

19



PATENTE DE INVENCION

Case No. C-164.

3508451

Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE SUPERFICIES
METALICAS COLOREADAS"

- - - - -

Solicitante:

COMINCO LTD., entidad canadiense, residente en 630
Dorchester Boulevard West, Montreal, Quebec, Canadá.

- - - - -

Este invento se refiere a un proceso para la producción de revestimientos colorantes y en particular a un proceso para la producción de revestimientos colorantes de cinc y por lo tanto de composiciones de aleaciones de cinc.

5.



5. La coloración de superficies de metal mediante oxidación es un fenómeno conocido, por ejemplo, en el proceso del templado de aceros para incrementarles resistencia, caracterizándose el grado de dicho templado por los colores específicos resultantes en dicha superficie. El proceso del templado con su consiguiente color característico puede ser interrumpido voluntariamente mediante inmersión.

10. La formación de una película de óxido ferroso de un cierto espesor, que se caracteriza por un color que varía de amarillo claro a púrpura y gris para su subsecuente reconversión al metal básico mediante reducción, se describe en la Patente Americana Sendzimir 2.197.622.

15. También se ha discernido que superficies de metales, particularmente de hierro y níquel, se coloran mediante la formación de una capa de menos de dos micras de espesor al depositar electrolíticamente en las mismas monóxido de plomo, como se describe en la Patente Inglesa No. 1.010.065.

20. Sin embargo, no se sabe como proporcionar revestimientos colorantes en superficies de cinc en una manera predecible y fácil mediante la formación en las mismas de una película de óxido, que tenga propiedades de interferencia a la luz. Tales revestimientos colorantes no se forman bajo condiciones normales de galvanización.

25. Hemos encontrado que el uso de un baño de cinc conteniendo una cantidad menor de ciertos agentes de adición ávidos de oxígeno nos ayuda a produ-

30.



cir en artículos, revestimientos o superficies dotados de colores y textura atractivos y predecibles.

- Hemos descubierto ahora un nuevo proceso para la producción de revestimientos colorantes de cinc para artículos y superficies que comprenden, en términos generales, la formación de un baño de cinc fundido a una temperatura mayor de su punto de fusión, hallandose presente en dicho baño un elemento ávido de oxígeno seleccionando del grupo consistente en
5. titanio, manganeso, vanadio, columbio, zirconio, to
10. rio y "mischmetal" aplicando la composición resultante a la superficie del artículo de tal manera que sumergiendo dicho artículo en el mencionado baño, el revestimiento fundido resultante, al ser expues-
15. to con una atmósfera gaseosa de oxígeno libre, permite la reacción de la composición de la aleación fundida, formando una película de óxido dotada de características de color y efectos deseables de inter
- ferencia a la luz.

20. También hemos descubierto que la presencia de cadmio, arsenico, cobre, plomo y cromo en un baño de cinc a temperaturas elevadas, al menos, de 625^oC, resulta en la producción de revestimientos colorantes cuando se aplican a una superficie y son
25. oxidados en la manera descrita.

Por lo tanto, el objeto principal de este invento, es proporcionar un proceso para la producción de revestimientos colorantes de aleaciones de cinc.

30. Otro objeto del presente invento es propor



cionar revestimientos colorantes a superficies de piezas de trabajo de una manera adaptable al uso de las técnicas convencionales galvanizantes, con óptimo control y consistencia de color.

5. Otro objeto del invento es proporcionar un revestimiento galvanizado, adherente, teniendo las propiedades resistentes, anticorrosivas del cinc.

Otros propósitos adicionales y la manera en que pueden ser realizados se harán aparentes a un perito en el arte por medio de la descripción detallada del invento, haciendo referencia a los dibujos adjuntos en los cuales:

15. La Figura 1 es una gráfica ilustrando el efecto de la temperatura del baño y la composición sobre la formación del color amarillo en una aleación Zn-Mn, en función del tiempo en segundos.

20. La Figura 2 es una gráfica ilustrando el efecto de temperatura del baño y la velocidad de enfriamiento en una formación de color variable en aleación de Zn-Mn, en función del tiempo en segundos.

25. La Figura 3 es una gráfica ilustrando el efecto de la temperatura del baño y la velocidad de enfriamiento en la formación de color variable en una aleación

30.



de Zn-Ti, en función del tiem
po en segundos.

La Figura 4 muestra una gráfica ilustrando el efecto de la temperatura del baño y la velocidad de en
friamiento en formaciones de
color variable en una aleación de Zn-V, en función del tiempo en segundos.

- 5.
10. De acuerdo con el proceso del presente in
vento, revestimientos colorantes de aleaciones de cinc pueden ser producidos en superficies de varios metales tales como hierro, acero, cobre, níquel, cinc y otros metales, también en superficies de mate
15. riales no-metálicos tales como el grafito, aplican-
do a dichas superficies un revestimiento de cinc que tenga aleado un agente de adición ávido de oxígeno tal como el manganeso, titanio y vanadio en cantidad suficiente para formar, al hacer reacción con el oxí
20. geno, una película de óxido del aleado de cinc en di
cho revestimiento, que tenga colores de interferen-
cia a la luz. Cualquier material capaz de recibir un revestimiento de un aleado de cinc bajo temperaturas y condiciones adecuadas y demás condiciones de ope-
25. ración descritas más adelante, puede ser revestido de color de acuerdo con el proceso de este invento.

Los colores formados en las superficies de revestimientos de cinc, que contienen elementos alea
tivos, se forman debido a los efectos de interfere
30. cia de luz por medio de las películas transparentes

19 FEB 1968

de óxido formadas en las superficies del metal y son causadas por la interferencia destructiva de ondas de luz reflejadas de las superficies al anverso y reverso de la película. Cuando ondas de luz son reflejados de una película delgada transparente, las reflejadas del reverso de la superficie se retardan con respecto a aquellas del anverso de dicha superficie por una cantidad equivalente a $2ut$, donde 'u' es el índice de refracción de la película y 't' es su espesor. Esto asume incidencia normal e ignora cualquier diferencia en cambio de fase debido a reflexión en las dos interfaces. Cuando la retardación es igual a un número non de media longitud de onda, se verificará una interferencia destructiva. Así que para que exista interferencia destructiva el requisito de espesor de la película es

$$t = (2N-1) \frac{\lambda}{4u} - C$$

donde 't' representa el espesor de la película, 'N' es un número entero de bajo valor y 'C' representa el espesor equivalente a las diferencias en cambio de fases en ambas superficies de la película.

Al aumentarse el espesor de la película los primeros efectos de colores formados por causa de una banda de interferencia ocurren cuando $t = \frac{\lambda_v}{4u} - C$, donde λ_v es la longitud de la onda de luz violeta. La superficie entonces tendrá amarillo complementario o color dorado. Los efectos al incrementar el espesor de la película se ilustran en Tabla I a continuación, donde varias pruebas llevadas a cabo conducidas de acuerdo con el proceso de este inven

19 FEB. 1968



los más cortos por lo que las sucesiones de colores pueden diferir de esas del primer orden. Así que al terminar los colores de segundo orden las bandas de segunda y tercera interferencia están afectando al

5. rojo y violeta respectivamente del espectro, con el resultado de que en la película se observa un color verde por primera vez, como se indica en la Tabla I. Al aumentarse aún más el espesor de la película, ocurren al mismo tiempo varias bandas de interferencia en el espectro visible y los efectos de los colores fuera del cuarto orden disminuyen y, desaparecen.

10.

Las características de las bandas de interferencia dependen del índice de refracción y poder absorbente, de la película, así como del reflejo de las superficies. Por lo tanto, varios matices de colores e intensidades, y hasta cierto punto diferentes sucesiones de colores resultan dado a los efectos de interferencia en películas de diferentes materiales.

15.

20.

Las mencionadas sucesiones de colores son reproducibles y se podrá ver con referencia a las figuras de 2 a 4, que la selectividad de colores obtenida para revestimientos, puede realizarse en parte regulando el lapso efectivo del tiempo de reacción de oxígeno con la aleación de cinc para el crecimiento de una película de óxido.

25.

El revestimiento de aleación de cinc puede ser aplicado a superficies metálicas, rociando (o pulverizando) dicha aleación en estado fundido en ta

30.

19 FEB



les superficies con o sin tratamiento subsecuente de calor o sumergiendo dichas superficies en un baño fundido de aleación. Las superficies así revestidas son expuestas a un gas de oxígeno libre tal como el aire y enfriadas preferentemente en dicha atmósfera para formar en el revestimiento una película delgada de aleado de óxido de cinc produciendo el color deseado; dicho color se controla por el espesor de la película de óxido que depende de la composición y temperatura del aleado, y el período de tiempo que el revestimiento esta expuesto al oxígeno, esto es la velocidad de enfriamiento es relativa a la temperatura inicial del revestimiento.

Aún cuando la descripción se hará haciendo referencia en particular a aleaciones binarias de cinc con manganeso, titanio o vanadio se da por entendido que el invento incluye aleaciones binarias, terciarias, cuaternarias y similares de dichos agentes de adición con cinc y los agentes de adición arriba mencionados del grupo: columbio, zirconio, torio y "Mischmetal", y el grupo: cadmio, arsenico, cobre, plomo y cromo.

Haciendo ahora referencia a la Figura 1, el efecto del baño o de la temperatura y composición inicial del revestimiento de baños de cinc y manganeso, se muestra en relación al tiempo de contacto con el oxígeno en aire para que aparezca el primer, segundo y tercer orden del color amarillo en la superficie fundida 1, 2 y 3 respectivamente; el contenido en manganeso de dicho baño de cinc se



controla a niveles de 0,04%, 0,07%, 0,11% y 0,33% en peso, representado en la figura por las curvas de punto y raya, discontinua, continua fina y continua gruesa respectivamente.

5. Será evidente por la gráfica que la aparición de amarillo de primer orden en concentraciones de manganeso de 0,11% y 0,33% fué casi instantanea a temperaturas mayores de 419°C aproximadamente, es decir el punto de fusión de la aleación. Sin embargo, en concentraciones de manganeso de 0,07% y menores, aún a temperaturas de baño alrededor de 480°C y 500°C, la aparición de amarillo de primer orden tomó considerable tiempo; la aparición de amarillo de primer orden para un contenido en manganeso de 0,04% apareció solamente a temperaturas mayores de 520°C después de 50 segundos de ser expuesto al oxígeno. Por lo que una fluctuación o variación del contenido en manganeso mayor de 0,07% en peso con cinc es deseable a temperaturas de proceso mayores de aproximadamente 500°C, siendo el límite inferior práctico, aproximadamente el 0,1% de concentración ya que incrementando el contenido en manganeso en dicha concentración no aumenta considerablemente la velocidad de formación de color. El límite más elevado de operabilidad es determinado por la solubilidad del manganeso en cinc a la temperatura del vapor del aleado. El límite práctico más elevado es la composición eutéctica.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

30. Pruebas comparables llevadas a cabo en baños de aleaciones de cinc con vanadio establecieron



19 FEB 1958

- la aparición de amarillo de primer orden a una temperatura de baño de 500°C. en 8 segundos con un contenido del 0,018% en peso de vanadio, en 15 segundos con un contenido del 0,011% en peso de vanadio y en 19 segundos con un contenido del 0,009% en peso de vanadio. Amarillo del primer orden apareció en 3 segundos con concentraciones de 0,076% y 0,46% en peso de vanadio con cinc en un baño de la aleación a temperaturas de 500°C. La aparición de color fué por lo tanto relativamente consistente con un contenido aproximado de 0,075% en peso de vanadio con cinc, siendo el límite práctico mas bajo aproximadamente el 0,1% en peso. El límite operable más elevado es determinado por la solubilidad de vanadio en cinc a la temperatura de vapor de la aleación, y el límite práctico más elevado es determinado por la composición eutéctica.
- Pruebas conducidas en baños de aleaciones con cinc y titanio establecieron la aparición de amarillo de primer orden a una temperatura de 500°C en 7 segundos con contenidos de 0,09% y 0,16% en peso de titanio con cinc. La aparición de color fue relativamente consistente en concentraciones de titanio rebajadas al 0,008% en peso, y en concentraciones menores del 0,008% en peso, la velocidad de coloración disminuyó rapidamente. El límite práctico más bajo es el 0,1% en peso de titanio con cinc y el límite práctico más elevado es la composición eutéctica. El límite más alto operable es determinado por la solubilidad de titanio en cinc a la tempera-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



tura de vapor de la aleación.

- Los alcances y límites de las composiciones mencionadas de aleaciones de manganeso, vanadio y titanio con cinc fueron establecidos al aparecer el color en las respectivas superficies bañadas con dichas aleaciones. Apariciones de color fueron notadas por cada composición de aleaciones con concentraciones tan menores como el 0,0001% en peso. Apariciones de color en artículos sumergidos fueron notadas en concentraciones en peso de manganeso, vanadio y titanio con cinc de 0,02%, 0,001% y 0,001% respectivamente a temperaturas de baño de aleación de 600°C, 650°C y 650°C respectivamente, como se hace evidente en el siguiente ejemplo. Se toma por entendido que aún cuando los alcances y límites de la composición práctica y preferida fueron determinados por la formación de color en las superficies bañadas, los parámetros aplicados también a artículos sumergidos, cambian solamente el tiempo de la formación del color debido al efecto de enfriamiento del artículo al exponerse al aire. La retención prolongada de artículos sumergidos a temperaturas elevadas, en un ambiente de oxígeno libre como es el aire puede ser controlada a las temperaturas aproximadas de las condiciones del baño y por lo tanto la velocidad y grado de formación del color.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

El límite más bajo preferido o sea el 0,1% en peso de manganeso, vanadio y titanio con cinc, permite la compensación por la pérdida del elemento aleativo en el baño. El límite práctico más elevado



- para aleaciones de manganeso, vanadio y titanio con cinc determinado por la respectiva composición eutética evita la precipitación de los agentes de a
dición en las soluciones cuando se efectúan cambios de temperatura en el baño la cual puede ser alterada para proporcionar una técnica rápida para controlar el color del revestimiento. La composición eutética para las aleaciones mencionadas de manganeso, vanadio y titanio con cinc puede ser obtenida del
- 5.
10. texto de Hansen intitulado "The Constitution of Binary Alloys" (La Naturaleza de las Aleaciones Binarias). El alcance preferido para composiciones de aleaciones de manganeso, vanadio y titanio con cinc es por la tanto del 0,1% en peso a la composición eutética aproximada del respectivo elemento aleati
vo con cinc.
- 15.

- El siguiente ejemplo describe los efectos de concentración a niveles bajos de composición en apariciones de color en muestras sumergidas revesti
das con composiciones de manganeso, titanio y vanadio aleados con cinc. Un número de pruebas fúé llevado a cabo en las que muestras de láminas de acero galvanizado de tres espesores a saber 30, 24 y 16 de Standard Americano, fueron sumergidas en baños de
- 20.
25. una aleación de cinc con manganeso a temperaturas de 500°C a 600°C, y en aleaciones de cinc con titanio y aleaciones de cinc con vanadio a temperaturas de 500°C a 650°C. Todas las muestras llegaron a la tem
peratura del baño antes de sacarlas para exponerlas a las condiciones del aire ambiente para la solidi-
- 30.



ficación de los revestimientos.

Pruebas iniciales fueron llevadas a cabo donde las temperaturas del baño fueron mantenidas constantemente y los agentes de aleación fueron diluidos hasta que no se observó coloración en las muestras sumergidas. Las temperaturas de baño fueron entonces elevadas en etapas, manteniendo la composición de la aleación hasta que el color se producía de nuevo en las muestras sumergidas. Este procedimiento de diluir los agentes aleativos al primer color eliminado y después elevación de la temperatura del baño para producir color a la misma composición aleada, se continuó hasta que no apareció coloración en las muestras sumergidas a temperaturas establecidas con límites más elevados. Muestras de ensayo fueron tomadas de cada etapa de dilución y, junto con las observaciones de color, fueron tabuladas como se muestra en la Tabla II. Las primeras tres composiciones de baño de cinc con manganeso representan valores calculados y el resto de las composiciones en la Tabla II representan resultados de análisis húmedos.

TABLA II

<u>Resultados de Inmersión</u>				
<u>Aleaciones de Zn. con Mn.</u>				
<u>Análisis del Baño (en peso)</u>	<u>Temperatura del Baño °C</u>	<u>Material (estimado)</u>	<u>Tiempo de Adhesión del Revestimiento (segundos)</u>	<u>Color final del Revestimiento</u>
Zn-0,045% Mn	500	16	65	ler Rojo-claro



TABLA II (Continuación)

Análisis del Baño (en peso)	Temperatura del baño °C (estimado)	Material	Tiempo de Adhesión del Revestimiento (segundos)	Color final del Revestimiento	
Zn-0,045% Mn	500		24	32	1er Amarillo
	500		30	26	1er Amarillo-muy claro
Zn-0,04% Mn	500		16	72	1er Amarillo-muy claro
	500		24	40	1er Amarillo-muy claro
	500		30	29	sin color
Zn-0,03% Mn	500		16	65	Sin color
	500		24	42	Sin color
	530		16	91	1er Amarillo-muy claro
	530		24	51	Sin color
	550		16	90	1er Amarillo-muy claro
	544		24	54	Sin color
	544		30	37	Sin color
	570		16	100	1er Amarillo
	570		24	50	1er Amarillo-muy claro
570		30	32	Sin color	
Zn-0,02% Mn	590		16	98	1er Amarillo-muy claro
	590		24	45	Sin color
	610		16	111	1er Amarillo-muy claro
	610		24	48	Sin color

Aleaciones de Zn - Ti

Zn-0,074% Ti	550		16	72	1er Azul
	550		24	35	1er Azul
	550		30	26	1er Rojo-claro
Zn-0,062% Ti	550		16	68	1er Azul plateado
	568		24	35	1er Azul
	562		30	25	1er Azul
Zn-0,03% Ti	550		16	70	1er Azul plateado
	555		24	34	1er Azul
	550		30	26	1er Rojo



TABLA II (Continuación)

Análisis del Baño (en peso)	Temperatura del Baño °C	Material (estimado)	Tiempo de Adhesión del Revestimiento (segundos)	Color final del Revestimiento
Zn-0,017% Ti	555	16	75	2º Amarillo
	555	24	33	1er Azul
	550	30	28	1er Rojo
Zn-0,008% Ti	550	16	71	1er Azul
	545	24	38	1er Rojo
	540	30	29	1er Amarillo
Zn-0,0035% Ti	555	16	77	Sin color
	545	24	35	Sin color
	545	30	24	Sin color
	570	16	81	1er Amarillo-claro
	570	24	32	Sin color
	575	30	28	Sin color
	585	16	85	1er Amarillo-muy claro
	615	16	85	1er Amarillo-muy claro
	615	24	36	Sin color
	652	16	98	1er Amarillo-muy claro
650	24	37	Sin color	
Zn-0,0015% Ti	602	16	70	Sin color
	620	16	85	Sin color
	645	16	90	1er Amarillo-muy claro
	666	24	40	Sin color

Aleaciones de Zn - V

Zn-0,014% V	550	16	80	1er Azul
	560	24	32	1er Rojo-muy claro
	560	30	23	1er Amarillo-claro
Zn-0,012% V	550	16	75	1er Amarillo-claro
	555	24	45	1er Amarillo-claro
	555	30	27	1er Amarillo-claro



Aleaciones de Zn - V (Continuación)

Zn-0,0065% V	550	16	80	ler Azul
	555	24	40	ler Rojo-muy claro
	555	30	28	ler Amarillo-claro
Zn-0,004% V	555	16	85	ler Amarillo-claro
	555	24	41	ler Amarillo-muy claro
	555	30	29	Sin color
Zn-0,0020% V	555	16	82	Sin color
	555	24	40	Sin color
	600	16	90	Sin color
	640	16	92	Sin color
	650	16	94	ler Amarillo-muy claro
	655	24	55	Sin color

- El siguiente ejemplo ilustra el efecto que
15. tiene el control del lapso de tiempo efectivo de reacción, de la aleación de cinc, al oxígeno. Una serie de paneles pregalvanizados calibrados a 16, 24 y 32 varillas de 12,7 mm de diámetro fueron sumergidos en fundidos de cinc conteniendo 0,1% de manganeso, en cinc conteniendo 0,15% de titanio y en cinc conteniendo 0,15% de vanadio. El tiempo de inmersión y la temperatura del baño fueron variados anotando el tiempo de adhesión del revestimiento y color final. A cada nivel de temperatura, la superficie del fundido fué despumada y la formación de color anotada.
- 20.
- 25.

- Los resultados trazados en las gráficas de las Figuras 2, 3 y 4 muestran el efecto que tiene la velocidad de enfriamiento y la temperatura del baño en la formación de colores sobre la superficie de
- 30.



- artículos sumergidos. Haciendo referencia a las gráficas, las áreas delineadas con líneas sólidas delgadas, representan los colores observados sobre la superficie del fundido al ser expuesto al aire, a una velocidad de enfriamiento de cero, y las áreas delineadas con líneas sólidas gruesas representan los colores finales que se formaron sobre la superficie de los artículos sumergidos al ser expuestos al aire. Las áreas definidas por ambos grupos de líneas sólidas indican los colores reales observados. Las líneas quebradas representan el tiempo de adhesión del revestimiento sobre muestras laminadas de calibre 32, 24 y 16, las cuales fueron enfriadas a 20°C temperatura normal del aire y las franjas de líneas intersectadas indican los colores finales que se forman sobre las superficies sumergidas a temperaturas definidas. Haciendo de nuevo referencia a las Figuras 2 a 4, la curva de línea continua fina representa la superficie fundida; la curva de línea continua gruesa, los artículos sumergidos; los círculos rayados con líneas finas verticales, horizontales e inclinadas representan los colores rojo, azul y verde de respectivamente; los círculos marcados con retícula y rayado discontinuo horizontal representan los colores amarillo y plateado respectivamente.

Las observaciones tabuladas en la Tabla III se pueden hacer de las gráficas conteniendo las Figuras 2 a 4; en cada caso el tiempo de sumersión siendo suficiente para que las muestras llegaran a alcanzar la temperatura del baño y subsecuentemente



Los revestimientos fueron enfriados a la temperatura normal del aire (20^oC).

TABLA III

Figura	Análisis del Baño (en peso)	Temperatura del Baño (°C)	Material estimado	Color final del revestimiento
2	Zn-0,1% Mn	475	24	Amarillo
2	Zn-0,1% Mn	475	16	Azul
3	Zn-0,15% Ti	500	32	Amarillo
3	Zn-0,15% Ti	500	16	Rojo
4	Zn-0,15% V	500	32	Rojo
4	Zn-0,15% V	500	16	Azul

15.

Los ejemplos anteriores se refieren a colores obtenidos cuando el artículo sumergido ha alcanzado la temperatura del baño y se deja enfriar al aire. Al enfriar dicho artículo mediante insuflado

20.

de aire frío se forma un color que había emergido con anterioridad en la secuencia o sucesión de colores. Insuficiente tiempo de inmersión para que el artículo alcance la temperatura del baño, también

25.

da lugar a la formación de colores que han aparecido con anterioridad. Decreciendo la velocidad de enfriamiento o aumentando la temperatura del baño se puede formar un color que aparece más tarde en dicha secuencia de colores, por ejemplo, cuando el artículo es sumergido y retiene la temperatura del baño

30.

por un período de tiempo prolongado (siendo la



velocidad de enfriamiento nula), es subsecuentemente enfriado con rapidez, por medio de inmersión, cuando aparece el color deseado.

5. Las gráficas muestran que el efecto de la velocidad de enfriamiento en la formación de color es más pronunciada en la aleación de cinc con manganeso (Zn-0,1% Mn) que con cualquier otro aleado ya sea cinc con titanio o cinc con vanadio (Zn-0,15%V).

10. La mencionada Patente Sendzimir, ilustrativa de descubrimientos anteriores, muestra que la presencia del 0,001% al 0,35% de aluminio en cinc es necesaria para el control efectivo del baño en la galvanización continua de superficies de metal con cinc. En general, pequeñas adiciones de aluminio en
15. cantidades aproximadas de 0,003% son hechas normalmente a baños de cinc para controlar la espuma escoria o sedimento formados sobre la superficie de formas estructurales y artículos fabricados. Hemos descubierto que la presencia del 0,002% al 0,005% en peso del aluminio en baños de aleaciones con cinc, impide o evita la formación de una película deseable de óxido que tenga efectos de interferencia a la
20. luz. La presencia de una cantidad tan pequeña como es el 0,0005% en peso de aluminio, aún cuando no es suficiente para prevenir la coloración, disminuye la
25. velocidad de la formación de color lo suficiente para impedir la operación del proceso de este invento.

30. Aún cuando queda entendido que este invento esta libre de consideraciones hipotéticas, se cree que la presencia de aluminio en cantidades de



0,0005% o más, resulta en que el aluminio, por oxidación, forma una capa protectora de Al_2O_3 que evita la formación de películas de, por ejemplo, TiO_2 de V_2O_5 , de MnO o de ZnO . Debido a que la capa de Al_2O_3 es mucho más delgada no se obtienen colores por interferencia a la luz.

El siguiente ejemplo, conducido para establecer concentraciones deletéreas de aluminio, describe pruebas llevadas a cabo en las cuales el contenido de aluminio en baños aleados con cinc fué aumentado de "0" al 0,005% en peso.

Fundidos de cinc comercial Especial de Alto Grado (99,994%) con titanio (Zn-0,15% Ti), con manganeso (Zn-0,15% Mn) y vanadio (Zn-0,15% V) fueron mantenidos a temperatura constante, y aluminio, en la forma de un aleado de aluminio con cinc (Zn-1,0% Al) fué agregado a cada fundido para incrementar la concentración de aluminio por adiciones del 0,005% en peso. La velocidad de formación de color sobre la superficie del fundido y el color formado en el panel sumergido fueron anotados después de cada adición de aluminio. Los resultados se listan en la Tabla IV.

TABLA IV
Zn-0,15% Mn a 500°C

Composiciones	Velocidad de formación de color en superficies fundidas.	Color del panel sumergido
Zn-0,15% Mn	1er orden amarillo - 1 segundo	rojo



TABLA IV (Continuación)

Zn-0,15% Mn a 500°C

Composiciones	Velocidad de formación de color en superficies fundidas.	Color del panel sumergido
Zn-0,15% Mn	2 ^o orden amarillo - 3 segundos 3 ^{er} orden amarillo -14 segundos 4 ^o orden amarillo -30 segundos	(2 ^o orden)
Zn-0,15% Mn -0,0005% Al	1 ^{er} amarillo - 1 segundo 2 ^o amarillo - 4 segundos 3 ^{er} amarillo -20 segundos 4 ^o amarillo - no apareció	dorado (1 ^{er} amarillo)
Zn-0,15% Mn -0,0015% Al	1 ^{er} amarillo - 3 segundos 1 ^{er} plateado -100 segundos	dorado
Zn-0,15 Mn -0,002% Al	amarillo - 3 segundos algún rojo a 100 segundos	dorado
Zn-0,15% Mn -0,0025% Al	amarillo - 6 segundos sin cambio a 100 segundos	dorado
Zn-0,15% Mn -0,003% Al	amarillo claro sin cambio a 100 segundos	dorado claro
Zn-0,15% Mn -0,0035% Al	amarillo muy claro sin cambio a 100 segundos	sin color
Zn-0,15% Mn -0,004% Al	sin color	transparente y brillante

Zn-0,15% Ti a 550°C

Zn-0,15% Ti	1 ^{er} orden amarillo - 2 segundos 2 ^o orden amarillo - 42 segundos 3 ^{er} orden amarillo - 130 segundos	bronceado (1 ^{er} orden rojo)
-------------	---	---



TABLA IV (Continuación)

Zn-0,15% Ti a 550°C

<u>Composiciones</u>	<u>Velocidad de formación de color en superficies fundidas.</u>	<u>Color del panel sumergido</u>
Zn-0,15% Ti -0,0005% Al	1er orden amarillo - 6 segundos 1er orden rojo -100 segundos	bronceado
Zn-0,15% Ti -0,001% Al	amarillo - 8,5 segundos algún rojo a 100 segundos	dorado (1er amarillo)
Zn-0,15% Ti -0,0015% Al	amarillo claro sin cambio después de 100 segundos	dorado claro
Zn-0,15% Ti -0,002% Al	amarillo muy claro sin cambio después de 100 segundos	dorado claro
Zn-0,15% Ti -0,0025% Al	sin color después de 100 segundos	dorado claro
Zn-0,15% Ti -0,003% Al	sin color después de 100 segundos	dorado claro algunas areas transparentes
Zn-0,15% Ti -0,0035% Al	sin color después de 100 segundos	dorado muy claro en algunas areas
Zn-0,15% Ti -0,004% Al	sin color después de 100 segundos	matiz dorado muy claro matiz en algunas areas
Zn-0,15% Ti -0,0045% Al	sin color después de 100 segundos	transparente
Zn-0,15% Ti -0,005% Al	sin color después de 100 segundos	transparente y brillante



19 FEB 1963

TABLA IV (Continuación)

Zn-0,15% V a 500°C

<u>Composiciones</u>	<u>Velocidad de formación de color en superficies fundidas.</u>	<u>color del panel sumergido</u>
Zn-0,15% V	1er orden amarillo - 2,5 segundos 2 ^o orden amarillo -60 segundos	rojo (1er orden)
Zn-0,15% V -0,0005% Al	1er amarillo - 3 segundos 1er plateado -100 segundos	dorado (1er amarillo)
Zn-0,15% V -0,001% Al	amarillo - 4 segundos algún rojo a 100 segundos (colores muy pálidos)	dorado algunas areas transparentes
Zn-0,15% V -0,0015% Al	amarillo claro sin cambio hasta 100 segundos	transparente
Zn-0,15% V -0,002% Al	amarillo muy claro sin cambio hasta 100 segundos	transparente
Zn-0,15% V -0,0025% Al	sin color transparente y brillante	transparente y brillante

20. La Tabla V a continuación da los resultados de los paneles de muestras de revestimiento, según el proceso del invento, con cinc que contiene elementos de aleación del grupo: columbio, zirconio, torio, y "mischmetal" y el grupo: cadmio, arsénico, cobre, plomo y cromo.

25.

TABLA V

<u>Análisis del baño (en peso)</u>	<u>Temperatura del baño</u>	<u>Sucesión de colores</u>
Zn-0,1% Cb	500-650°C	dorado) púrpura) matices azul) pálidos



TABLA V (Continuación)

<u>Análisis del baño</u> <u>(en peso)</u>	<u>Temperatura del baño</u>	<u>Sucesión de colores</u>
Zn-0,1% Zr	550-650 ^o C	dorado) púrpura) matices azul) pálidos
Zn-2,0% Th	450-600 ^o C	amarillo) púrpura) azul)
Zn-0,5% "mischmetal"	500-600 ^o C	amarillo púrpura azul púrpura (oscuro)
Zn-5,0-10% Cd	650 ^o C	amarillo) matices azul) claros
Zn-1,5% As	650 ^o C	amarillo
Zn-2,7% Cu	650-700 ^o C	dorado claro
Zn-1,0% Pb	700 ^o C	dorado claro
Zn-1,0% Cr	625-700 ^o C	dorado

Composiciones de aleación de cinc con titanio, manganeso, columbio, vanadio, zirconio, torio o "mischmetal" dan revestimientos colorantes sobre acero y materiales pregalvanizados a temperaturas de alrededor de 419^oC, es decir, del punto de fusión de la composición del aleado a alrededor de 600^oC. Composiciones de aleación de cinc con cadmio, arsénico, cobre, plomo o cromo dan revestimientos colorantes sobre dichos sustratos a temperaturas de 30. 625^oC por lo menos.



Se ha descubierto tambien que la presencia de titanio, manganeso o vanadio en cantidades alrededor de 1,0% en peso en estaño fundido con una temperatura de baño de aleación alrededor de 500°C, permite la producción de revestimientos colorantes sobre superficies de hierro y acero por medio del proceso de este invento. Una serie completa de colores se ha producido con aleados de estaño a una temperatura de baño de 500°C aunque no tan brillantes como los colores de los aleados de cinc.

Este invento proporciona varias ventajas. Los colores producidos por el proceso y las composiciones del invento son reproducibles y se controlan facilmente cambiando una o varias composiciones de baño de aleación, temperatura así como la velocidad de enfriamiento de la superficie fundida en una atmósfera conteniendo oxígeno libre, es decir, cambiando la duración de tiempo que el aleado queda en su estado fundido y relativamente reactivo. Combinaciones de colores, motivos y texturas pueden ser suerpuestos cubriendo los revestimientos de cinc, dando, en combinación, efectos estéticos iniciales con las consiguientes propiedades anti corrosivas. Los revestimientos pueden aplicarse o formarse sobre sustratos, tales como materiales revestidos de acero o de cinc o aleados de cinc con las composiciones del invento en forma de laminados, alambre y artículos elaborados como mallas estiradas, tubos, varillas y piezas de estructura. Si se desea, películas de color o láminas pueden removerse de la su-



perficie de un baño de aleación o el revestimiento puede formarse en, o sacarse de un sustrato, tal como el grafito, para hacer láminas delgadas para usos decorativos.

5. Se entiende naturalmente, que pueden hacerse mejoras al proceso del invento arriba descrito sin salir fuera del alcance y de los límites de las reivindicaciones anexas.

10. NOTA

Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente 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 Invención por 20 años en España sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCIÓN DE SUPERFICIES METÁLICAS COLCREADAS"; caracterizándose por lo siguiente:

- 1a.- Procedimiento para la producción de superficies metálicas coloreadas, caracterizado porque en una primera etapa, se calienta un metal elegido del grupo consistente en cinc y estaño aleado con un elemento ávido de oxígeno y, en una segunda etapa, se oxida la superficie de dicho metal para producir una película de óxido con efectos colorantes de

19



interferencia a la luz.

5. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se aplica un metal elegido del grupo consistente en cinc y estaño, que contenga un elemento de aleación ávido de oxígeno, a la superficie de un artículo, formandose un revestimiento adherente encima del mismo, y a continuación se oxida dicho revestimiento para producir una película de óxido con efectos colorantes de interferencia, a la luz.

10. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª o 2ª, caracterizandose porque la citada película de óxido se forma mediante fusión de dicho metal, exponiendose a continuación el metal fundido a un gas que contiene oxígeno libre.

15. 4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el elemento ávido de oxígeno se elige del grupo consistente en titanio, manganeso, vanadio, columbio, zirconio, cadmio, arsénico, torio, cobre, plomo, cromo y mischmetal.

20. 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se aplica una aleación de cinc y un elemento ávido de oxígeno el cual se encuentra sustancialmente libre de aluminio, sobre la citada superficie del artículo.

25. 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el citado artículo se sumerge en un baño de cinc, sustancialmente libre de aluminio, que contenga un elemento de aleación ávido

30.



de oxígeno, formandose dicho revestimiento fundido.

7^a.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el cinc se alea con menos de 0,002% en peso de aluminio.

5. 8^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 5^a a 7^a, caracterizado porque el revestimiento fundido de aleación de cinc se enfría con aire para producir una película de óxido de aleación de cinc.

10. 9^a.- Procedimiento según la reivindicación 6^a o 7^a, caracterizado porque como elemento ávido de oxígeno se emplea el manganeso y la citada aleación de cinc o baño de aleación de cinc contiene por lo menos 0,02%, preferentemente 0,07% en peso de manganeso y menos de 0,002% en peso de aluminio.

15. 10^a.- Procedimiento según la reivindicación 6^a o 7^a, caracterizado porque como elemento ávido de oxígeno se emplea el titanio, y la citada aleación de cinc o baño de aleación de cinc contiene por lo menos 0,001%, preferentemente 0,008% en peso de titanio y menos de 0,002% en peso de aluminio.

20. 11^a.- Procedimiento según la reivindicación 6^a o 7^a, caracterizado porque como elemento ávido de oxígeno se emplea el vanadio y la citada aleación de cinc o baño de aleación de cinc contiene por lo menos 0,001%, preferentemente 0,075% en peso de vanadio y menos de 0,002% en peso de aluminio.

25. 12^a.- Procedimiento según la reivindicación 6^a o 7^a, caracterizado porque el elemento ávido de oxígeno, se elige del grupo consistente en manganeso, titanio y vanadio, y la aleación de cinc

30.

4 27



o baño de aleación de cinc contiene de 0,1% en peso hasta aproximadamente la composición respectiva eutéctica de un elemento seleccionado de dicho grupo y menos de 0,002% en peso en aluminio.

5. 13ª.- Procedimiento según la reivindicación 12ª, caracterizado porque el revestimiento fundido se expone al aire y concurrentemente se enfria con una velocidad controlada para obtener el color deseado de la película de óxido.

10. 14ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se forma un baño fundido de una aleación compuesta de cinc y, por lo menos, un miembro del grupo consistente en titanio, manganeso, y vanadio, a continuación se oxida la su

15. superficie de dicho baño fundido a una velocidad controlada en presencia de aire para producir una película de óxido de aleación de cinc, del color deseado sobre la superficie de dicho baño y concurrentemente se enfria y remueve dicha película de dicho

20. baño.

15ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 12ª caracterizado porque como gas conteniendo oxígeno libre, se utiliza aire.

25. 16ª.- Procedimiento para la producción de superficies metálicas coloreadas; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria y planos.

Esta Memoria consta de 30 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

Solicitante: COMINCO LTD

A. GOMEZ ACEBO Y MODEY

p. Firmado: F. Hernández Rutz

19 FEB 1968

350645

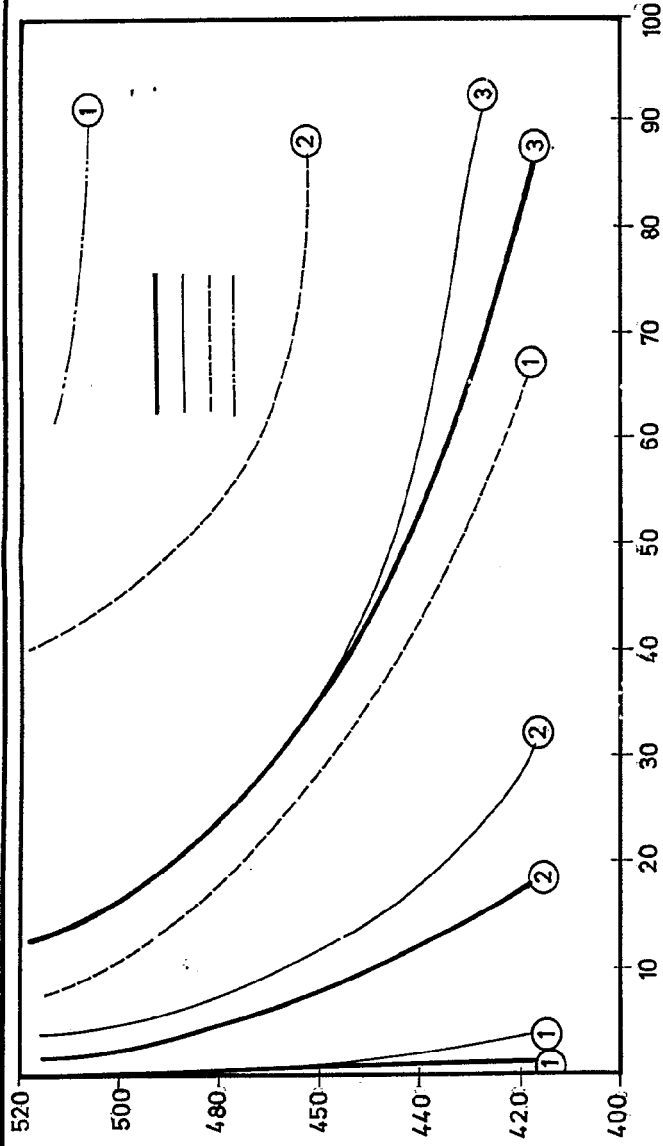


FIG. 1.

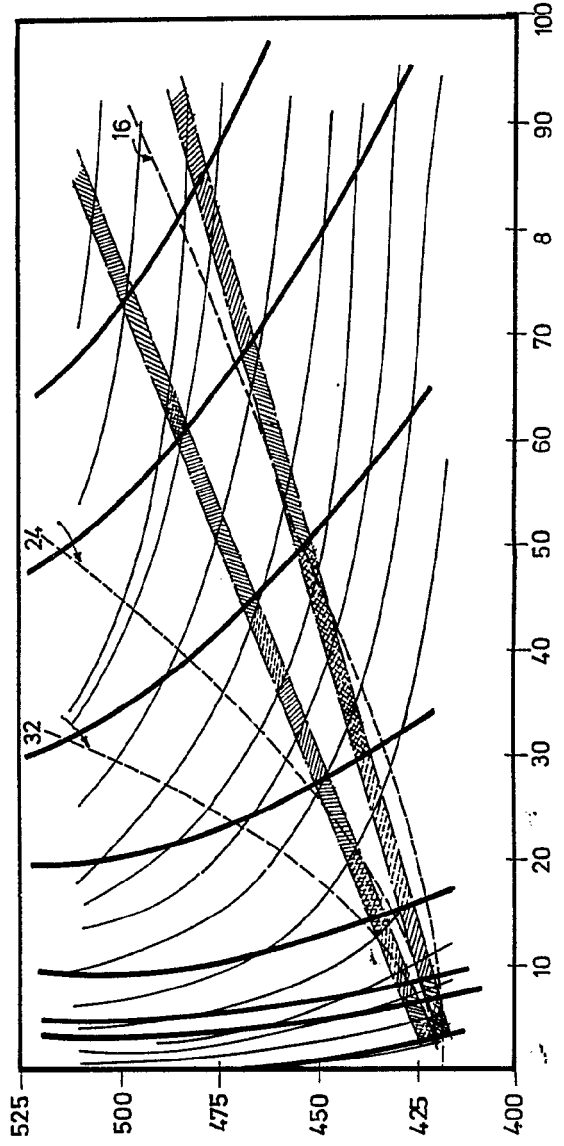
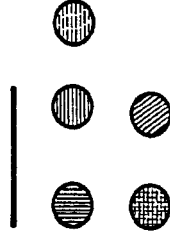


FIG. 2.



ESCALA
VARIABLE



Madrid
L. BOMZ AFRBO Y MODER
Firmado: F. Hernández Rull
19 FEB. 1968

350645

FIG. 1.

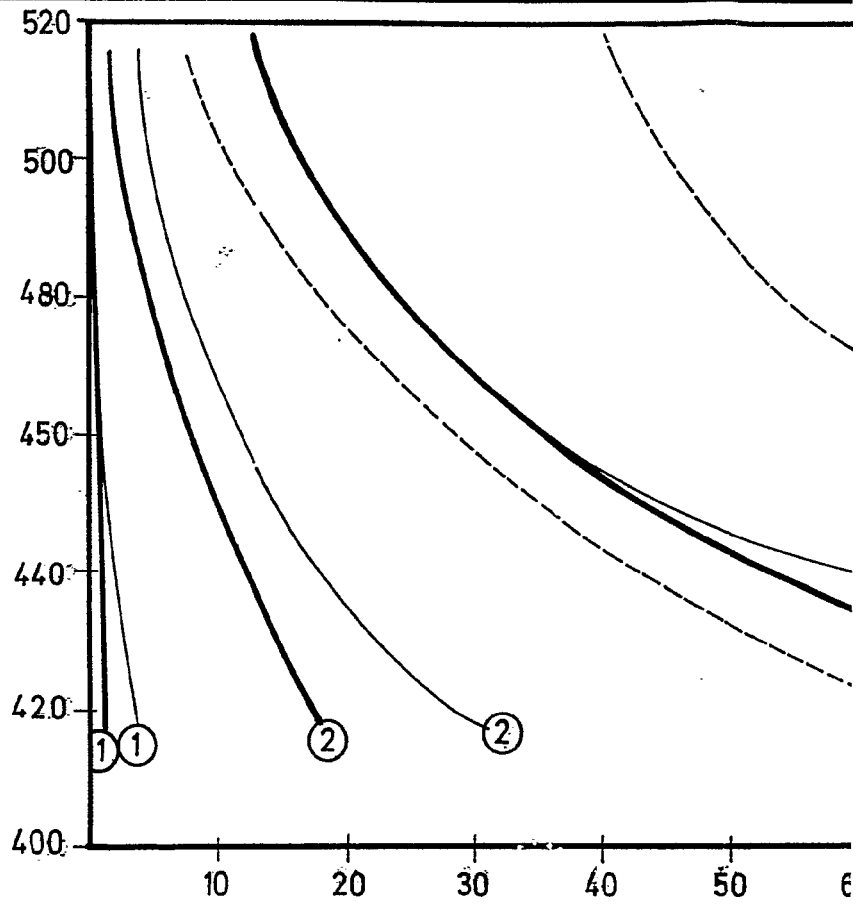
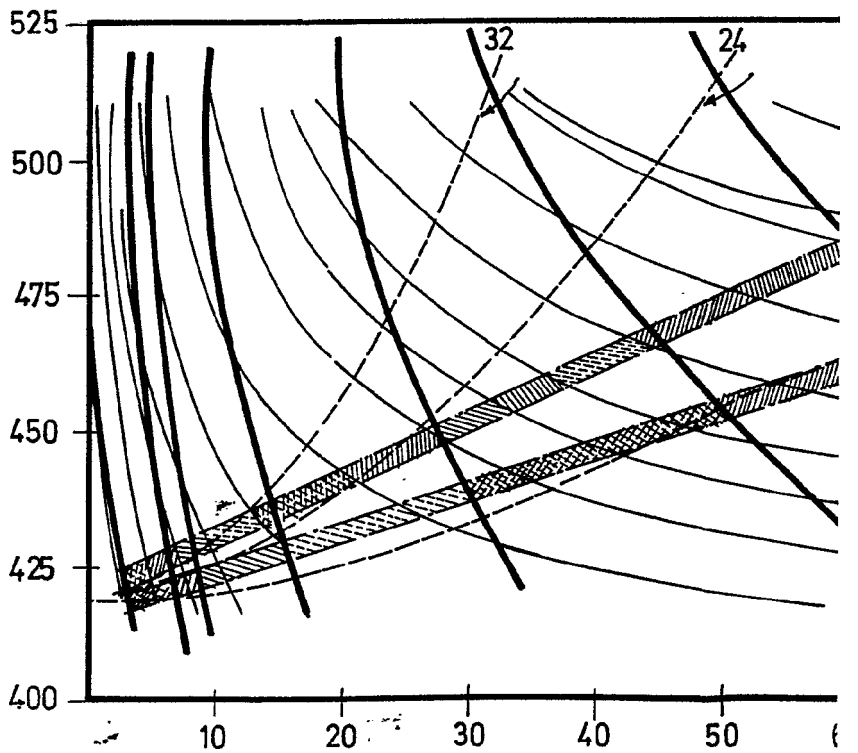


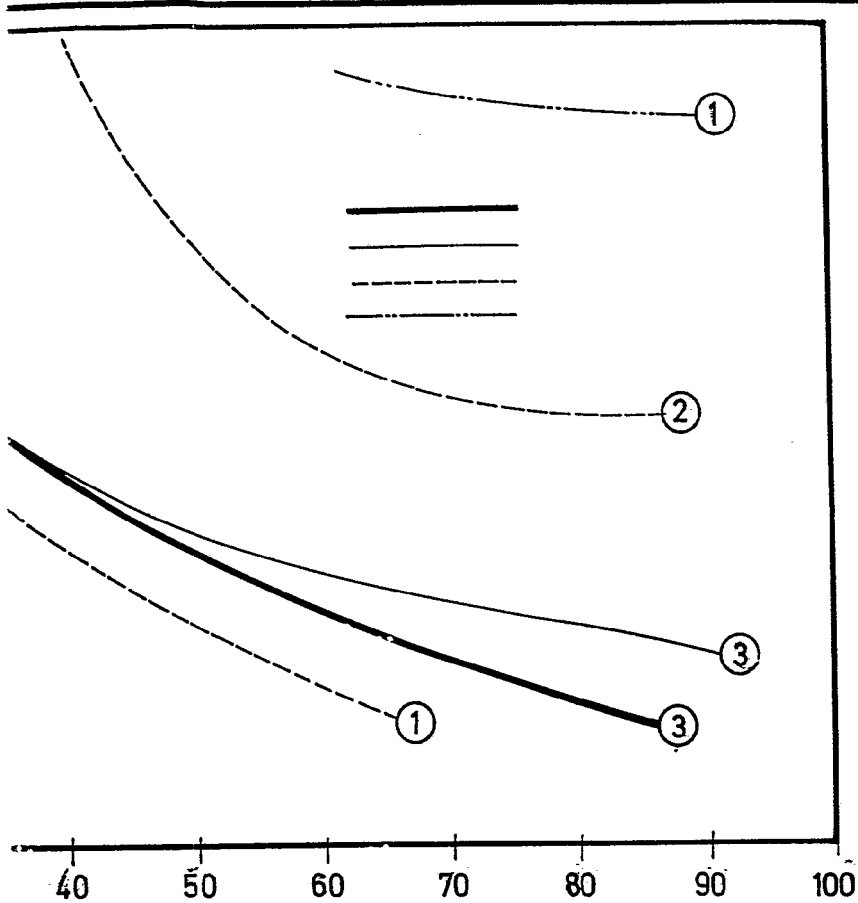
FIG. 2



358645

EN 2 HOJAS.

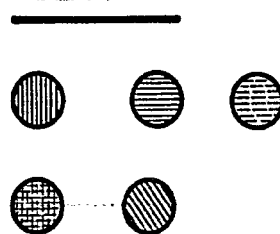
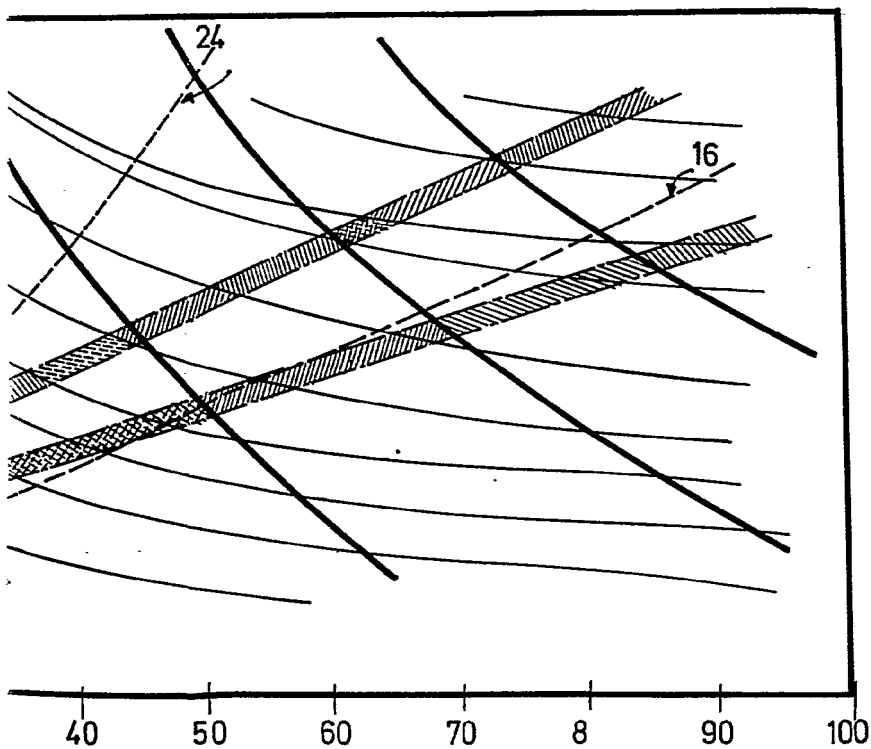
Nº 1



1
2
3



ESCALA
VARIABLE



[Handwritten signature]

19 FEB. 1968

Madrid
A. GOMEZ ACEBO Y MODEY
p. p. Firmado: F. Hernández Rullt

FIG. 3

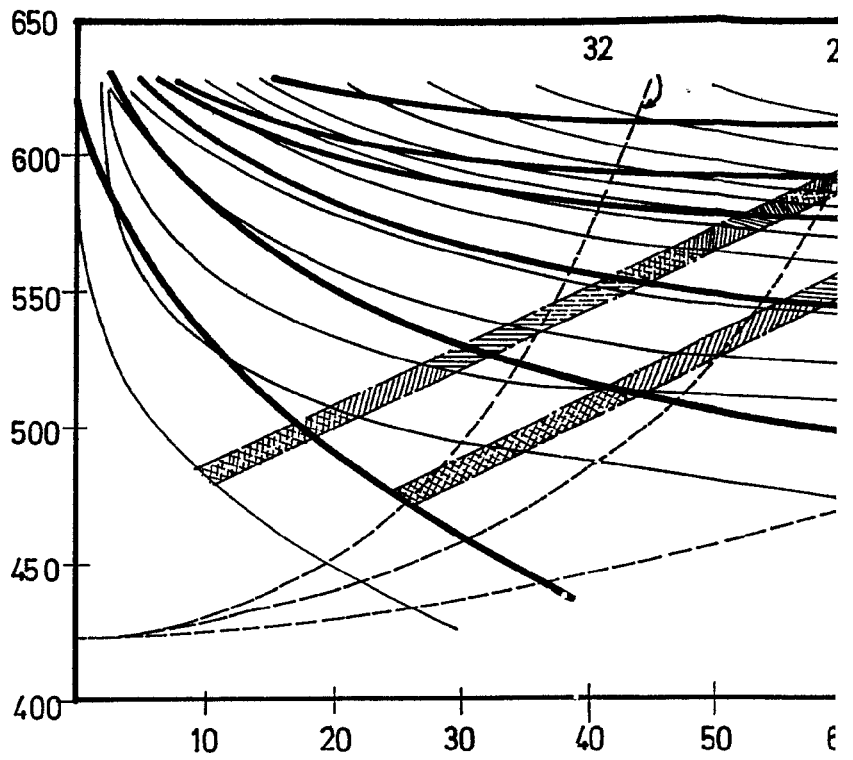
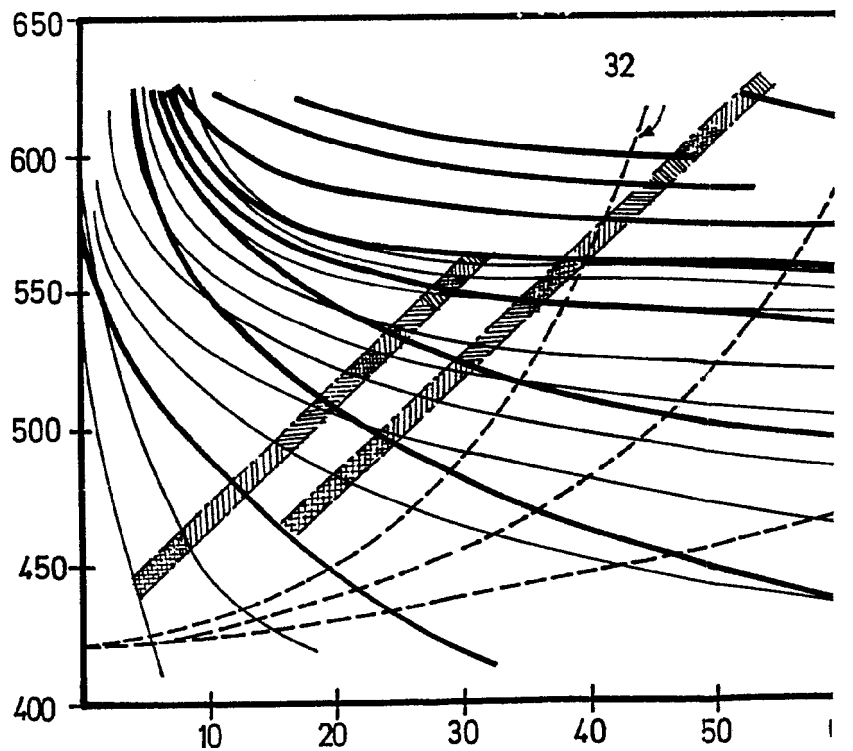
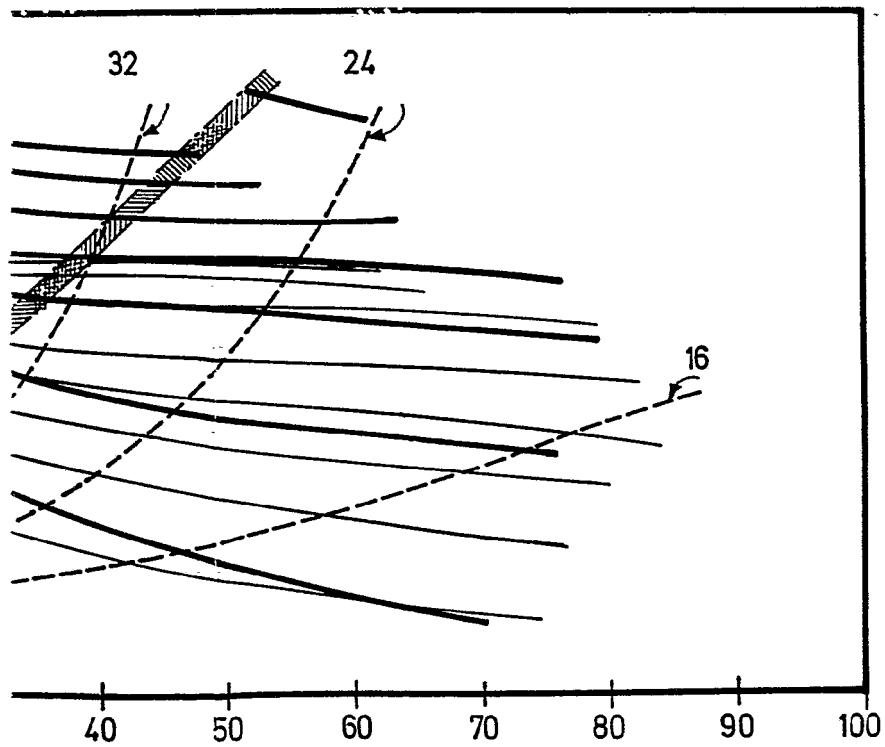
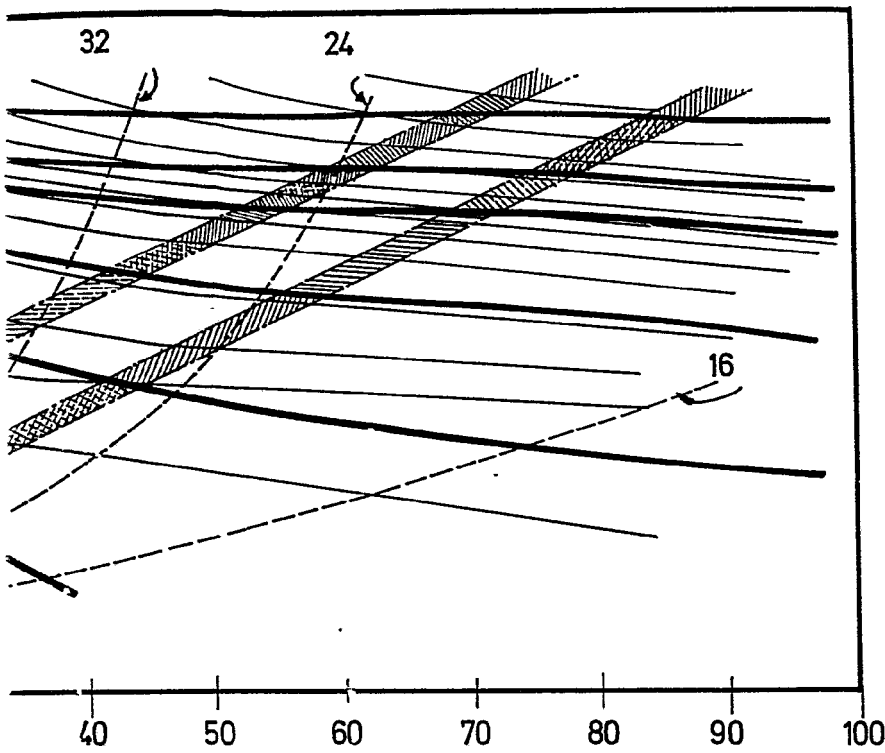
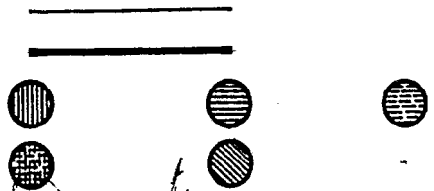


FIG. 4





ESCALA VARIABLE



Madrid 10 FEB. 1938

SOMEZ ACEBO Y MODET
Firmados: F. Hernández Rota