

362523

PATENTE DE INVENCION

Dossier N° 736/68.

Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO DE FOSFATACION DE HIERRO
Y ACERO".



Solicitante SOCIETE CONTINENTALE PARKER, entidad francesa,
residente en : 40 & 42, Rue Chance Milly,
92 CLICHY, Francia.

La presente invención se refiere a un procedimiento perfeccionado de aplicación de un revestimiento de fosfato de calcio sobre hierro y acero.

Desde hace algún tiempo es conocido formar
5. revestimientos de ortofosfato de calcio con ayuda de



soluciones de ortofosfato de calcio que pueden contener eventualmente aceleradores. Pero en la práctica, estos procedimientos no han podido aún implantarse, de modo que en los procedimientos denominados de "fosfatación con formación de capa" se utilizan casi exclusivamente soluciones a base de fosfato de cinc y de fosfato de magnesio.

Si no se aplican soluciones de ortofosfato de calcio, es debido a que la forma en que las capas de fosfato de calcio se forman sobre el hierro y el acero en las soluciones ácidas de fosfato de calcio depende en una amplia medida del pretratamiento que ha experimentado la superficie a revestir. Tal es así que un pretratamiento de las piezas de acero en soluciones acuosas de detergentes fuertemente alcalinos, impide prácticamente toda formación de capa. Solamente pueden observarse algunos aglomerados de cristales en puntos poco numerosos de la superficie del metal. El decapado de las piezas en el ácido clorhídrico o sulfúrico impide igualmente el depósito de revestimientos cristalinos coherentes de fosfato de calcio. Se obtienen capas de revestimiento un poco mejores, pero aún poco satisfactorias, cuando se desengrasa la superficie del metal por medio de disolventes orgánicos y en particular cuando se la seca a continuación con un trapo o de otro modo. Resulta, pues, evidente que en la práctica son probadas las dificultades extremas que hay en formar sobre las superficies de hierro y de acero revestimiento coherente de fosfato de calcio tratándolas en una solución de fosfatación



- a base de fosfato de calcio. Por esta razón, se han puesto en juego además procedimientos en los que la formación de la capa no se produce durante el contacto de la superficie metálica con la solución de baño, sino por humectación de los objetos metálicos con un concentrado de fosfato de calcio y recocido ulterior de la película de solución a elevada temperatura.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- Igualmente son conocidos diversos procedimientos que permiten mejorar la fosfatación en las soluciones de fosfatos formadores de capa por aplicación de un tratamiento previo de enjuagado antes de la fosfatación. Tal es así, por ejemplo, que en la aplicación de capas de fosfato de cinc, resulta extremadamente eficaz pretratar la superficie por una solución de enjuagado previo que contiene un fosfato
- 25.
- 30.



- de titanio activante. Sin embargo, cuando se aplica una solución tal de enjuagado previo de pretratamiento para la fosfatación con ayuda de soluciones de ortofosfato de calcio, no se observa mejora alguna de la formación de capa. Según otro procedimiento conocido, antes de fosfatar las piezas de acero con soluciones de fosfatación cualesquiera, se las enjuaga previamente en soluciones que contienen un fosfato insoluble de un metal divalente o trivalente cualquiera. Estos agentes de enjuagado previo constituyen suspensiones acuosas y deben pulverizarse sobre la superficie metálica a pretratar para ser eficaces. Sin embargo, cuando se ha tratado trabajar, según este procedimiento conocido, ha resultado que las suspensiones de enjuagado previo que contienen fosfato de cinc, magnesio, fenoso, férrico y/o aluminio, aplicadas antes de la fosfatación con ayuda de soluciones de ortofosfato de calcio, no ejercen influencia alguna favorable sobre la formación de capa. Cuando se aplica una suspensión que contiene ortofosfato de calcio como agente de enjuagado previo antes de la fosfatación con ayuda de soluciones de ortofosfato de calcio, se obtienen resultados muy variables.
- La invención trata de evitar los inconvenientes de los procedimientos conocidos. Se refiere a un procedimiento de fosfatación de hierro y de acero en el que se ponen primeramente las superficies a revestir en contacto con una suspensión acuosa adicionada de ortofosfato de calcio primario y/o secundario, cuyo pH va desde 5 a 9, que contiene ortofosfato de
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



5. calcio no disuelto y que está mantenido en dispersión fina, y después se aplica sobre las superficies así pretratadas, un revestimiento de ortofosfato de calcio utilizando una solución de fosfatación con formación de capa, consistente a base de ortofosfato de calcio.

10. Se ha observado de un modo sorprendente que cuando se aplica el procedimiento, según la invención, se obtiene una excelente formación de capa independientemente de la limpieza previa de las piezas. Por tanto, el procedimiento, según la invención, permite por primera vez formar capas de fosfato uniformemente repartidas sobre el hierro y el acero con ayuda de soluciones de fosfato de calcio, independientemente del tipo de pretratamiento, tal como el desengrasado en detergentes alcalinos y disolventes orgánicos, el desherrumbramiento y el decapado en ácido y la limpieza por procedimientos mecánicos, como chorreado en arena o pómez.

15. Se supone que el constituyente activo de la solución de enjuagado previo es difosfato de calcio ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) finamente dispersado. Este se encuentra en efecto bajo forma de depósito, tanto en las soluciones preparadas con CaHPO_4 , como muy verosíblemente, en los baños preparados con ortofosfato mono cálcico, cuando se mantiene el pH en la gama, según la invención.

20. Para obtener el resultado deseado, es necesario respetar en el baño de enjuagado previo la gama de pH indicada de 5 a 9, ya que entonces solamente se obtienen después, en la fosfatación, las capas deseadas

25. 30.



15

de fosfato de calcio de cristales finos, de color gris, uniformemente cubiertas.

5. Cuando el pH del baño de enjuagado previo es inferior a 5, no se obtienen generalmente capas cristalinas cuando se efectúa después el tratamiento por la solución de fosfatación, sino solamente coloraciones mate. Cuando el pH del baño de enjuagado previo es superior a 9, el baño de fosfatación aplicado a continuación no ejerce prácticamente más que una acción de decapado con formación de algunos aglomerados gruesos de cristales.

10. Con los baños de pretratamiento cuyo pH está comprendido entre 5 y 6, se obtienen resultados satisfactorios. Sin embargo, con ciertas calidades de hierro o de acero, cuando se han tratado muchas piezas, puede producirse en el baño de enjuagado previo una pasivación de las superficies que perjudica después a la fosfatación. Si el pH de la solución de pretratamiento es de 6 o por encima de este valor, tal pasivación no se produce incluso tras un uso prolongado. Preferentemente, se opera con baños de enjuagado previo cuyo pH va desde 6 a 7,5.

15. Para mantener el pH deseado y, por tanto, para estabilizar el efecto de enjuagado previo, resulta ventajoso adicionar a la dispersión ortofosfato alcalino como tampón. Preferentemente se adopta una proporción de fosfato alcalino comprendida entre 0,5 y 3 g/l.

20. Como mono ortofosfato de calcio y/o diortofosfato, pueden utilizarse productos comerciales, tales



como $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ o $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

5. También puede prepararse ventajosamente el fosfato de calcio adicionando una solución acuosa de sales solubles de calcio, por ejemplo, cloruro de calcio, a una solución de ortofosfato de sodio cuyo pH está regulado y mantenido entre 4 a 5. El ortofosfato de calcio precipitado se filtra, se lava y se seca.

10. La acción activante de la dispersión de fosfato de calcio depende igualmente de las dimensiones de las partículas y aumentan con el grado de trituración. Se obtienen por ejemplo, excelentes resultados con un fosfato de calcio cuyo 50 %, aproximadamente, tiene dimensiones de granos inferiores a 3, 5 μ y cerca de 90 % tiene dimensiones inferiores a 30 μ . Sin embargo, se obtienen ya resultados satisfactorios con fosfatos de calcio de una granulometría un poco más gruesa. Pero, preferentemente, al menos una parte del ortofosfato de calcio debe tener una dimensión particular inferior a 5 μ .

15. La cantidad de fosfato de calcio utilizada en la dispersión se basa en el grado de afinamiento deseado de la capa y puede estar comprendida entre algunos mg/l y aproximadamente 5 g/l. Proporciones superiores no aportan generalmente una mejora suplementaria, sino que más bien son perjudiciales, ya que corren el riesgo de depositarse sobre las piezas en forma de lodo.

20. Para preparar la dispersión utilizada, según la invención, se introduce ortofosfato de calcio primario y/o secundarios en agua. Es aconsejable utilizar

25. 30.



agua completamente desmineralizada. ¹⁵En embargo, puede utilizarse igualmente agua del grifo a condición de que su dureza total no sobrepase 14° franceses, aproximadamente. En el caso de un agua más dura, resulta ventajoso

5. añadir un agente de ablandamiento. Los agentes de ablandamiento apropiados son, por ejemplo, las sales de sodio, el ácido etilendiamino-tetracético o el ácido nitrilotriacético. Las cantidades a aplicar están basadas en el grado de ablandamiento deseado y preferentemente calculadas estequiométricamente. Cuando se utiliza, por ejemplo, el etilendiaminotetracetato disódico, es preciso, aproximadamente, 39 mg por litro de agua para 1° francés de dureza. Los fosfatos condensados no convienen para ablandar el agua de preparación, ya que
10. disminuyen el efecto de activación del baño de enjuagado previo.

- Un factor decisivo de la eficacia del enjuagado previo, según la invención, es un grado de división tan grande como sea posible de fosfato de calcio en el baño de enjuagado previo. Es por esta razón, que es aconsejable dispersar el fosfato de calcio en el baño agitando intensamente y a continuación mantener igualmente el baño en movimiento enérgico lo más a menudo posible, por ejemplo, por agitación, bombeo o insuflación de aire comprimido.
- 20.
- 25.

Adicionando al baño de enjuagado previo productos de superficie activa, especialmente sustancias no ionógenas, se influencia favorablemente su estabilidad.

- Para preparar la dispersión de fosfato de calcio, puede utilizarse igualmente una solución acuosa de
- 30.



15 ENE 1939

- fosfato, por ejemplo, una solución de fosfatación prácticamente exenta de hierro, a base de fosfato de calcio, regulando su pH entre 5 y 9 por adición de hidróxido, de carbonato o de ortofosfato alcalino, pero es preciso evitar que el pH sobrepase localmente 9 a fin de excluir en una amplia medida la formación conjunta de fosfatos terciarios de calcio. La ventaja práctica de un procedimiento tal consiste en que para preparar la dispersión de enjuagado previo, se utilizan en parte los mismos agentes químicos que para la preparación del baño de fosfatación.

- El baño de enjuagado previo utilizado, según la invención, puede aplicarse por inmersión, por riego y por pulverización, entre la temperatura ambiente y 100°C. Habitualmente no se efectúa un enjuagado con agua entre el enjuagado previo y la fosfatación. Sin embargo, puede efectuarse igualmente tal enjuagado, dado que no perjudica generalmente la eficacia de pretratamiento.

- Para la fosfatación ulterior, pueden utilizarse soluciones conocidas de fosfato de calcio. Principalmente se las aplica por inmersión, pero pueden dar igualmente capas satisfactorias por riego o por pulverización.

- Los ejemplos siguientes ilustran la invención.

EJEMPLO 1 -

- Para preparar el fosfato de calcio utilizado en el baño de enjuagado previo, se comienza por formar tres soluciones: Solución A: 90 g/l de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y 5 g/l de KH_2PO_4 en agua destilada. Solución B: 110 g/l



15 FEB 1959

de $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en agua destilada. Solución C: 20 g/l de KH_2PO_4 en agua destilada.

- En 0,5 litros de solución C, se introduce entonces gota a gota agitando, durante un espacio de tiempo entre 2,5 a 3 horas, 1 litro de solución A y 1 litro de solución B. Se separa entonces el precipitado por filtración, se le lava con la solución C, se le seca a 100°C y se le tritura finamente. Las dimensiones de granos son inferiores a $3,8 \mu$ para el 50% del fosfato de calcio y para el 90 % inferiores a 30μ . Se identifica este cuerpo mediante los rayos X como $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

- Para preparar la suspensión de enjuagado previo utilizada, según la invención, se dispersan finamente 2 g/l de fosfato de calcio citado anteriormente en una solución que comprende 1 g/l de Na_2HPO_4 y 1 g/l de NaH_2PO_4 en agua destilada. Se agita constantemente la solución y se la aplica a la temperatura ambiente. El pH del baño de enjuagado previo es de 7, aproximadamente. Se aplica la suspensión de enjuagado previo durante 1 minuto por inmersión.

- Se desengrasan con un tiempo de inmersión de 10 minutos chapas de acero de calidad RRSt 1405 m (norma DIN 1623, hoja 1) con un detergente fuertemente alcalino a una concentración de 40 g/l en agua, a una temperatura de 95°C y después se enjuagan en agua fría (chapas I). Se tratan otras chapas de la misma manera, pero a continuación se las sumerge todavía 5 minutos a 60°C en ácido sulfúrico inhibido al 10% y después se las enjuaga de nuevo con agua fría (chapas II). Después, con



15 DE 1955

y sin pretratamiento en la suspensión acuosa de fosfato de calcio, se fosfatan las chapas I y II así tratadas con ayuda de tres baños de fosfatación diferentes a base de fosfato de calcio (baños A, B, y C); se las enjuaga a continuación con agua y se las seca. Los procedimientos de fosfatación aplicados en cada caso, así como los resultados de ensayo están recapitulados en la tabla I.

TABLA I.

Formación de capas para:

Baño y condiciones de fosfatación.	Chapas I (desengrasado alcalino)	Chapas II (desengrasado alca lino + de capado)	Chapas I (desengrasado alcalino)	Chapas II (desengrasado alca lino + de capado)
	sin enjuagado previo		con enjuagado previo	
<u>Baño A:</u> 8,5 g/l de Ca; 10,4 g/l de P ₂ O ₅ ; 21,2 g/l de NO ₃ ; 0,4 g/l de NaNO ₂ + y suficiente NaOH para tener: ácido libre 0 a 0,5; ácido total aproximadamente 40; 10 minutos de inmersión a 65°C.	pequeño número de cristales gruesos	pequeño número de cristales gruesos	finamente cristalina, uniforme	firamente cristalina, uniforme
<u>Baño B:</u> 8,5 g/l de Ca; 10,4 g/l de P ₂ O ₅ ; 21,2 g/l de NO ₃ ; 0,5 g/l de Fe (II); suficiente NaOH para tener: ácido libre 0 a 0,5; ácido total aproximadamente 40; 10 minutos de inmersión a 65°C.	"	"	"	"

Baño C: 4,4 g/l de Ca;
19,0 g/l de P₂O₅;
0,8 g/l de NaClO₃ + su-
ficiente NaOH para tener:
ácido libre 0 a 0,5; áci-
do total: 40; 10 minutos
de inmersión a 75°C.

15 FEB 1969



EJEMPLO 2 -

- Para preparar diferentes baños de enjuagado
10. previo, se utilizan siete fosfatos de calcio diferentes:
- 1) Ca (H₂PO₄)₂·H₂O (producto comercial) de la Sociedad Riedel
 - 2) CaHPO₄·2H₂O (producto comercial) de la Sociedad Merck
 - 3) Ca₃(PO₄)₂·xH₂O (preparado según Gmelin, 8ª edición, volumen "Calcio", parte B, entrega 3, página 1.160
15. fin del 3^{er} párrafo completo, según S.B. Hendricks y al., Ind. Enging. Chem. 23 (1931), 1413/8)
- 4) Ca₅(PO₄)₃OH (producto comercial) de la Sociedad Merck
 - 5) Ca₄(PO₄)₃ (preparado según Gmelin, 8ª edición, volúmen Calcio, parte B, entrega 3, página 1.162)
- 20.
- 6) Ca₂P₂O₇ (preparación según Gmelin, l.c. página 1.183, 4º párrafo completo).
 - 7) CaH₂F₂O₇ (preparación según Gmelin, l.c. páginas 1.184/1185).
25. Se trituran cada uno de los fosfatos de calcio en un triturador oscilante y se les pasa por un tamiz de mallas de 40 μ. Se utiliza la parte rechazada del tamiz de 40 μ para la preparación de los baños de enjuagado previo.
30. Se dispersan respectivamente finamente 2 g/l



15 FEB 1969

de los fosfatos de calcio citados anteriormente en un litro de una solución que contiene de 1 g/l de Na_2HPO_4 y 1 g/l de NaH_2PO_4 en agua destilada. El pH de los baños de enjuagado previo está comprendido entre 6,5 y 7.

- 5. Se toman chapas de acero desengrasadas y decapadas como en el ejemplo 1 y se les pone en contacto por inmersión a temperatura ambiente con las soluciones respectivas de enjuagado previo 1 a 7. Además, se pre-tratan las chapas de muestra con una solución que no contiene adición de fosfato de calcio. Después del enjuagado previo, se fosfatan las chapas por inmersión a 55°C durante 10 minutos en una solución que contiene, por litro, 7,3 g de Ca, 10,4 g de P_2O_5 , 16,8 g de NO_3 , 0,013 g de Ni y 0,2 g de NaNO_2 . Se ajusta el ácido libre a 0-0,5 por adición de NaOH. El ácido total es, aproximadamente de 20. A continuación se enjuagan las chapas y se las seca. La tabla 2 expresa los resultados obtenidos con las diversas dispersiones de enjuagado previo.

20.

Tabla 2.

Dispersión de enjuagado previo utilizado	Apreciación de la capa
Muestra	Algunos cristales gruesos
1)	Cristales finos, coherentes
2)	" " "
25. 3)	Algunos cristales gruesos
4)	" " "
5)	" " "
6)	" " "
7)	" " "



15 FEB 1954

EJEMPLO 3 -

Se preparan diversas dispersiones de enjuagado previo que tienen un pH diferente. Con tal fin, se dispersan finamente 2 g de $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (fracción tamizada inferior a 40 μ) en 1 litro de solución que contiene 2 g/l de una mezcla de ortofosfato monosódico y disódico en agua destilada. Se ajusta el pH de las dispersiones entre 4 y 10 (utilizando parcialmente H_3PO_4 o NaOH).

5.

10.

Se toman chapas de acero desengrasadas y decapadas, como en el ejemplo 1 y se las sumerge cada vez durante 1 minuto a la temperatura ambiente, en una de las dispersiones de enjuagado previo. A continuación se fosfatan las chapas por inmersión de la forma indicada en el ejemplo 2. Entonces, se enjuagan las chapas de ensayo y se las seca. Los resultados dados por la fosfatación están indicados en la tabla 3.

15.

Tabla 3.

	pH de la dispersión utilizada	Apreciación de las capas
20.	4,0	Coloración mate azulada
	5,0	Cristales finos, opacos
	6,0	" " "
	7,0	" " "
25.	8,0	Cristales finos translúcidos
	9,0	Cristales translúcidos
	10,0	Solamente algunos cristales gruesos.

EJEMPLO 4 -

30.

Se preparan diversas dispersiones de enjuagado



- utilizando un agua de dureza total diferente. Con tal fin, se dispersan cada vez finamente 2 g/l de $\text{NaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (fracción tamizada inferior a 40 μ) en 1 litro de solución que contiene 1 g/l de Na_2HPO_4 y 1 g/l de NaH_2PO_4 en agua de dureza diferente. Para preparar el baño de enjuagado 1, se utiliza agua destilada. Para el baño 2, se utiliza agua del grifo de 23° franceses. Para el baño 3, se añade al agua del grifo 0,33 g/l de etilendiaminotetracetato disódico. Esta adición tiene por efecto acomplejar la dureza a concurrencia de 9°, aproximadamente, de tal forma que quede una dureza de, aproximadamente, 14°. Para preparar el baño 4, se utiliza agua del grifo añadiendo 0,86 g/l del complejo utilizado para la solución 3. Ello corresponde estequiométricamente a la eliminación de la dureza total.
5.
10.
15.

Los pH de los 4 baños de pretratamiento están comprendidos entre 6,5 y 7.

- Se toman chapas de acero desengrasadas y decapadas, como en el ejemplo 1 y se las pretrata cada una durante 1 minuto a la temperatura ambiente, por inmersión en uno de los baños de enjuagado previo 1 a 4. A continuación se fosfatan las chapas de la forma indicada en el ejemplo 2, se las enjuaga y se las seca. Los resultados obtenidos se indican en la tabla 4.
20.
25.



15

Tabla 4.

Calidad del agua que sirve para preparar el baño de enjuagado previo	Dureza residual del agua	Apreciación de la capa
1) agua destilada	0 ^g	Cristales finos, opacos
2) agua del grifo	23 ^g	Cristales translúcidos
3) " " " 40,33g/l EDTA (2)	14 ^g	Cristales finos, opacos
4) " " " 40,86 g/l EDTA (2)	0 ^g	" " "

(2) etilendiaminotetracetato disódico.

Quede bien entendido que la invención no se limita en modo alguno a las formas de realización descritas, sino que éstas han sido solamente dadas a título de ejemplo.

- N O T A -

15. 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 15 de Enero de 1968, bajo el número P16 96 144.7 (M 76 915 VIb/48 dl), acogiendo 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 DE FOSFATACION DE HIERRO Y ACERO"; caracterizándose por lo siguiente:
30. 1^a.- Procedimiento de fosfatación de hierro



y acero, en el que se ponen las superficies en contacto antes de su fosfatación con una suspensión acuosa de un fosfato insoluble de metal divalente, caracterizado porque se efectúa el pretratamiento con una solución acuosa adicionada de ortofosfato de calcio primario y/o secundario cuyo pH está comprendido entre 5 y 9, preferentemente entre 6 y 7,5 que contiene ortofosfato de calcio no disuelto y que está mantenido en dispersión fina, y después se aplica, en las superficies así pretratadas un revestimiento de ortofosfato de calcio utilizando una solución de fosfatación con formación de capa que es a base de ortofosfato de calcio.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque en la solución de pretratamiento, al menos una parte del ortofosfato de calcio tiene dimensiones de granos inferiores a 5 µ.

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se añade un ortofosfato alcalino como tampón a la solución de pretratamiento.

4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se añade a la solución de pretratamiento complejos exentos de fosfatos.

5ª.- Procedimiento de fosfatación de hierro y acero; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 15 ENE. 1969

SOCIETE CONTINENTALE PARKER

A. GOMEZ ACEBO Y CAÑADA
 Ingenieros de Camión y Carros