aplicarse todos los procedimientos conocidos tendientes a formar una capa de fosfato manganoso. Se les aplica principalmente por inmersión, pero pueden también proporcionar capas satisfactorias por riego o pulverización.

15. Los ejemplos siguientes se facilitan a título de ilustración del procedimiento del invento.

20. Se toman muestras (Chapas de acero de calidad RRSt 1405 m y engranajes de acero templado), se las trata previamente de diversas formas, y después se las fosfata en un baño de fosfato manganoso. En detalle, se aplican las etapas de tratamiento siguientes:

25. A - Desengrasado con petróleo; 5 minutos de inmersión a 20°C.

30.



- B - Detergente alcalino fuerte; 25 g/l de NaOH +
25 g/l de $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ + 2,5 g/l de dodecilbenceng
sulfonato en H_2O ; 10 minutos de inmersión a 95°C.
5. C - Decapado con ácido sulfúrico; 150 g/l de H_2SO_4 +
3 g/l de inhibidor de decapado en H_2O ; diez minu
tos de inmersión a 60°C.
- D - Lavado con agua fría.
- E - Lavado con agua caliente.
- F - Fosfatación; 8,85 g/l de Mn + 26,8 g/l de P_2O_5 +
10. 2,88 g/l de NO_3 + 0,25 g/l de Ni en H_2O ; diez mi
nutos de inmersión a 95°C.
- G - Lavado previo: 2 g/l de fosfato manganoso (36% de
Mn; 39% de P_2O_5 ; contentivo de hureaulita; tamaño
de grano: 50% 3,8/u; 90% 30/u) en H_2O ; un minuto
15. de inmersión a 90°C; se agita el baño.
- H - Lavado previo: 2 g/l de fosfato manganoso (como en
G) + 2 g/l de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$; un minuto de inmersión a
90°C; se agita el baño.
- J - Lavado previo= 1,5 g/l de fosfato manganoso (como
20. en G) + 0,5 g/l de fosfato ferroso (finamente tri
turado) + 2 g/l de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$; un minuto de inmersión
a 90°C; se agita el baño.
- K - Lavado previo: 1,5 g/l de fosfato manganoso (como
25. en G) + 0,5 g/l de pirofosfato dicálcico (finamen
te triturado) + 2 g/l de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$; un minuto de in
mersión a 90°C; se agita el baño.

30. La tabla siguiente indica las diferencias
experimentadas con las etapas de tratamiento aplica
das y los resultados obtenidos, El efecto ventajoso
del lavado previo según el invento se desprende neta-



5. mente de la comparación entre los resultados de la experiencia 2 y los de las experiencias 3 a 6, y entre los de la experiencia 7 y los de las experiencias 8 a 11. Las chapas y los engranajes presentan un comportamiento prácticamente semejante en todos los casos en lo que respecta al aspecto de su superficie tras la fosfatación.



NOV. 1967

TABLA

| Experiencia N° | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
|---|-------|------------|-------|-------|----------|----------|--------|-------|-------|----------|----------|
| Desengrasado con petróleo A | + | | | | | | | | | | |
| Detergente alcalino fuerte B | | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + |
| Agua fría D | | | | | | | | | | | |
| Acido sulfúrico C | | | | | | | | | | | |
| Agua fría D | + | | | | | | | | | | |
| Agua caliente E | | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + |
| Lavado previo G | | | | | | | | | | | |
| Lavado previo H | | | | + | | | | | + | | |
| Lavado previo J | | | | | + | | | | | + | |
| Lavado previo K | | | | | | + | | | | | + |
| Manganofosfatación F | | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + |
| Grado de recubrimiento de la superficie metálica por el fosfato manganeso (%) | 100 % | 10 % | 100 % | 100 % | 100 % | 100 % | 30 % | 100 % | 100 % | 100 % | 100 % |
| Grano de la capa de fosfato manganeso | fino | muy grueso | medio | fino | muy fino | muy fino | grueso | medio | fino | muy fino | muy fino |

Bien entendido, el invento no se limita a las formas de realización descritas, que solo han sido facilitadas a título de ejemplos.



NOTA

- 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 corresponde a una solicitud de Patente presentada en Alemania con fecha y número siguientes: 30 de Noviembre de 1966, nº M 71 839 VI b/48 d I. acogiéndose por 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 sobre
5. "Procedimiento para disponer las superficies de hierro y de acero al proceso de fosfatación"; caracterizándose por lo siguiente:
10. 1ª.- Procedimiento para disponer las superficies de hierro y de acero al proceso de fosfatación, mediante una solución de fosfato manganeso, caracterizado porque, antes de la fosfatación, se ponen las piezas en contacto con una solución acuosa de lavado previo que contiene, en estado finamente disperso, ortofosfato manganeso, poco soluble.
15. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque como ortofosfato manganeso se utiliza uno formado, al menos, en parte por hureaulita.
20. 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque a la solución de
25. 30.



lavado se añade un pirofosfato alcalino.

4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque a la solución de lavado se añade un ortofosfato ferroso, poco soluble.

5. 5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque a la solución de lavado se añade un pirofosfato cálcico, poco soluble.

10. 6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque a la solución de lavado se añaden agentes de superficie activa.

7ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque, al menos, una parte del fosfato poco soluble presenta un tamaño de grano inferior a 5 μ .

15. 8ª.- Procedimiento para disponer las superficies de hierro y de acero al proceso de fosfatación; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

20. Esta Memoria consta de 11 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

SOCIETE CONTINENTALE PARKER.

27 NOV. 1967

A. GOMEZ ALEBO Y CA.
p.p. Financ. E. Hernández Ruiz