



No. 366.004

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE C 23
SUBCLASE F

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: ALLEGHENY LUDLUM STEEL CORPORATION

Residencia: 2000 Oliver Building, PITTSBURGH,
Pennsylvania, U.S.A.

Enunciado: "UN METODO PARA LA PRODUCCION DE ARTI-
CULOS FABRICADOS DE ACERO INOXIDABLE
ENNEGRECIDO".

Prioridad: de la solicitud de patente estadounidense
No. 721.159 del 15 de Abril de 1.968.

MJ/S.

- 1 -



EXTRACTO DE LA DESCRIPCION

Se describe aqui un método de fabricación de tiras, de hojas y elementos parecidos en acero inoxidable ennegrecido, y de artículos conformados a base de acero inoxidable ennegrecido. La tira es producida oxidando la superficie del acero inoxidable para formar un revestimiento de óxido poroso ennegrecido, impregnando este revestimiento con un silicato de metal alcalino, secando y fundiendo el silicato por calentamiento por encima de 760^o C (1400^oF) y aplastando a continuación el acero inoxidable para permitir la fabricación. Los artículos fabricados están realizados preparando la superficie previamente a la oxidación.

El presente invento se refiere a un acero inoxidable ennegrecido adecuado para aplicaciones arquitecturales. Más particularmente el invento se refiere a un procedimiento para hacer hojas de acero inoxidable ennegrecido adecuado para la fabricación de formas arquitecturales.

Previamente, el acero inoxidable revestido y coloreado en negro se habia hecho tratando la superficie del acero para obtener un óxido negro, y aplicando a continuación un revestimiento protector de silicato de un metal alcalino soluble en agua, y sometiendo este a un secado en horno para eliminar el agua. La superficie del acero inoxidable puede ser ennegrecida revistiendola con una solución espesa o gelificada de dicromato de sodio o de potasio en agua, y calentando después la superficie revestida hasta una temperatura suficientemente alta durante un periodo de tiempo que permita la formación de un revestimiento uniforme negro y poroso de óxido en la gama de 1000 á 500.000 angstroms de espesor. El revestimiento de material en exceso y el -

14 ABR



5 óxido negro disperso en la superficie de separación exterior se elimina a continuación con agua, dejando la superficie en un estado que permite su obturación con una solución de silicato de metal alcalino soluble en agua. La composición general de una solución de ennegrecimiento adecuada está constituida por dicromato de sodio o de potasio, un agente espesante, y un agente mojador. Una fórmula típica consiste en 3.000 gramos de dicromato de sodio, 10 -
10 y 2.000 ml. de agua destilada.

15 La solución de ennegrecimiento puede aplicarse al acero inoxidable por inmersión, por frotamiento, cepillado, pulverización, por aplicación mediante rodillo o cualquier otro medio. La solución se aplica en espesor suficiente para cubrir debidamente la superficie y se puede aplicar más de una capa. Después del revestimiento, la reacción de ennegrecimiento se produce colocando la muestra en un horno de aire a temperaturas superiores a 315,5°C (600°F) y preferentemente entre 510°C y 593,3°C (950°F y 20 1.100°F) durante aproximadamente diez minutos para obtener un negro uniforme bueno y profundo. Por debajo de 510°C (950°F), el color tiende a ser gris o marrón y a veces no uniforme. Por encima de 566°C (1.050°F) el color no es uniforme y tiene una tendencia a ser verdoso.

25 El espesor de las capas de óxido (que han sido analizadas casi completamente como siendo compuestos por α -Fe₂O₃ con trazas de α -Fe o cromo) obtenidas por estos métodos varía desde 1.000 angstroms hasta 500.000 angstroms según el método utilizado y las condiciones de la oxidación.
30



La fórmula de la solución de revestimiento incluye la mezcla de silicato de metal alcalino, de un agente -
mojador, y de agua destilada. Se pueden formular diferentes
concentraciones de revestimientos a partir del silicato
5 de sodio calidad "N" (Philadelphia Quartz, Philadelphia,
Pa.) que se utiliza como solución al 100 por 100. Los -
agentes mojadores utilizados son el Wetanol (Glyco Products
Inc., New York) y el Alkanol HCS (E. I. duPont de Nemours
& Company, Wilmington, Delaware). El revestimiento se apli
ca por inmersión, pulverización, revestimiento por circula
10 ción, por rodillos, y por cualquier otro método de aplica
ción. Después de que el revestimiento ha sido aplicado,
se pasa al horno a temperaturas superiores a 148,8°C (300°F)
para eliminar el agua. Cuanto más agua se extrae tanto más
15 insoluble es la capa de silicato y por consiguiente tanto
más difícil es hidratarla de nuevo. Para la mayoría de -
las aplicaciones se utilizan revestimientos que van de -
aproximadamente 0,00125 mm. (50 micro-pulgadas) de revesti
miento tratado a 315,5°C (600°F) durante 5-10 minutos. Es-
20 to representa un ciclo de tratamiento práctico y se obtie
ne un revestimiento protector duradero.

El revestimiento producido por la práctica des-
crita más arriba, ha presentado numerosos problemas. Por
ejemplo, debido a aplicaciones por pulverización deficien-
25 tes, puede notarse dibujos debidos a la pulverización o -
una disminución desigual de la capa en el acero inoxidable
tipo 304 con un acabado mediante muelas y baño químico que
ha sido ennegrecido por el procedimiento de dicromato. -
Estos dibujos debidos a la pulverización pueden ser obser-
30 vados cuando se pulverizan hojas de 101,4 x 202,8 mm. (4 x

4 ABR



8 pulgadas) con una solución al 30% de revestimiento de si
licato de sodio en una instalación de revestimiento, y es
necesario mas recubrimiento para obtener a continuación el
espesor necesario para cubrir este dibujo debido a la pul-
5 verización. Al exponer los revestimientos a una humedad
elevada bajo las condiciones atmosféricas, estos revestimien-
tos producidos de la manera descrita se han tornado blancos
en ciertas zonas de toda la hoja negra. Para las pruebas
de humedad, el lado revestido de las muestras de 101,4 x
10 202,8 mm. (4 x 8 pulgadas) se exponen a vapor de agua a
26,73°C - 32,2°C (80-90°F) y los otros lados de las muestras
a la temperatura ambiente. Esto produce una diferencia de
temperatura que hace que el vapor de agua se condense encima
o dentro del revestimiento, lo que representa una condición
15 atmosférica muy severa. Esta prueba difiere de las pruebas
de humedad de niebla normales en las que la muestra está si
tuada enteramente en el armario de control de humedad y no
existe ninguna diferencia de temperatura.

Con arreglo al invento, se provee un método para
20 producir hojas, tiras, y elementos parecidos de acero ino-
xidable ennegrecido, y unos artículos fabricados de acero
inoxidable ennegrecido. El material de acero inoxidable -
ennegrecido se produce oxidando la superficie de la hoja,
de la tira o de cualquier elemento parecido de acero inoxi-
25 dable para producir un revestimiento de óxido poroso, im-
pregnando el revestimiento con un silicato de metal alcali-
no, secando y fundiendo el revestimiento de silicato por
calentamiento a una temperatura superior a 760°C (1.400°F),
preferentemente encima de 871°C (1.600°F) y aplastando a -
30 continuación el acero inoxidable para permitir su fabrica-



14 APR 1963

ción. Se puede realizar el aplastamiento por nivelación mediante extensión. Los artículos fabricados con acero inoxidable ennegrecido pueden realizarse de acuerdo con el invento dando la forma a la hoja o la tira o al elemento -
5 cualquiera de acero inoxidable para obtener el artículo - que tiene la forma deseada, preparando la superficie del artículo fabricado y oxidando esta superficie del artículo fabricado para producir un revestimiento de óxido poroso -
10 negro, impregnando el revestimiento de óxido con un silicato de metal alcalino, secando y fundiendo el revestimiento de silicato calentandolo a una temperatura superior a 760°C (1.400°F).

Los siguientes ejemplos ilustrarán la práctica del invento para producir un acero inoxidable ennegrecido superior a los productos similares fabricados por métodos convencionales. Una muestra de acero inoxidable tipo 304 con un scabado por medio de muela y baño químico que ha sido ennegrecido por el procedimiento de dicromato fundido y revestido de dos capas de una solución de silicato de sodio al 30% y tratado después de cada capa, ha sido situado en un armario QCT. Esta muestra negra revestida había sido comprobada previamente para verificar su adaptabilidad a la soldadura, y un cierto número de barras habían sido soldadas por puntos a la muestra. Al exponerlo a la humedad de condensación, el revestimiento desarrolló manchas blancas salvo en las zonas inmediatas a la soldadura por puntos que había alcanzado temperaturas más elevadas. Una muestra no tratada del material que había sido comprobada previamente en el armario QCT y que se había enblanquecido debido a un revestimiento espeso y un tratamiento inadecua-

14 ABR.



do, se sometió al fuego o se fundió a una temperatura de 982°C (1.800°F) durante 5 minutos y se obtuvo un ejemplar negro vidrioso y transparente. Al exponerlo en el armario QCT durante el mismo periodo de tiempo, aproximadamente 24 horas, no se observó ningún emblanquecimiento. Después de 5 meses de exposición, una muestra similar no mostró ningún signo de emblanquecimiento o de deterioro de cualquier clase. Se fundió material adicional tratado de la misma manera a diferentes tiempos y temperaturas y en la tabla I se describen estas operaciones. La eliminación del agua - alrededor de 648,8 á 760°C (1.200 á 1.400°F) hizo que el revestimiento de silicato formase burbujas y se tornase - blanco. Temperaturas de 816°C (1.500°F) y superiores durante 5 minutos han hecho que el silicato fluya y se haga transparente. La fusión de los revestimientos de silicato de sodio no se realizó a la temperatura superior a 648,8°C - (1.200°F) en los tratamientos convencionales debido a la - formación de burbujas o espuma en el revestimiento, y los óxidos formados por coloración térmica u oxidación química descritos en la Patente 3.125.471 no son bastante espesos. (1.000 angstroms ó menos) para evitar la oxidación ulterior de la superficie, ó no son bastante porosos para permitir la salida del silicato fundido para formar una capa continua, y tienden a disolverse en el vidrio de silicato incluso a temperaturas tan bajas como 371°C (700°F). Los intentos para fundir muestras espesas (0,0025 mm. - 100 micro-pulgadas) revestidas de silicato de sodio y coloreadas térmicamente han producido la disolución del óxido en el silicato fundido a temperaturas de 816°C (1.500°F) ó superiores, y el silicato formó perlas y permitió que el substrato



se oxide y tenga una apariencia no uniforme.

TABLA I

5	Las muestras de acero inoxidable tipo 304 con acabado por muela y baño químico, que habían sido ennegrecidas utilizando el procedimiento de dicromato fundido y revestidas por pulverización con una solución de silicato de sodio al 30%, han sido tratadas a 315,5°C (600°F) después de fundir cada capa en tiempos y temperaturas diferentes. - Se obtuvo un revestimiento muy espeso (Aproximadamente 0,005 mm.-200 micro-pulgadas).
10	1. Según se reciben - negro bien uniforme con apariencia brillante. 2. 648,8°C (1.200°F) - 5 minutos. Toda la superficie se emblanqueció. Revestimiento con burbujas. 3. 704°C (1.300°F) - 5 minutos. Toda la superficie se emblanqueció. No tan malo como la muestra 2. 4. 760°C (1.400°F) - 5 minutos. El emblanquecimiento disminuye. Aparece más negro.
15	5. 816°C (1.500°F) - 5 minutos. Se acerca a una buena uniformidad del negro. Todavía existe un poco de blanco. 6. 871°C (1.600°F) - 5 minutos. Se nota que el revestimiento ha fundido, y se ven muy pocas partículas blancas.
20	7. 871°C (1.600°F) - 10 minutos. El revestimiento fundido muy liso. El brillo se asemeja al de la muestra original. 8. 871°C (1.600°F) - 15 minutos. Identico a la muestra 7. 9. 927°C (1.700°F) - 5 minutos. Idéntico a la muestra 7.
25	10. 982°C (1.800°F) - 5 minutos. Aglomerados aislados en toda la superficie. 11. 1.038°C (1.900°F) - 5 minutos. Se notan más aglomerados en la superficie. 12. 1.093°C (2.000°F) - 5 minutos. Grandes perlas en toda la superficie de la muestra.

Para producir artículos fabricados a base de acero inoxidable ennegrecido es necesario preparar la superficie del acero inoxidable antes de la oxidación. La pre-



paración de la superficie es una forma de abrasión en la que los desperfectos de superficie se corrigen. Los artículos fabricados típicos que pueden ser producidos son - productos tubulares tales como los que son adaptados para aplicación arquitectural. Sin embargo se pueden fabricar otras formas más complicadas de una manera similar y se les puede ennegrecer por oxidación según se ha descrito - más arriba. Los revestimientos de óxido ennegrecido reciben un acabado por impregnación con un silicato metálico alcalino y se obtura fundiendo el silicato a una temperatura superior a 760°C (1.400°F). En el caso de hojas y tiras de acero inoxidable ennegrecido, que reciben una forma después del tratamiento para colorear la superficie es necesario aplastar ésta antes de darles la forma.

En la práctica, el método mejorado consiste en oxidar la superficie del acero inoxidable utilizando el procedimiento del dicromato descrito más arriba para conseguir una capa de óxido poroso bastante espesa para proteger la superficie del material y permitir que el silicato que se aplica después penetre en la capa de óxido donde se funde más tarde. El silicato de sodio soluble en agua puede aplicarse utilizando uno cualquiera entre varios métodos y se trata a continuación después de cada capa a una temperatura de aproximadamente 315,5°C (600°F) durante 5 minutos para eliminar el agua de la solución, con un espesor resultante de 0,0025 mm. (100 micro-pulgadas) ó más . A continuación se funde el silicato a una temperatura de 760°C (1,400°F) o superior durante un cierto tiempo para obtener un revestimiento continuo exento de agua.



La utilización de un revestimiento fusible soluble al agua es muy ventajosa respecto a los procedimientos de fritaje, inmersión o lodo de vidrio que se limitan a métodos de aplicación comunes con suspensiones ó lodos.

5 El silicato soluble en agua penetra igualmente en el óxido poroso y tiene un mejor contacto que un material con partículas de grandes dimensiones que funde en la superficie. Igualmente, la fusión o el tratamiento al horno a temperaturas elevadas no ha sido práctico antes debido a

10 la oxidación de la superficie que dá una apariencia de color no uniforme y no conviene para aplicaciones arquitecturales. Nuestro procedimiento de ennegrecimiento elimina este problema y permite la obtención de un producto vídrioso negro con excelentes propiedades de resistencia a

15 la intemperie.

Las siguientes pruebas han sido realizadas para determinar las propiedades del revestimiento negro fundido.

Muestras de acero inoxidable tipo 304 con un acabado por muela y baño químico, de un tamaño de 101,4 x 202,8 mm. (4 x 8 pulgadas) que habían sido ennegrecidas - utilizando el procedimiento del dicromato y revestidas por pulverización con silicato de sodio al 30% han sido revestidas por inmersión y tratadas a 315,5°C (600°F) para obtener el revestimiento más espeso. A continuación se fundieron las muestras a 982°C (1.800°F) durante 5 minutos para obtener un revestimiento contínuo negro y brillante. Después de 5 meses de exposición a una pulverización de sal, al Weather-Ometer, a la humedad de niebla, en un armario QCT y a las condiciones atmosféricas no se produjo

20

25

30



ningún cambio en las muestras.

Prueba de Vapor.

Una muestra de acero inoxidable normalmente ennegrecido tratado con una capa de aproximadamente 0,00125
5 mm. (50 micro-pulgadas) de revestimiento tratado ha sido comprobada comparándola con el material fundido a alta temperatura en un autoclave de presión de vapor. El material normal mostró signos de deterioro después de 15 minutos de exposición a una presión de vapor de 2,265 Kg. (5
10 libras). El material fundido o sometido a alta temperatura empezó a mostrar signos de disolución del revestimiento solamente después de 4 horas con una presión de vapor de 2,265 Kg. (5 libras).

Resistencia a la Abrasión.

15 Las pruebas de abrasión fueron realizadas en muestras de 101,4 x 101,4 mm. (4 x 4 pulgadas) de material fundido (816°C - 982°C / 1.500°F - 1.800°F), de material normal tratado a 315,5 °C (600°F) y de material como ennegrecido o no revestido. La prueba se realizó en un
20 Taber Abrader utilizando muelas CS-10 con una carga de 1.000 gramos. Esta evaluación ha sido basada en el número de ciclos de desgaste necesarias para romper inicialmente la capa hasta el sustrato. Después de 10 ciclos en la muestra como ennegrecida o no revestida, el óxido negro ha
25 sido eliminado mostrando el sustrato brillante. El material normal tratado mostró una ligera rotura después de 100 ciclos y el material fundido mostró una ligera rotura después de 1.000 ciclos.

Características Químicas.

30 Muestras del material fundido fueron -



comprobadas localmente durante 24 horas con soluciones al 10 % de las sustancias químicas siguientes:

- a. Cloruro de sodio - ningún cambio.
- b. Acido clorhídrico - ningún cambio.
- 5 c. Hidróxido de sodio - ningún cambio.
- d. Acido sulfúrico - la muestra empieza a mancharse.
- e. Acido nítrico - El revestimiento está eliminado cerca de los bordes de la muestra. Puede ser debido a una fractura relacionada con el borde de cizallamiento.
- 10 f. Aceite - ningún cambio.
- g. Cemento - ningún cambio, algún residuo.

Prueba de choque.

15 Las pruebas de choque han sido realizadas utilizando un Gardner Impact Tester, y estas pruebas indican que la muestra no puede ser comprimida. La rotura de revestimientos se produjo con impactos directos de 304 cm.-453 g. (10 pies-libras). Con una prueba de impacto inverso, la muestra de 0,75 mm. (0,05 pulgada) de espesor no mostró
20 ningún signo de deterioro del revestimiento con un impacto de 2.432 cm - 453 g. (80 pies-libras).

Prueba de Freno de Banda.

25 Un panel de 101,4 x 202,8 mm. (4 x 8 pulgadas) de material fundido ha sido probado en el aparato de comprobación de mandril cónico y no se observó ningún astillamiento o rotura en toda la gama de las pruebas de banda. Se aplicó cinta de celofán a la banda y no se observó revestimiento u óxido negro al sacar la cinta.

30 Solventes.



La exposición del material fundido o cloruro de metileno, a alcohol etílico, a metil-etil ketona y a acetato de butilo durante 25 horas no produjo ningún cambio en el revestimiento.

5 Es evidente que se pueden realizar varios cambios y modificaciones sin salirse del espíritu del invento, por consiguiente el alcance del invento será limitado solamente por las reivindicaciones adjuntas.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

- REIVINDICACIONES -

1. Un método para la producción de artículos fabricados de acero inoxidable ennegrecido, caracterizado porque se da forma a la hoja, a la tira u otro elemento de acero inoxidable, para obtener un artículo fabricado, se prepara la superficie de dicho artículo fabricado, se oxida la superficie de dicho artículo fabricado para producir un revestimiento de óxido poroso ennegrecido, se impregna dicho revestimiento de óxido con un silicato de un metal alcalino, y se seca y funde dicho silicato calentándolo a una temperatura superior a 760° C (1.400° F).

2. Un método para producir hojas, tiras y otros elementos parecidos de acero inoxidable ennegrecido, caracterizado porque se oxida la superficie de dicho acero inoxidable para producir un revestimiento de óxido poroso ennegrecido, se impregna dicho revestimiento de óxido con un silicato de metal alcalino, se seca y se funde dicho silicato calentándolo a una temperatura superior a 760° C (1.400° F) y aplastando dicho acero inoxidable para permitir la fabricación del artículo.

3. Un método según las reivindicaciones 1 ó 2,



caracterizado porque dicho acero inoxidable se oxida con una solución de dicromato de un silicato metálico alcalino.

4. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 ó 3, caracterizado porque dicho acero inoxidable se oxida para producir un revestimiento de óxido de 1000 a 500.000 angstroms de espesor.

5. Un método según una cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque dicho acero inoxidable recibe la forma de un artículo tubular.

6. Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN METODO PARA LA PRODUCCION DE ARTICULOS FABRICADOS DE ACERO INOXIDABLE ENNEGRECIDO".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de catorce páginas mecanografiadas.

Madrid, 14 de Abril 1.969

BERNARDO UNGRIA

P.P.