

347979

PATENTE DE INTRODUCCION

Ref: Le A 6627-Sp.



Memoria Descriptiva
sobre:

"Procedimiento para el esmaltado en una
sola capa de chapas de hierro".

Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad
alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alema-
nia.

Generalmente en los procedimientos ejerci-
dos en la actualidad para el esmaltado de objetos
de acero, primeramente se limpian las superficies
de las piezas mediante recodido, desengrasado y/o
5. decapado, en caso dado se ponen bastas mediante



- aplicación de un chorro de arena y, después, se recubren con la masa de una frita de esmalte de imprimación que contiene un óxido adhesivo, que a continuación se somete a recocido a unos 780 - 850°C. Sobre este esmalte de imprimación, de buena adherencia sobre el metal, teñido de color oscuro intenso, se recuece entonces en un segundo proceso de recocido, aproximadamente a iguales temperaturas, un esmalte blanco o un esmalte transparente teñido con cuerpos colorantes, y que sirve como esmalte de cobertura dándole así al objeto el aspecto final.
- 5.
- 10.

- Los hierros al carbono sufren a 721°C un punto de transformación. Si piezas de chapa de acero se calientan a temperaturas que se encuentran considerablemente por encima de esta temperatura de transformación se presentan, bajo circunstancias, unas deformaciones permanentes, especialmente unas deformaciones que reducen el valor de uso del objeto esmaltado. Todos los esfuerzos de la técnica de los esmaltes van encaminados por lo tanto en dos direcciones:
- 15.
- 20.

- Bien a un esmaltado directo (esmaltado de una sola capa) en el que se esmalta, prescindiendo de la aplicación de un esmalte de imprimación, directamente con un esmalte de cobertura (esmalte blanco o esmalte transparente) y se logra una adherencia suficiente, o bien hacia un esmaltado a temperatura baja, es decir, realizar el esmaltado a temperaturas que no sobrepasen considerablemente el punto de transformación del acero, de manera que queden eliminadas las deformaciones arriba descritas.
- 25.
- 30.



Una solución especialmente deseada es la tercera posibilidad del esmaltado directo (esmaltado de una sola capa) a temperaturas que no sobrepasan considerablemente el punto de transformación del acero.

5. Para el esmaltado en una sola capa y el esmaltado a temperaturas bajas ya se han propuesto una serie de procedimientos. Se basan, en principio, en el empleo de un hierro extremadamente pobre en carbono (C: 0,003 %) o de aceros especiales aleados con titanio, o en una bonificación de la superficie mediante un recocido oxidante o bajo gas protector, debiéndose observar que, con respecto al peligro de deformación para las chapas de acero entre un recocido efectuado a 800°C y un esmaltado de imprimación, no existe una diferencia esencial.
10. Además, se han propuesto procedimientos de decapado especiales empleando medios de decapado en sí no usuales, tales como una solución de sulfato férrico-ácido sulfúrico o ácido cítrico.
15. Al emplearse capas de adhesión, que se aplican sobre la superficie metálica antes del esmaltado, es de mencionar en primer lugar el niquelado (mediante cementación ("nickel flash, nickel dip") o bien niquelado mediante reducción con hipofosfito). En caso dado se le pueden agregar al material del molino también agentes de adhesión. La adición de 1,5 % de trióxido de arsénio suele dar suficiente adherencia, pero no debe ser aplicada debido a razones toxicológicas. El óxido de antimonio, si bien suministra con elevadas concentraciones una buena adherencia, conduce sin em-
- 20.
- 25.
- 30.



bargo simultáneamente a defectos de superficie. Otros agentes de adhesión o sus mezclas tampoco traen unos resultados aprovechables.

5. Para el esmaltado directo, o bien a temperatura baja, se conocen además procedimientos que combinan varios de los métodos principales antes mencionados. Con respecto a los presentes procedimientos es de mencionar que, para el esmaltado directo por encima de 721°C , se ha descrito un procedimiento en el que se
10. decapa con ácido sulfúrico que contiene manganeso y nitrato y a continuación se sumerge en soluciones que contienen, por lo menos, dos de los metales arsénico, antimonio, níquel y cobalto.
15. La combinación de un recocido bajo gas protector con un níquelado, arsenización (mediante recocido de una capa de arsenato sódico a $350 - 400^{\circ}\text{C}$) antimonioización o fosfatación, o bien con el empleo de mezclas efectuadas en el molino conteniendo molibdato amónico, trisulfuro antimónico, trióxido antimónico,
20. fluoruro antimónico o sulfuro sódico conduce a esmaltados de cobertura de adhesión más o menos buena. Este método está sin embargo recargado por el complicado recocido bajo gas protector y además la adhesión lograda no siempre es segura.
25. También se ha propuesto aplicar sobre acero, pobre en carbono, después del decapado con ácido sulfúrico, ácido láctico y bifluoruro sódico, una capa de sulfuro o selenuro y a continuación o simultáneamente arsénico, antimonio o bismuto. El esmaltado a
30. continuación se puede realizar a $600 - 780^{\circ}\text{C}$. Los re-



vestimientos de arsenio y de selenio solo se pueden aplicar, por razones toxicológicas, en forma limitada, las capas metálicas se aplican además en forma galvánica y este trabajo es incómodo y limita considerablemente el margen de elaboración de los objetos.

5.

En una modificación de este procedimiento se pueden emplear también capas que facilitan la adhesión de oxisulfatos del antimonio o complicados ácidos molibdicos, que contienen incorporado antimonio.

10.

Otro procedimiento señala que, antes del esmaltado, la superficie metálica se calienta con una capa que contenga convenientemente óxido de molibdeno, dióxido de titanio, óxido de antimonio y/o óxido de tungsteno que contiene óxido de níquel, en atmósfera

15.

neutra o reductora a 620 - 700°C (para acero especial) o bien 760 - 1100°C (para acero a esmaltar normal), con lo que los metales que se forman por la reducción de los óxidos de metal aplicados por el hierro se difunden en el hierro, en otras palabras, se alean con el hierro

20.

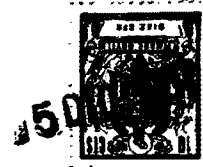
en la superficie y al mismo tiempo se forma una capa de óxido de hierro. Tampoco aquí se puede apreciar, en comparación con el esmaltado de dos capas, ventaja alguna, ya que ni la técnica del procedimiento (en lugar del es

25.

maltado de imprimación se presenta el recocido de los óxidos) ni tampoco con respecto a su economía (óxidos caros) aportan un beneficio al procedimiento

30.

Al esmaltar a temperatura baja (no muy por encima de los 721°C) se aleaba la superficie de las piezas primeramente a 540 - 705°C durante 30 - 60 minutos con cinc o cadmio, a continuación se recubría con una solu-



ción alcalina de óxidos del vanadio, antimonio, estaño, tungsteno, tántalo, especialmente de manganeso, cobalto níquel, arsénio o molibdeno y finalmente se calentaba a la temperatura de esmaltado. Aquí se podían agregar

5. los metales finamente molturados a las mezclas en el molino. Este procedimiento es, sin embargo, muy incómodo y antieconómico, ya que antes del propio esmaltado precisa el calentar una a dos veces las piezas.

Según la patente alemana 678.372 se ha propuesto

10. también efectuar la antimonización de las chapas de acero durante el decapado. El desarrollo de hidrógeno que se presenta durante el proceso de decapado perturba sin embargo considerablemente la separación del antimonio y no se forma por lo tanto una capa de antimonio coherente de buena adhesión sobre la superficie del hierro. Además se desprende de la DAS 1.052.206 alemana, que de una solución ácida de tartrato antimónico se puede producir sobre las chapas a esmaltar una precipitación de antimonio, que, mediante un tratamiento ulterior con una solución de sulfato o molibdeno, se ha de transformar en un oxisulfato o en un poliácido para lograr una capa con suficiente poder de adhesión. En la revista "Glashttte" (4. 11. 1943) pag. 158 se menciona además que se puede mejorar la adhesión de los esmaltes de imprimación mediante una antimonización previa de las chapas de hierro.

20. En oposición a lo indicado en esta publicación está sin embargo una referencia, según la cual, la mejora de adhesión de las capas de esmalte mediante antimonización previa, es de poca importancia (Zentralblatt (1961),

25. 2402).

30.



De todos estos procesos solo ha alcanzado una aplicación técnica - si bien en escala limitada - el esmaltado directo (a 800 - 850°C) de aceros extremadamente pobres en carbono después de un decapado con solución de sulfato férrico-ácido sulfúrico y ulterior "nickel dip". Los demás métodos no ofrecen ventaja alguna en comparación con los procesos de esmaltado tradicionales.

El objeto de la invención es un procedimiento para el esmaltado en una sola capa en el que las chapas de acero a esmaltar, después de su desengrasado, decapado y enjuagado, se dotan de un revestimiento de antimonio, caracterizado porque las piezas aún húmedas se sumergen en un baño compuesto de cloruro de antimonio y ácido tártrico en solución acuosa.

Se ha descubierto que los inconvenientes antes descritos, que van ligados con el esmaltado a temperaturas bajas y especialmente con el esmaltado a temperatura baja en una sola capa y que hacen que éstos sean antieconómicos, se pueden eliminar muy fácilmente si los objetos a esmaltar se revisten antes del esmaltado con una capa de antimonio.

El presente procedimiento se caracteriza ante todo porque permite la elaboración de las chapas empleadas normalmente para el esmaltado. El empleo de aceros especiales, pobres en carbono, o aleados con titanio, deja por lo tanto de ser necesario, si bien tampoco quedan excluidos. Asimismo tampoco se necesitan dispositivos o aparatos especiales. Todas las etapas del procedimiento, decapado, revestimiento de las



piezas con antimonio y esmaltado se pueden realizar en dispositivos tal y como se emplean en los procesos de esmaltado usuales y que por lo tanto existen ya en los talleres de esmaltado.

5. Las superficies de las piezas a tratar se limpian, antes de su revestimiento, en forma en sí conocida, con antimonio. Según el tratamiento previo serán los objetos desengrasados y decapados en la forma usual. No se necesitan tomar medidas especiales en el
10. decapado. Así, por ejemplo, es suficiente un decapado con ácido sulfúrico diluido a unos 80°C; adhesiones especialmente buenas se obtiene si después del decapado con ácido sulfúrico se decapa ulteriormente en ácido nítrico diluido y se enjuagan a continuación cuidadosamente. En lugar del decapado con ácido nítrico se
15. puede emplear también un decapado con un ácido formador de complejos, o con la mezcla de un ácido con un formador de complejos, por ejemplo, ácido tartárico, ácido cítrico o un decapado con solución de sulfato
20. férrico-ácido sulfúrico. Lo importante es que después del decapado se enjuague intensamente y ningún residuo de ácido sulfúrico o de sulfato sea arrastrado a la solución de antimonio. Además se debe de cuidar de que
25. las piezas, después del enjuagado efectuado a continuación del decapado, no se seque y de esta manera se oxiden superficialmente, sino que lleguen aún húmedas al baño de antimonio.

30. Para antimonización resulta especialmente adecuado un baño que se prepara mediante solución de tricloruro antimónico en ácido tartárico concentrado y ul



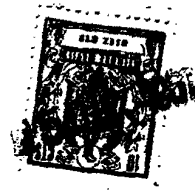
terior dilución con agua, ya que de esta manera se presenta una precipitación especialmente homogénea del antimonio, al mismo tiempo que se desbasta la superficie del hierro. La cantidad de antimonio necesaria para una buena adherencia es muy reducida. Bastan capas de unos 5 - 10 mg de Sb/dm² en adelante, pero también se pueden emplear capas más gruesas.

A continuación de la antimonización se neutraliza convenientemente en un baño de borax-nitrito y se seca. Ahora se puede aplicar las masas de esmalte preparadas en la forma usual y fabricadas, sin la adición de agentes de adherencia, de esmaltes libres de óxidos de adhesión, por ejemplo, de esmalte transparente que contienen en caso dado cuerpos colorantes, que se cocen a 700 - 720°C o de esmaltes blancos o coloreados, enturbiados con dióxido de titanio y recocer estos a las temperaturas prescritas para los esmaltes en cuestión. Se obtienen unas superficies impecables con una muy buena adhesión del esmalte.

Sobre las superficies revestidas con antimonio se pueden recocer también esmaltes de cobertura de temperatura más elevada, por ejemplo 800 - 850°C, sin que sea necesario aplicar primeramente un esmalte de imprimación.

Ejemplo

Chapas de hierro laminadas en frío, empleadas usualmente para el esmaltado (C inferior a 0,12 %) de 1 mm de grosor, se decapan primeramente durante 5 minutos a 65 - 75°C en ácido sulfúrico acuoso al 8 %, se enjuagan, se sumergen durante 2 minutos en ácido nítri-



- co acuoso al 10 %, se enjuagan inténsamente con agua caliente y después se colocan durante 1/2 hasta 1 1/2 minutos en una solución acuosa a 75°, que se ha preparado disolviendo 20 g de tricloruro de antimonio en la
5. solución acuosa saturada de 20 g de ácido tartárico y ulterior dilución con una solución con agua a 2 l. Se enjuaga, se neutraliza durante 5 minutos a 60° con una solución de 10 g de borax y 1 g de nitrito sódico en un litro de agua y se seca.
10. Las chapas así tratadas previamente se pueden almacenar durante largo tiempo sin que en el ulterior esmaltado se presente una disminución de la adherencia.
- Sobre las chapas antimonizadas se aplican en forma conocida, convenientemente mediante aplicación por
15. pistola, las masas de esmalte, que contienen en caso dado cuerpos colorantes, de esmaltes transparentes libres de óxido de adhesivo o de esmalte blanco, que muestran una temperatura de recocido de 700 - 720°C y se recuecen en la atmósfera del horno normal a 700 - 720°.
20. Las masas de esmalte se preparan empleando sales de ajuste libres de cloruro.
- Con ayuda del nuevo procedimiento resulta por lo tanto posible obtener, también a bajas temperaturas, sobre superficies previamente tratadas, en forma sencilla y especialmente económica, unos esmaltes de una sola
25. capa de buena adherencia y superficie.
- N O T A -
- Describe suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica,
30. debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente



te indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Introducción por 10 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA EL ESMALTADO EN UNA SOLA CAPA DE CHAPAS DE HIERRO"; caracterizándose por lo siguiente:

5.

1ª.- "Procedimiento para el esmaltado en una sola capa de chapas de hierro", en el que las citadas chapas de hierro a esmaltar después de ser desengrasadas, decapadas y enjuagadas se dotan de un revestimiento de antimonio, caracterizado porque las piezas aún húmedas se sumergen en un baño compuesto de una solución acuosa de cloruro de antimonio y ácido tartárico.

10.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la citada solución acuosa de antimonio se compone de 10 g/l de tricloruro de antimonio y 15 g/l de ácido tartárico, aproximadamente.

15.

3ª.- "Procedimiento para el esmaltado en una sola capa de chapas de hierro", 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

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

25.

L. GOMEZ ACEBO Y MODER
c. de San Mateo, 6. Madrid

