

P.- 42.229

File 903.248
U.S. S.N. 520.671
Nicholas P. Klaas
and Ralph W. Reed

369410

369410

Memoria descriptiva



20-1-69

para solicitar PATENTE DE INTRODUCCION en ESPAÑA por 10 años

a nombre de MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY

entidad / de nacionalidad norteamericana

con domicilio en 3M Center, Saint Paul, Minnesota, Estados Unidos de América

por: "UN METODO DE PROVEER A UN SUSTRATO METALICO, SELECCIONADO DE LA CLASE QUE CONSISTE EN ACERO Y ACERO GALVANIZADO, DE UN RECUBRIMIENTO DE FOSFATO INORGANICO, UNIFORME, FUERTEMENTE ADHERENTE"(Clase Internacional C 23 f)

13.8.1969



Esta invención se refiere a la aplicación de recubrimientos protectores o decorativos, a una extensa variedad de superficies. Sin embargo, esta Invención concierne, principalmente, a la aplicación de uno o más recubrimientos a un sustrato metálico.

5

Quando una superficie metálica ha de recibir un recubrimiento, la industria confía, casi por completo, en métodos químicos de pre-tratamiento de la superficie. Por ejemplo, al aplicar un recubrimiento de fosfato a una superficie de acero dulce, es tradicional seguir las etapas de: (1) desengrasar con tricloroetileno, (2) lavar durante periodos de tiempo variables, con limpiadores ácidos o álcalis diluidos, (3) aclarar, y (4) sumergir en un baño de solución de fosfato. Este proceso global es muy difícil de controlar satisfactoriamente; las pequeñas variaciones, inevitables, en las composiciones de limpieza, el proceso de recubrimiento, la solución de fosfato y/o la superficie metálica, conducen, a menudo, a cambios sustanciales tanto en la apariencia como en el resultado del producto terminado. Los recubrimiento gruesos, granulares o aún discontinuos, que se obtienen frecuentemente, se sabe que están sujetos a corrosión, fallos en la adhesión o ambas cosas. Además, está llegando a ser un problema industrial en aumento, el acondicionar los residuos generados por los métodos químicos de limpieza.

10

15

20

25

Las técnicas de fosfatación de la técnica anterior, basadas en métodos mecánicos de preparación de la superficie han demostrado ser inferiores a los métodos químicos, dada la excesiva separación de sus-

30



trato, la contaminación superficial, las tensiones introducidas en el metal, el peligro para el personal operante, y la menos efectiva prevención de la corrosión.

5 La presente Invención proporciona un nuevo procedimiento de recubrimiento que incluye un método para el tratamiento previo de superficies, que supera las desventajas de los métodos previamente conocidos de la técnica anterior. Este procedimiento hace posible preparar superficies metálicas recubiertas que se distinguen por su uniformidad y - dependiendo del sustrato

10 específico y del material depositado - lustre, resistencia a la corrosión y otras cualidades deseables. El nuevo procedimiento de esta Invención es sencillo, extremadamente rápido, puede llevarse a cabo a temperatura ambiente y hace posible técnica y económicamente, obtener recubrimientos inusitados o únicos. La cantidad de sustrato separada es mínima y el procedimiento está sujeto a desviaciones extensas en las condiciones operatorias sin cambio significativo en la calidad del trabajo producido. Los recubrimientos aplicados a una superficie pre-tratada conforme a esta Invención, generalmente se adhieren con mayor tenacidad que los recubrimientos aplicados a superficies pre-tratadas por cualquiera de las técnicas químicas o mecánicas convencionales.

15

20

25

 Según la invención, se aplica un recubrimiento a un sustrato, forzando contra la superficie del sustrato, una estructura abrasiva de baja densidad, resistente, flexible, y elástica, comunicando un movimiento relativo a las superficies que se ponen en contacto

30



y aplicando, prontamente, al sustrato un material de recubrimiento protector, decorativo o de modificación. La estructura abrasiva contiene gránulos abrasivos que son más duros que el sustrato y que están firmemente unidos a una matriz que es, por si misma, elástica. Aunque este procedimiento separa, típicamente, no mas de unos $1,27 \times 10^{-3}$ mm de la masa del sustrato, bajo condiciones operatorias que varían ampliamente, el recubrimiento resultante es, sorprendetemente, más uniforme, continuo y adherente que los obtenidos hasta la fecha con cualquiera de los métodos comerciales, químicos o mecánicos, de preparación de la superficie.

Un tipo de estructura abrasiva que puede utilizarse para la práctica de esta invención, es una rueda de espuma de poliuretano de baja densidad, resistente, y elástica, que tiene gránulos abrasivos distribuidos completamente dentro del propio poliuretano. Tales productos tienden a generar más calor que los productos abrasivos de baja densidad descritos en el párrafo subsiguiente y también son algo menos conformes, pero pueden utilizarse en operaciones en que no son de importancia primordial la temperatura baja de operación y la elevada conformabilidad.

Una realización preferente de la estructura abrasiva utilizada para llevar a la práctica esta invención está descrita en la Patente de EE.UU. nº 2.958.593, expedida a Howard L. Hoover, Eugene J. Dupre y Walter J. Rankin, el 1 de Noviembre de 1960. Esta patente describe un artículo abrasivo de baja densidad, elástico, que contiene en toda su extensión distribuido, de forma

20



5 sustancialmente uniforme, un gran número de miembros fi-
brosos orgánicos, resistentes, flexibles, entrelazados,
unidos en juntas que están ampliamente espaciadas
a lo largo de dichos miembros, de manera que hay seccio-
nes de miembros fibrosos relativamente grandes, libres
de unión a otros miembros fibrosos. Los gránulos abra-
sivos están distribuidos al azar en puntos espaciados
a lo largo del artículo y unidos a los miembros fibrosos.
10 Productos de este tipo pueden adquirirse de Minnesota
Mining and Manufacturing Company de St. Paul, Minnesota,
bajo la denominación comercial "Scotch-Brite", material
abrasivo de baja densidad.

15 Con anterioridad a la presente Invención
fueron conocidos como limpiadores excelentes, productos
abrasivos de baja densidad, como los descritos en la
patente de Hoover y otros, que quitaban las incrustacio-
nes y la herrumbre de superficies metálicas y las comu-
nicaban un aspecto único, a la vez que separaban muy po-
co metal base. Sin embargo, cuando el metal base hubo
20 de proveerse con un recubrimiento subsiguiente, los pro-
ductos abrasivos de baja densidad fueron considerados me-
nos deseables que los medios de abrasión más agresivos,
que se pensó exponían una superficie altamente reactiva
de metal virgen. Por ejemplo, una cinta recubierta de
25 abrasivo, que es más eficaz para la separación, se con-
sideró también más eficaz para generar una superficie
metálica en la que podría esperarse la adhesión de re-
cubrimientos subsiguientes. Sin embargo, los metalistas
habían encontrado con anterioridad, que aún las cintas
30 recubiertas de abrasivo eran mucho menos eficaces que el

369410



tratamiento químico, para preparar una superficie para
el recubrimiento. De aquí que el empleo de los aún
menos agresivos, productos abrasivos de baja densidad
estaba contraindicado. Sin embargo, se ha descubierto;
5 sorprendentemente, que un procedimiento en el que se
aplican recubrimientos a superficies metálicas, a con-
tinuación de un tratamiento previo con abrasivos de ba-
ja densidad, proporciona productos que tienen propiedades
únicas e inesperadas, no alcanzables mediante cualquiera
10 de los métodos de la técnica anterior.

Al objeto de ilustrar la invención, sin
limitarla de ninguna manera, se enumeran seguidamente
varios ejemplos representativos.

15

EJEMPLO I

Para comparar varias técnicas de prepara-
ción de superficies, se pre-trataron doce muestras de
5 x 15 cm de acero galvanizado, calibre 20, por cada
uno de los siguientes caminos:
20 (a) Abrasivo de baja densidad.- Se formó un rodillo de
20 cm de diámetro y 7,5 cm de ancho, aproximadamente,
agrupando discos abrasivos de baja densidad sobre un eje
y comprimiéndoles hasta una densidad de 4,8 discos por
cm de anchura. El material abrasivo de baja densidad era
25 del tipo descrito en la Patente de Hoover, Dupre y Rankin
2.958.593, concretamente "Scotch-Brite" Tipo A, Muy Fino,
en el que partículas de óxido de aluminio de grado
280-600, estaban unidas a fibras de nylon de 15 deniers
30 con resina fenol-formaldehído, teniendo el material unos

13.8.1969

369410



6,35 mm de espesor y un volumen vacío superior al 90% aproximadamente. El rodillo se montó después en una máquina "Speedsander" y se hizo funcionar a 1200 r.p.m. mientras las muestras se pasaron dos veces por debajo de éste a una velocidad de 9,14 metros por minuto.

5

Al efectuar este ensayo se empleó cinta adhesiva, sensible a la presión, doble recubierta, para adherir las primeras y las segundas muestras a la cinta transportadora, en línea con su dirección de movimiento, colocando una tercera muestra entre las primeras dos muestras, pero no adherida a la cinta. Después del tratamiento previo se desecharon la primera y la segunda muestra y la tercera (intermedia) muestra se retuvo para el ensayo. Un medidor, conectado al motor de conducción, indicó que el consumo de energía fué aproximadamente de 0,2 caballos de vapor por cm de anchura de muestra, por encima de la requerida para accionar el motor en estado descargado.

10

15

20

25

(b) Cinta recubierta de abrasivo.- Se montó una cinta abrasiva, recubierta con óxido de aluminio de grado 320, sobre una máquina "Speedsander", donde se arrastró sobre una rueda de contacto de caucho, de 40 en el durómetro, dentada, de 23,75 cm de diámetro y accionada a 1200 r.p.m. Cada muestra pasó bajo la cinta a una velocidad de alimentación de 9,14 metros por minuto, situándose la separación negativa existente entre el panel y la cinta abrasiva, en el mínimo para obtener una muestra visualmente limpia, en una sola pasada.

30

(c) Cepillo de alambre.- Se montaron dos cepillos de alambre de acero inoxidable Nº 154, de 2,5 cm de ancho

13.8.1969



x 20 cm de diámetro en la máquina "Speedsander" y se accionaron a 1200 r.p.m. El diámetro aproximado de la cerda era de 0,28 mm. Las muestras fueron pasadas bajo los cepillos dos veces, a una velocidad de 9,14 metros por minuto, siendo el consumo de energía, aproximadamente, 0,2 caballos por cm de anchura de muestra, por encima del estado descargado.

5

(d) Chorro de arena.- Gránulos de óxido de aluminio de Grado 180, se lanzaron desde la abertura de la boquilla de 6,35 cm de una pequeña pistola de chorro de arena, siendo la presión del aire de 6,32 kgs/cm², man., aproximadamente. Las muestras se mantuvieron separadas 30 cm de la fuente y se movieron hasta que no fué evidente contaminación y la superficie apareció uniforme tanto en acabado como en limpieza.

10

15

(e) Químico.- Se sumergieron las muestras durante 2 minutos en una solución al 2,5 % de "Parco Cleaner 341" a 82 - 88°C (la sustancia de limpieza contenía en peso, aproximadamente 2% de NaHCO₃, 1,3% de Na₃PO₄, borato sódico equivalente a un contenido en boro del 0,034% y una pequeña cantidad de agente humectante), Las muestras se enjuagaron a fondo en agua corriente y se sumergieron en una solución al 6% de H₂SO₄. Después se escurrió cada muestra y se dejó secar.

20

25

Cada una de las sesenta muestras se numeró, desecó, pesó y sumergió en una solución al 6%, agitada, de "Bonderite 37" mantenida a 68°C ("Bonderite 37" es una solución fosfatante, registrada, que puede adquirirse de la Compañía Parker Rust Proof, que contiene, por litro, aproximadamente 3,34 gramos de Zn⁺⁺, 2,63

30

369410



gramos de Ni^{++} , 0,53 gramos de $SO_4^{=}$ e iones fosfato equivalentes a 4,12 gramos de P. Se cree que consta esencialmente de dihidrogenofosfato de zinc, sulfato de níquel y sustancias reactivas de oxidación). Tres muestras de cada lote se separaron después de cada uno de los siguientes tiempos: 1/2, 1, 2, y 4 minutos. Después de separadas del baño de fosfato, se enjuagaron durante 30 segundos, a 68°C, con una solución convencional de ácido fosfórico-ácido crómico (0,2 gramos de "Parcolene 8B", que puede adquirirse de la Compañía Parker Rust Proof, por litro de agua) y secaron durante 10 minutos a 177°C. Las 60 muestras se pesaron después para determinar la cantidad de recubrimiento de fosfato que había sido aplicado. Los datos de las muestras representativas están tabulados seguidamente:

TABLA I

20	Ganancia en peso de la muestra gramos respecto al tiempo de inmersión				
	<u>Pre-tratamiento</u>	<u>30 seg.</u>	<u>1 min.</u>	<u>2 min.</u>	<u>4 min.</u>
	Abrasivo de baja densidad	0,0160	0,0187	0,0191	0,0201
25	Cinta recubierta de abrasivo	0,0138	0,0346	0,0387	0,0313
	Cepillo de alambres	0,0134	0,0140	0,0145	0,0141
	Chorro de arena	0,0295	0,0310	0,0303	0,0311
	Químico	0,0129	0,0226	0,0239	0,0222

30 Entonces se tomaron fotomicrografías (360 x)



de una muestra de cada lote de tres que habían sido fosfatadas durante 4 minutos. Se midieron después las impresiones de estas fotomicrografías para determinar el tamaño promedio del cristal de fosfato; los resultados se indican en la Tabla 2

TABLA 2

Pretratamiento	Accelerador en PO_4	Tamaño promedio del cristal Micras
Abrasivo de baja densidad	Ninguno	2,33 x 2,33
Cinta recubierta de abrasivo	Ninguno	18,1 x 9,4
Cepillo de alambre	Ninguno	52,8 x 25,4
Chorro de arena	Ninguno	36,6 x 12,5
Químico	Ninguno	47,2 x 14,8

Sobre la superficie recubierta de fosfato de las muestras se vertió después una composición constituida por 250 partes de aceite de linaza crudo, 500 partes de ligroina y 6 partes de solución secante metálica (52,45% de ligroina; 6,75% de solución de naftenato de cobalto conteniendo 6% de Mn; 22,80% de solución de naftenato de plomo conteniendo 24% de Pb), después de lo cual las muestras se mantuvieron en posición vertical durante una hora a 24°C para facilitar el escurrido, y se curaron durante 24 horas a 85°C, todo ello según los procedimientos descritos por R.C. Ulmer en Uhlig "The Corrosion Handbook" (John Wiley & Sons, New York, 1948)



en la pág. 870. El extremo inferior de las muestras se marcó y los bordes de las muestras se protegieron después con cinta protectora para evitar fallos en los bordes, en un medio corrosivo.

5 Se determinó entonces la resistencia a la corrosión, comparativa, de las diversas muestras, colocando veinte muestras de acero galvanizado (una de cada lote de tres) en una cámara ASTM B117 y sometiéndolas a un ensayo de corrosión de "niebla salina", conforme con
10 el procedimiento de ensayo ASTM nº 117-57T. Las muestras fueron inspeccionadas a intervalos regulares, haciéndose una estimación en cada inspección del tanto por ciento de la superficie recubierta, expuesta, que había fallado por formación de herrumbre. El ensayo se repitió dos
15 veces (una vez con cada una de las dos muestras restantes, de cada lote de tres), colocando las muestras correspondientes en una diferente situación en la cámara para anular cualquiera variable de colocación. Los resultados de este ensayo, promediados para las tres muestras de cada
20 lote, están resumidos en la Tabla 3:

369410



TABLA 3

Pre-tratamiento	Tiempo de inmersión en PO ₄	Fallo de la superficie en tanto por ciento respecto al tiempo en la cámara de niebla salina, horas							
		4	8	12	16	24	56	88	116
Abrasivo de baja densidad ...									
	30 seg.	0	0	0	0	0	0	0	2
	1 min.	0	0	0	0	0	0	0	1
	2 min.	0	0	0	0	0	0	0	0
	4 min.	0	0	0	0	0	0	0	0
Cinta recubierta de abrasivo...									
	30 seg.	25	50	90	100	100	100	100	100
	1 min.	0	40	95	100	100	100	100	100
	2 min.	10	45	90	100	100	100	100	100
	4 min.	0	10	30	30	35	40	60	65
Cepillo de alambre....									
	30 seg.	0	10	30	35	40	50	60	65
	1 min.	0	2	15	15	20	40	50	60
	2 min.	0	0	0	2	5	20	25	30
	4 min.	0	0	0	0	5	10	20	25
Chorro de arena ...									
	30 seg.	0	5	65	65	70	70	70	70
	1 min.	2	5	60	70	70	70	70	70
	2 min.	5	5	5	10	15	35	50	55
	4 min.	0	0	0	2	5	30	30	50
Limpieza química ...									
	30 seg.	0	2	15	25	70	95	95	95
	1 min.	0	10	30	85	85	85	85	85
	2 min.	0	20	70	95	95	95	95	95
	4 min.	0	2	35	80	95	95	95	95

369410



EJEMPLO II

Ciento veinte muestras de acero laminado en frío de calibre 18, de 5 x 15 cm, fueron pretratadas de la misma manera que las muestras de acero galvanizado del Ejemplo I; con la excepción de que las muestras pretratadas químicamente fueron sumergidas durante 2 minutos en H_2SO_4 del 12%. Cada muestra se numeró entonces, se desecó y se pesó.

La mitad de las muestras fueron fosfatadas exactamente de la misma forma que las muestras de acero galvanizado del Ejemplo I, mientras que la otra mitad se fosfató en un baño que contenía, además de la solución de fosfato, 0,0375 partes de un acelerador convencional, registrado (Compañía Parker Rust Proof, Nº 131) por 100 partes de agua. Se pesó después la totalidad de las muestras para determinar la cantidad de recubrimiento de fosfato que había sido aplicado. Los datos de las muestras representativas están tabulados en la Tabla 4:

369410



TABLA 4

	Pre-trata- miento	Acele- rador en el PO ₄	Ganancia en peso de la muestra, gramos, respecto al tiempo de inmersión			
			30 seg.	1 min.	2 min.	4 min.
5	Abrasivo de baja densidad ..	No	0,0109	0,0178	0,0234	0,0245
	Cinta recubier- ta de abrasivo ..	No	0,0016	0,0104	0,0167	0,0176
10	Cepillo de alambre	No	0,0014	0,0151	0,0238	0,0348
	Chorro de arena	No	0,0093	0,0200	0,0401	0,0324
	Químico	No	0,0013	0,0052	0,0176	0,0275
15	Abrasivo de baja densidad ..	Si	0,0107	0,0186	0,0231	0,0234
	Cinta recubier- ta de abrasivo..	Si	0,0069	0,0163	0,0271	0,0271
	Cepillo de alambre	Si	0,0023	0,0122	0,0239	0,0356
	Chorro de arena.	Si	0,0098	0,0215	0,0396	0,0339
20	Químico	Si	0,0014	0,0069	0,0228	0,0386

25 Entonces se tomaron fotomicrografías (360 x) de una muestra de cada lote que había sido fosfatado durante 4 minutos. Se midieron después las impresiones de estas fotomicrografías para determinar el tamaño promedio del cristal de fosfato; los resultado están tabulados en la tabla 5:

369410



TABLA 5

	Pre-tratamiento	Acelerador en el PO_4	Tamaño promedio del cristal Micras
5	Abrasivo de baja densidad.....	No	13,3 x 6,6
	Cinta recubierta de abrasivo..	No	17,8 x 3,8
	Cepillo de alambre.....	No	19,2 x 8,6
10	Chorro de arena	No	21,2 x 16,6
	Químico	No	75,2 x 15,0
	Abrasivo de baja densidad	Si	2,4 x 1,86
15	Cinta recubierta de abrasivo	Si	15,6 x 4,9
	Cepillo de alambre	Si	29,6 x 8,3
	Chorro de arena	Si	10,2 x 6,0
20	Químico	Si	25,0 x 9,3

25 Las muestras se recubrieron después con aceite de linaza y se ensayó su resistencia a la corrosión como en el Ejemplo I. El acero laminado en frío es, naturalmente, más sensible a la corrosión de lo que es el acero galvanizado; por tanto, las muestras de acero laminado en frío, recubiertas de aceite de linaza, secas, tienen intrínsecamente, menos resistencia a la corrosión que sus correspondientes de acero galvanizado. Los

20 AG



resultados de corrosión están resumidos en las Tablas
6 y 7

TABLA 6.- ACERO LAMINADO EN FRIO. SIN ACELERADOR

Pre-tratamiento	Tiempo de inmersión en el PO ₄	Fallo de la superficie en tanto por ciento respecto al tiempo en la cámara de niebla salina, horas				
		2	4	6	8	10
Abrasivo de baja densidad						
	30 seg.	5	10	70	90	100
	1 min.	0	0	0	30	65
	2 min.	0	0	0	0	0
	4 min.	0	0	0	0	0
Cinta abrasiva						
	30 seg.	0	50	100	100	100
	1 min.	0	20	25	85	95
	2 min.	0	0	10	70	90
	4 min.	0	5	35	50	60
Cepillo de alambre						
	30 seg.	10	75	95	100	100
	1 min.	0	0	10	50	70
	2 min.	40	70	85	95	100
	4min.	10	40	70	80	85
Chorro de arena						
	30 seg.	0	65	95	100	100
	1 min.	0	10	35	95	100
	2 min.	0	0	15	35	90
	4 min.	0	15	50	70	85
Limpieza química						
	30 seg.	70	90	95	95	100
	1 min.	0	95	100	100	100
	2 min.	10	80	100	100	100
	4 min.	0	0	30	85	95

13.8.1969

- 16 -

369410



TABLA 7.- ACERO LAMINADO EN FRIO. ACELERADOR

Pre-tratamiento	Tiempo de inmersión en el PO ₄	Fallo de la superficie en tanto por ciento respecto al tiempo en la cámara de niebla salina				
		horas				
		2	4	6	8	10
Abrasivo de baja densidad						
	30 seg.	0	0	0	30	85
	1 min.	0	0	0	5	20
	2 min.	0	0	0	0	0
	4 min.	0	0	0	0	0
Cinta abrasiva						
	30 seg.	0	95	100	100	100
	1 min.	0	10	25	55	95
	2 min.	0	25	50	70	80
	4 min.	0	5	20	50	90
Cepillo de alambre						
	30 seg.	10	50	90	100	100
	1 min.	0	60	95	100	100
	2 min.	20	75	95	100	100
	4 min.	10	15	25	45	55
Chorro de arena						
	30 seg.	0	40	90	95	100
	1 min.	0	10	70	95	100
	2 min.	0	20	35	50	80
	4 min.	0	20	50	75	90
Limpieza química						
	30 seg.	20	95	100	100	100
	1 min.	10	95	100	100	100
	2 min.	10	60	90	100	100
	4 min.	10	65	95	97	97

La comparación de las Tablas 6 y 7 revela los paneles pre-tratados con la rueda de abrasivo de baja densidad y sumergidos en fosfato exento de acelerador



durante 1 minuto, al menos, tenían una resistencia a la
corrosión mucho mejor que las muestras pre-tratadas por
cualquier otro método y sumergidas tanto en fosfato
exento de acelerador como en fosfato con acelerador con-
vencional. Dado que la naturaleza de las soluciones de
fosfato con acelerador, es impredecible y está sujeta
a cambios con el paso del tiempo, el tratamiento previo
con abrasivos de baja densidad ofrece, así, un camino
para simplificar la fosfatación del acero laminado en
frío a la vez que se obtienen resultados mejorados.

La solución de fosfato puede ser pulverizada
sobre la superficie metálica a la vez que tiene lugar
el tratamiento con el abrasivo de baja densidad, obte-
niéndose resultados que son, sustancialmente, similares
a los obtenidos en el tratamiento de los ejemplos ante-
riores. Se obtienen, asimismo, resultados excelentes
cuando en lugar de la solución acuosa de fosfato se emplea
una solución de un fosfato en un disolvente orgánico y
un cerrador hermético (por ejemplo, "Kephos 92"), sir-
viendo el cerrador para mejorar la resistencia a la
corrosión aún más y proporcionar una base para subsi-
guientes capas de esmalte o de laca.

El análisis de los Ejemplos I y II muestra que:
Para soluciones de fosfato y metal base, idénti-
cos, los cristales de fosfato formados sobre el metal
tratado previamente con abrasivo de baja densidad fueron,
por lo general, más pequeños y casi más equiaxiales que
los formados siguiendo cualquier otro método de pre-tra-
tamiento. Significativamente, sin embargo, la resis-
tencia a la corrosión no fué, por necesidad, inversamen-



te proporcional al tamaño del cristal de fosfato. Así
pues, el tamaño promedio del cristal, cuando se aplicó
una solución de fosfato exenta de acelerador, a mues-
tras de acero laminado en frío, tratadas previamente
5 con abrasivo de baja densidad, fué de 13,3 x 6,6 micras,
mientras que el tamaño promedio del cristal cuando se
aplicó una solución de fosfato con acelerador, a mues-
tras pre-tratadas al chorro de arena, fue solamente,
10 de 10,2 x 6,0; sin embargo, cuando estos dos tipos de
muestra (2 minutos de inmersión en fosfato, en cada
caso) se recubrieron con aceite de linaza y se ensaya-
ron para comprobar su resistencia a la corrosión, la
muestra pre-tratada con el abrasivo de baja densidad
no mostró herrumbre después de 10 horas en la "niebla
15 salina", mientras que la muestra pre-tratada al chorro
de arena, mostró el 80% de herrumbre.

La resistencia a la corrosión no fue, nece-
sariamente, directamente proporcional al peso de fosfa-
to depositado sobre las muestras. Así pues, aunque la
20 Tabla 4 muestra que el peso de fosfato depositado en 4
minutos fue inferior, por lo general, para las muestras
pre-tratadas con abrasivos de baja densidad que para
las muestras pre-tratadas de cualquiera otra manera,
las Tablas 6 y 7 muestran que la resistencia a la co-
25 rrosión de las muestras recubiertas que habían estado
sometidas a un pre-tratamiento con abrasivo de baja den-
sidad fué en extremo superior a la de las muestras re-
cubiertas que habían estado sometidas a cualquier otro
tipo de pre-tratamiento.

30 Para idéntico metal base, la resistencia a



la corrosión de las muestras pre-tratadas con abrasivo de baja densidad, recubiertas con solución de fosfato, exenta de acelerador, durante 2 minutos al menos, fue en extremo superior a la resistencia a la corrosión de las muestras pretratadas por cualquier otro método y tratadas tanto con solución de fosfato con acelerador como con solución de fosfato sin acelerador, durante tanto tiempo como 4 minutos.

Los resultados de estos dos experimentos conducen a la conclusión de que el tratamiento previo con productos abrasivos de baja densidad, comunica a la superficie de acero y de acero galvanizado que ha de fosfatarse y pintarse, un efecto sin par. La razón de este fenómeno es desconocida.

EjemPlo III

Acero laminado en frío, calibre veinte, que tenía un recubrimiento de óxido "negro" se desengrasó con tricloroetileno y se estañó, tratándole como sigue:

(1) Se sometió a abrasión manteniéndole en la mano de un operario y presionándole contra una rueda giratoria de abrasivo de baja densidad (1) de 30 cm de diámetro x 7,5 cm de ancho que se hizo funcionar a 1.100 r.p.m. con un consumo de potencia de 0,04 caballos de vapor por cm de ancho por encima de las condiciones en ausencia de carga.

(1) La rueda de abrasivo de baja densidad se formó plegando en acordeón una tira de 7,5 cm x 11,9 m, del mismo tipo de material abrasivo de baja densidad descrito en el ejemplo 1, comprimiéndole ligeramente en un bloque que tenía 7,5 cm x 7,5 cm de sección transversal, haciendo un anillo con el bloque y adhiriéndole a la periferia de un núcleo de acero de 12,5 cm de diámetro, definiendo los bordes plegados de la tira los lados de la rueda resultante.

369410

20 A



(2) Se enjuagó con agua a temperatura ambiente

(3) Se recubrió electrolíticamente en forma convencional, es decir, se sumergió en la solución de recubrimiento durante 15 segundos a 12,6 voltios y una densidad de corriente de 48,4 amperios por decímetro cuadrado. (La solución de recubrimiento se preparó disolviendo las siguientes sustancias en 4 litros de agua: sulfato estannoso, 400 gramos; H_2SO_4 concentrado, 120 gramos; ácido tartárico, 120 gramos; gelatina, 20 gramos; beta-naftol, 4 gramos). Con propósitos de comparación se prepararon de la misma manera dos lotes de muestras de acero laminado en frío; en uno de los lotes de Etapa de abrasión, 1, se reemplazó por decapado, durante 12 segundos, en H_2SO_4 del 6% a 82 °C; y en el otro lote esta etapa de decapado se insertó entre las Etapas 1 y 2. Las muestras experimental y de control se sometieron después al ensayo de retraso en el decapado, un método para comprobar la calidad de un recubrimiento electrolítico, empírico pero extensamente empleado. Según este ensayo las muestras, en primer lugar, se desestañaron sumergiéndolas en el reactivo de Clarke (20 gramos de trióxido de antimonio disueltos en 1 litro de ácido clorhídrico de peso específico 1,16) hasta un minuto después de que hubo cesado todo desprendimiento gaseoso. Las muestras se lavaron con agua y se frotaron con un paño. Las muestras limpias se oxidaron después durante 30 segundos en una solución de hidróxido sódico al 10% a 90°C, a la cual se había añadido peróxido de hidrógeno en cantidad suficiente para producir el burbujeo de oxígeno. Las muestras oxidadas se sumergieron a continua-



ción en ácido clorhídrico 6 N, calentado a 90°C y se registró el tiempo, antes de que se alcanzara una proporción prudencial de disolución del hierro o de desprendimiento de hidrógeno. La resistencia a la corrosión es inversamente proporcional a este tiempo de retraso en el decapado, un máximo de 10 segundos y, preferentemente, no más de 5 segundos, se considera la línea divisoria entre la calidad buena y la calidad dudosa. Los resultados están tabulados en la Tabla 8:

5

10

TABLA 8

Tratamiento previo al recubrimiento			Tiempo de retraso en el decapado, segundos
Abrasivo de baja densidad	Decapado	Enjuagado	
x	-----	x	3
-----	x	x	12
x	x	x	7

15

20

Es evidente que se obtienen resultados mejorados cuando la etapa convencional de decapado va precedida de abrasión con un abrasivo de baja densidad; sin embargo, los mejores resultados se obtienen cuando no interviene tratamiento químico entre la abrasión y la electrodeposición.

25

369410



EJEMPLO IV

Veinte muestras de un acero denominado comúnmente "placa negra" se estañó electrolíticamente como sigue:

5 (1) Se limpió, catódicamente, durante 5 segundos a 71 - 82°C en un electrólito constituido por Na_2CO_3 al 4 - 6%, con una densidad de corriente de 5.4 amperios por decímetro cuadrado con un ánodo de barra de carbón. (El desengrasado, habitualmente necesario
10 antes de la limpieza catódica, no fue necesario ya que no se había aplicado aceite a la superficie del acero antes del envío).

(2) Se lavó con agua caliente, a 71 - 82°C, durante varios segundos.

15 (3) Se sometió a abrasión con un material abrasivo de baja densidad del tipo descrito en el Ejemplo I, en el que discos comprimidos sobre un eje, formaban un rodillo que tenía 5,6 discos por cm de ancho. A la vez que el acero se hizo pasar bajo el rodillo a 15,2
20 m por minuto, se accionó el rodillo en dirección opuesta a 1100r.p.m. y se pulverizó agua entre el rodillo y la pieza de trabajo. Un medidor conectado al motor indicó que el consumo de potencia fue, aproximadamente, de 0,04 caballos por cm de pieza de trabajo por encima de la
25 requerida para hacer funcionar el motor en estado descargado. La separación del sustrato fue, aproximadamente, de 21,5 miligramos por decímetro cuadrado.

(4) Se limpió durante 5 segundos con H_2SO_4 al 3 - 3,5% a 71°C.



(5) Se lavó con agua desmineralizada a 27°C.

(6) Se recubrió electrolíticamente durante 15 segundos a 57 - 66°C con una densidad de corriente de 10,8 amperios por decímetro cuadrado, en un electrolito agitado, preparado disolviendo los siguientes productos químicos en 1 litro de agua desmineralizada:

5

- NaF y NaHF₂ (mezclados en la relación 1:1) 33,6 gramos
- SnCl₂ 30 gramos
- Na₄Fe(CN)₆·10H₂O 0,13 a 0,4 gramos
- Abrillantador comercial 79 ml

10

Para baños halogenados de estañado, por ejemplo, "AA2" que puede adquirirse de Du Pont

15

- NaCl 33,6-37,3 gramos

Se mantuvo el pH del electrolito entre 3 y 3,3 añadiendo HCl.

20

(7) Se sumergió durante 2 segundos en una solución, a 49°C que contenía 3,7 gramos de NaHF₂ por litro.

(8) Se lavó durante 1-2 segundos con agua desmineralizada, a 71°C.

25

(9) Se lavó durante 1-2 segundos en una solución, a 71 - 82°C, que contenía 1,5 gramos de NH₄Cl por litro.

(10) Se secó con aire forzado a temperatura ambiente.

30

(11) Se fundió e hizo fluir la lámina de estaño sujetando firmemente la muestra recubierta electrolíticamente entre dos barras colectoras de cobre,



5 aplicando a través de la muestra corriente alterna, a 90 voltios, hasta que la típica lámina mate de estaño depositada electrolíticamente empezó a fluir y se hizo brillante. El estaño fundido se dejó al aire durante 0,35 segundos y se enfrió con agua a temperatura ambiente.

10 La calidad del recubrimiento de estaño se comprobó entonces, según el ensayo industrialmente aceptado⁽²⁾ del Par de Estaño de Aleación (Alloy Tin Couple), o ATC, de la siguiente manera

(12) Se limpió, catódicamente, según el procedimiento descrito en la Etapa 1.

15 (13) Se desestañó electrolíticamente en solución al 5% de NaOH a un voltaje constante de corriente continua de 0,4 voltios, para exponer la capa de aleación hierro-estaño, adyacente a la base de acero, conectándose un "shunt" de 0,1 ohmios a través del suministro de energía. El estaño se disolvió selectivamente en el ánodo, empleando un cátodo de acero inoxidable diez veces mayor que la zona de hoja de lata a desestañar.

20 (14) Se secó la muestra sumergiéndola en alcohol etílico y evaporando el alcohol a temperatura ambiente.

(15) Se colocó la parte posterior de la

25 _____
(2) Detalles del ensayo y sus efectos electroquímicos se describen, extensamente en "The Alloy-Tin Couple Test—Un nuevo instrumento de Investigación," CORROSION, Asociación Nacional de "Ingenieros de Corrosión", Febrero de 1961, Volumen 17, pags 85t - 92t, y en la Patente de EE.UU. 3.087.871.

369410

20 AGO.



muestra sobre un trozo de soporte de plástico y se tapó completamente el frente de la muestra con cera fundida, excepto una zona elíptica, inscrita, de 2,33 centímetros cuadrados.

5 (16) Se colocaron las muestras de manera que la capa expuesta de aleación hierro-estaño estuviera de cara a un ánodo de estaño puro en una célula hermética especialmente construida, en la que se había introducido
10 zumo de pomelo, previamente privado del oxígeno disuelto y que contenía 100 p.p.m. de SnCl_2 . La célula se mantuvo bajo presión positiva de N_2 purificado, a temperatura ambiente durante todo el período de ensayo. Se midió la corriente que circulaba entre la muestra en ensayo y el ánodo de estaño puro, después de 20 horas, frenando
15 el cortocircuito entre los electrodos y leyendo rápidamente la caída de potencial, a través de una resistencia de 27,9 ohmios. La lectura se convirtió en microamperios por centímetro cuadrado, el valor ATC.

20 El electrólito de zumo de pomelo utilizado en el ensayo ATC se considera como representativo de una amplia gama de productos que incluyen productos de frutos cítricos, melocotones, piñas, peras, y tomate. El ensayo, que se cree mide el efecto de las discontinuidades de la aleación y la naturaleza del metal base expuesto, se relaciona con el desestañado galvánico de latas
25 que contienen productos ácidos, en ensayos de rendimiento de envase, que pueden requerir dos años. Valores bajos de ATC aseguran buena resistencia a la corrosión. El recubrimiento de estaño ácido de Grado A se define como una
30 lámina que tiene un valor promedio de 0,050 y el 95% de

13.8.1969

- 26 -

369410



23 AGO 1969

los valores por debajo de 0,085 microamperios por centímetro cuadrado.

5 Las veinte muestras preparadas según este ejemplo se compararon con veinte muestras de control (idénticas, excepto la omisión de abrasión en la Etapa 3). No se encontraron valores de las muestras experimentales en la zona más alta de 0,081 - 0,100 microamperios por centímetro cuadrado, en la que se situaron como el 10% de los valores de las muestras control.

10 Aunque el 90% de las muestras experimentales tenían valores ATC inferiores a 0,060, solo el 60% de las muestras de control caía en esta zona. Los valores ATC promedio, para las muestras experimentales y de control fueron, respectivamente, 0,38 y 0,54. Así pues, el acero tratado según este ejemplo produjo un recubrimiento

15 de estaño ácido comprendido correctamente dentro de los límites para el Grado A, mientras que el mismo acero base, cuando se trató convencionalmente, produjo un recubrimiento de estaño, no aceptable para la clasificación en el Grado A.

20

Las muestras experimentales y de control comparables, se analizaron después electrolíticamente⁽³⁾ para determinar el peso de aleación hierro-estaño. Las muestras de control dieron un promedio de 78 gramos de aleación hierro-estaño por caja de base, mientras que

25 las muestras experimentales dieron un promedio de 65 gramos de estaño por caja de base. Así pues, a pesar de

(3) Método descrito en el artículo "Determinación electrolítica de Pesos de Recubrimiento de Estaño y Aleaciones Estaño-Hierro, sobre Hoja de Lata" C.T. Kunze, y A.R. Willey, Journal of Electrochemical Soc., Vol. 99, Septiembre, 1952.

30



tener un peso inferior de aleación hierro-estaño, el recubrimiento de estaño experimental mostró una resistencia a la corrosión superior, como se indica en el párrafo anterior. Aunque la razón de estos resultados se desconoce, se opina que acaso la superficie pre-tratada con abrasivos de baja densidad influye beneficiosamente, de un modo u otro, en la formación de los cristales de la aleación hierro-estaño, de modo que una capa más delgada cubre el acero de forma más uniforme, proporcionando con ello, una mayor protección contra la corrosión.

EJEMPLO V

Se efectuó un ensayo en una tubería con recubrimiento de estaño ácido, electrolítico, comercial, siguiendo el procedimiento de fabricación de estañado brillante, 113 granos de estaño por caja de base, descrito en "La fabricación, perfilado y tratamiento de acero", McGannon, 8ª Edición, Acero de Estados Unidos, págs. 954-962. Entre las etapas de decapado y de recubrimiento electrolítico de la tubería, la tira de acero se puso en contacto con un rodillo giratorio formado montando discos de 30 cm de diámetro, de 6,35 mm de espesor, de material abrasivo de baja densidad, que tenía un volumen vacío superior al 90%, sobre un eje hueco y comprimiéndolos hasta una densidad de 6,4 discos por cm de anchura de rodillo. La tira de acero se hizo circular a 183 - 557 metros por minuto; el rodillo abrasivo se accionó a 900 r.p.m. en dirección opuesta al movimiento de la tira de acero, poniéndose en contacto con el acero a una presión que dió como resultado un consumo de energía de 0,02 HP



EJEMPLO VI

Se prepararon paneles de acero para esmal-
tado, de bajo contenido en carbono, conteniendo un máximo
de 0,003%, de carbono, de la siguiente manera:

5 (1) Se desengrasaron a fondo con tricloroe-
tileno y se limpió con una solución detergente concentra-
da. Como comprobación final se mojaron con agua todos
los paneles, se inclinaron y se examinaron para comprobar
roturas por agua. Los paneles fueron secados y pesados
10 después.

(2) Uno de los lados de cada panel se sometió a abrasión dos veces, bajo lubricación con agua,
durante 1 segundo o menos, con un rodillo formado por
discos abrasivos de baja densidad de 20 cm de diámetro,
15 comprimidos a 6,4 discos por cm de ancho de rodillo. El
eje se hizo funcionar a 1.100 r.p.m. suministrándose
energía en la proporción de 0,16 HP/cm sobre el estado
descargado. Se separó un total de 0,242 gramos de metal
por decímetro cuadrado. Los paneles se secaron, se vol-
vieron a pesar y se almacenaron en un desecador durante
20 un día.

(3) Los paneles desecados fueron decapados
durante 10 minutos con H_2SO_4 al 6%, a 71°C, sin agitación,
pero agitando ocasionalmente.

25 (4) Los paneles decapados se enjuagaron y
se sumergieron durante 10 minutos en un baño de niquelado
instantáneo, a 77°C, conteniendo el baño 15 gramos de
 $NiSO_4$ por litro y se acidificó con H_2SO_4 para mantener un
pH de 3,2-3,4.



(5) Se determinó entonces el peso de níquel depositado mediante espectrografía de emisión.

5 Se prepararon paneles de control de la misma manera, excepto que se omitió la abrasión como en la Etapa 2.

El peso del depósito de níquel de los paneles preparados según las Etapas 1 a 5, fue de 0,012 gramos por decímetro cuadrado, mientras que el peso de depósito de níquel sobre las muestras control fue, solamente, de 0,0054 gramos por decímetro cuadrado. Para obtener los mismos 0,012 gramos de níquel sobre las muestras control se necesitaron 10 minutos más de decapado.

EJEMPLO VII

15 Se depositó oro sobre la superficie de acero inoxidable Nº 430, de la siguiente manera:

Se preparó un baño de recubrimiento disolviendo 0,1 gramos de cloruro de oro en 100 cc. de alcohol etílico, mantenido a 24°C. La muestra de acero inoxidable se colocó en el baño y, mientras estaba sumergido, se limpió vigorosamente, a mano, con una almohadilla de material abrasivo de baja densidad de 10 x 15 cm. Después de 1 minuto, se sacó del baño el acero inoxidable y se encontró que se había depositado una capa de oro sobre la totalidad de la superficie. Esta capa permaneció después de enjuagar la muestra con agua caliente y secar vigorosamente con una toalla. En contraposición, el oro depositado de la misma manera, excepto que no se empleó una almohadilla de abrasivo de baja densidad, se quitó



fácilmente.

EJEMPLO VIII

5 Se depositó una capa de platino sobre un latón, zinc:cobre, 30:70, de la manera siguiente:

Se limpió una lámina de latón de la misma manera descrita en el Ejemplo III y se sumergió inmediatamente en un baño de recubrimiento mantenido a 24°C. El baño se preparó disolviendo 3 gramos de cloruro de platino en un litro de agua y ajustando el pH a 4,6 con HCl. Después de 3 minutos, se sacó la muestra del baño de recubrimiento; se encontró que un recubrimiento de platino, delgado, cubría de manera uniforme la superficie total del latón y no se desprendió cuando se forzó contra la superficie una cinta adhesiva sensible a la presión y se tiró de ella seguidamente. En contraposición, latón que se preparó por un método en el que se sustituyó el tratamiento con abrasivo de baja densidad, por un tratamiento normal con un baño limpiador químico, a 71°C (una solución acuosa que contenía, en peso, 6% de H₂SO₄ más bastante H₂O₂ para producir desprendimiento de oxígeno, haciendo así posible la oxidación del Cu₂O sobre la superficie del latón a CuO), no se recubrió en 3 minutos.

25 Otra experimentación a un pH inferior de 3,3 con muestras preparadas similarmente dio recubrimientos de platino sobre las muestras control y las pulimentadas con el abrasivo de baja densidad. Sin embargo, las muestras preparadas con el abrasivo de baja densidad tenían un acabado más brillante y más uniforme. Un reflectómetro

13.8.1969

369410



de 60º dio lecturas de luz reflejada del 75%, para las muestras preparadas con el abrasivo de baja densidad y del 14 % para las muestras control.

EJEMPLO IX

5 Se recubrió aluminio (Reynolds 2014-0) con cobre, de la manera siguiente:

 Se limpió la muestra de aluminio de la misma manera descrita en el Ejemplo III, después de lo cual se sumergió en un baño de recubrimiento preparado disolviendo 10 gramos de sulfato de cobre y 10 gramos de citrato sódico en un litro de agua y ajustando el pH a 10,8 con hidróxido amónico, manteniendo la temperatura del baño entre 27 y 33ºC. Después de 3 minutos se observó un recubrimiento de cobre, uniforme, lustroso. Se limpió convencionalmente una muestra control de aluminio con una solución de fosfato trisódico (36 gramos/litro) a una temperatura de 74ºC, se lavó con agua y se sumergió inmediatamente en el baño de sulfato de cobre durante dos minutos. El control tenía un recubrimiento de cobre, brillante, manchado, cuando se sacó del baño. Aunque la adhesión del recubrimiento de cobre fue excelente, tanto sobre las muestras de control como sobre las muestras preparadas con el abrasivo de baja densidad, el acabado uniforme, lustroso, de las últimas fue muy superior al aspecto manchado, brillante de las muestras control.

 Se obtuvieron, asimismo, recubrimientos satisfactorios que tenían un aspecto atractivo, siguiendo



5 el mismo procedimiento general seguido en este ejemplo
(excepto por apropiados cambios en el baño de recubri-
miento y/o el sustrato), depositando bronce sobre ac-
ero, plata sobre bronce, cobre sobre acero, cobre so-
bre zinc, molibdeno sobre aluminio, aluminio sobre ace-
ro, cromo sobre acero, y paladio sobre acero. Procedi-
mientos analíticos de ensayos a la mancha, y difracción
de rayos X o fluorescencia, revelaron también el depósi-
to, con éxito, de plata sobre aluminio, cromo sobre alu-
10 minio, zinc sobre aluminio, níquel sobre aluminio, ní-
quel sobre latón, estaño sobre zinc, cobalto sobre
acero, y molibdeno sobre acero. En los casos en que el
metal que se está recubriendo se encuentra apreciable-
mente más alto en la serie electroquímica que el sus-
15 trato, se incluyen agentes reductores en el baño de re-
cubrimiento.

Otro camino por el que un metal puede de-
positarse sobre otro - independientemente de qué metal
es el que está más alto en la serie electroquímica -
20 consiste en la incorporación de partículas finamente di-
vididas del metal de recubrimiento a la estructura abra-
siva de baja densidad. La incorporación puede efectuar-
se o bien suministrando las partículas metálicas a la
interfase fijada o uniendo ligera y realmente las par-
25 tículas a la estructura abrasiva.

EJEMPLO X

30 Se recubrió latón con níquel, de la manera
siguiente:

369410



Se limpió el latón en lámina por el método descrito en el Ejemplo III y se sumergió después, durante 5 minutos, en un baño que contenía 60 gramos de sulfato de níquel, 60 gramos de sulfato de níquel y amonio y 60 gramos de tiosulfato sódico disueltos en suficiente agua para hacer 1 litro. Se obtuvo un recubrimiento de níquel liso, uniforme y sumamente adherente, siendo la velocidad de recubrimiento sustancialmente más rápida que la obtenida mediante medios convencionales y siendo el recubrimiento, por lo general, más uniforme.

Procedimientos similares a los ilustrados por los ejemplos anteriores son útiles, asimismo, en diversas operaciones tales como: producción de superficie "pasivada" sobre acero inoxidable por aplicación de diversos productos químicos de cromato, ácido nítrico, peróxido de hidrógeno y compuestos semejantes; aplicación de inhibidores de corrosión, tal como el ácido alfa-mercaptopo-esteárico, a superficies metálicas; recubrimiento de superficies con productos químicos de "desprendimiento" del tipo de compuestos fluorados o productos químicos adherentes del tipo de quelación ("Cyquest"); "envenenamiento" de superficies metálicas para recombinación de oxígeno-hidrógeno, mediante aplicación de material de plomo; aplicación de despolarizantes, inhibidores y productos semejantes a acero base, por ejemplo, antes del estañado; aplicación de inhibidores de ácido por ejemplo, antes y/o durante las operaciones de limpieza con baños químicos; pulimentado; aplicación de capas de óxido de cromo a superficies metálicas menos



nobles; aplicación de productos químicos a partir de sistemas "tri-fásicos" (producto químico fluorado/agua/aceite); preparación de superficies para la aplicación subsiguiente de composiciones abrasivo/adhesivo, o formulación de pinturas conteniendo abrasivos; reducción de la tendencia a formar "impresiones digitales" del acero inoxidable, aluminio, cobre, y metales semejantes, por reacción con peróxidos, cromatos, polímeros producidos haciendo reaccionar sales de molibdeno, cromo, cobre o compuestos semejantes con polímeros quelantes, representados por la poli-N-vinil-5-metil-2-oxazolidinona y un copolímero de N-vinil-5-metil-2-oxanolidinona y acetato de vinilo; producción de superficies de "desprendimiento" formando "in situ" polímeros complejos de cromo, del tipo de los complejos de Werner, por reacción de superficies metálicas apropiadas recubiertas por conversión o aceros que contienen cromo, adecuadamente pasivados; aplicación de agentes de estirado a la superficie de metal que ha de reducirse dimensionalmente; coloración o adhesión de pigmentos coloreados a superficies recubiertas por conversión de cromato o "zeolitizadas", obtenidas por reacción de silicato sódico/aluminato sódico sobre metales, en especial aceros al silicio; "manchado" y/u otros tratamientos superficiales del acero con permanganatos, percloratos y compuestos semejantes; o tratamiento electro-químico/abrasivo mediante una rueda de abrasivo de baja densidad eléctricamente conductora, anegada con ácido crómico o ácido sulfúrico. Los mismos principios y conceptos pueden ser útiles también en procedimientos tan diversos

13.8.1969

369410



5 como calorización, sherardización, recubrimiento por
cementación, cromado, revestimiento de acero inoxidable
en metales, pulverización de metales fundidos, deposi-
ción electrónica catódica, recubrimiento a vapor, ano-
dización, soldadura, acero de coloración, cementación,
cianuración, nitruración, siliconación, ennegrecimiento,
pavonado, barffing y procedimientos semejantes.

EJEMPLO XI

10 Una muestra de acero de calidad de esmal-
tación de una capa, que tenía un contenido en carbono
inferior al 0,003% se recubrió con esmalte vítreo de la
siguiente manera:

15 Se aplicó a la superficie del acero un
"recubrimiento instantáneo" de cobalto, sometiéndola a
abrasión como en el Ejemplo III y sumergiéndola después
en un baño de recubrimiento mantenido a 93°C, que tenía
un pH de 8,0 y contenía 11,2 gramos de cloruro de cobal-
to, 2,9 gramos de hipofosfito de sodio, 19,6 gramos
20 de cloruro amónico, 37,5 gramos de citrato sódico y
378,5 gramos de agua. Después de inmersión en el baño
durante un minuto, la muestra se sacó, se lavó con
agua corriente, caliente y se secó al aire. La muestra
deseacada se pulverizó entonces con una dispersión acuo-
25 sa de un aditivo molido que contenía frita blanca "Chi-
vit" nº CV 430 T5 y tenía un análisis de 4% de arcilla
plástica, 1/4 % de bentonita, 3/16 % de carbonato po-
tásico, 1/8 % de aluminato sódico y 1/16 % de goma
tragacanto. Las muestras recubiertas se secaron al aire
30

369410



y después se colocaron en un horno eléctrico durante 10 minutos a 788°C después de lo cual se sacaron y se dejó enfriar. La porcelana tenía una adhesión satisfactoria, como se evaluó combando la muestra, por la parte exterior de la porcelana, hasta que el recubrimiento empezó a saltar. Una de las mayores ventajas comunicada por el empleo del material abrasivo de baja densidad consiste en la disminución en el tiempo necesario para preparar la muestra para la porcelanización, a la mitad, aproximadamente, del tiempo requerido en el método convencional de limpieza en baño químico.

Otros recubrimientos metálicos de pre-porcelanización que son útiles en este procedimiento incluyen cromo, níquel, estaño y molibdeno, lo que depende del aditivo molido empleado.

EJEMPLO XIII

Se preparó acero con un recubrimiento instantáneo de bronce, antes de la aplicación de un adhesivo orgánico, como sigue:

Seis paneles de acero laminado en frío, calibre 20, AISI C1008, se sometieron a abrasión sobre una rueda de espuma de poliuretano de 15 cm de diámetro x 2,5 cm de ancho, de baja densidad, que puede adquirirse comercialmente, que tenía un volumen vacío elevado y que contenía gránulos de óxido de aluminio distribuidos y unidos en toda la resina de poliuretano. La rueda se denominó "Rueda Abrasiva de Unión múltiple, Grado 150, Dureza Media". Los paneles fueron forzados, ligeramente, a mano, contra la rueda que se hizo funcionar a 1200 r.p.m.

369410



Tres de estos paneles fueron "recubiertos instantáneamente" con bronce, introduciéndoles, inmediatamente después de la etapa de abrasión, durante 0,5 segundos, en una solución constituida por 11,2 gramos de sulfato de cobre y 1,4 gramos de sulfato de estaño disueltos en 378,5
5 gramos de agua, y se ajustó el pH a 1 con ácido sulfúrico. Inmediatamente después de la etapa de recubrimiento las tres muestras recubiertas de bronce se lavaron con agua y se secaron.

10 Las seis muestras fueron forzadas de nuevo después de esto contra la rueda de baja densidad, excepto que se empleó una presión aún más ligera. Inmediatamente después de esta segunda etapa de abrasión, cada uno de los paneles se sumergió en una mezcla de 100 partes
15 de una resina epoxídica comercial (el éter diglicídico de bisfenol "A"), y 22 partes de endurecedor Bakelite ZZLO812 (un producto de cianoetilación de una amina alifática). Después de la inmersión en la resina catalizada durante 5 segundos, se sacó cada panel y se
20 mantuvo en posición vertical hasta que la resina en exceso que escurría desde el panel, no fluyó más en forma de corriente continua, sin interrupción, sino que formó gotas en el borde del panel. Se dejaron secar todos los paneles al aire a 24°C durante 40 minutos, se cocieron
25 en horno a 121°C durante 20 minutos y se dejó enfriar a temperatura ambiente.

30 Dos días después de la operación de cocción, se ensayó en todos los paneles la adhesión de la película epoxídica reticulada, al sustrato metálico. Cuando se curvaron por el exterior del lado recubierto, en



un ángulo de unos 15° desde su plano liso original, sobre un mandril de 11,11 mm del ensayador de adhesión de Mandril de Gardner, ocurrió en todos los casos fallo en la unión entre la película epoxídica reticulada y las muestras de acero sin recubrir. La adhesión de la resina epoxídica a las muestras de acero recubiertas de bronce fue considerablemente mejor; los tres paneles pudieron curvarse, por lo menos 15°, sobre el mandril de 11,11 mm, sin fallo, y uno de los paneles se curvó a 90° sobre un mandril de 9,53 mm, sin fallar.

Cuando se sometió a 3,6 Kgs-cm de impacto en el Ensayador de Impacto Variable de Gardner, la unión entre la película epoxídica reticulada y el sustrato de acero sin recubrir falló en todos los casos; en contraposición, la unión entre la película epoxídica y el sustrato recubierto con bronce, en todos los casos, resistió por lo menos, 5,4 Kgs-cm de impacto antes de fallar. En todos los casos se apreció que la adhesión de la película epoxídica a las partes no sometidas a abrasión de los paneles de acero fué tan mala que la adhesión falló, a un nivel despreciable de deformación del metal.

La adhesión de resinas epoxídicas (así como otros recubrimientos) a hendiduras en depósitos metálicos, latas estañadas, etc, puede mejorarse, de forma semejante, puliendo primeramente la zona a recubrir, con una rueda abrasiva de baja densidad y, o bien a la vez o poco después, pulverizando una solución de CuSO_4 sobre la superficie, para depositar una capa delgada de imprimación de cobre.

369410



EJEMPLO XIII

Este ejemplo demuestra el camino en que este nuevo procedimiento puede adaptarse al galvanizado de metales ferrosos, procedimiento que es, habitualmente, costoso y que depende del empleo de hornos de reducción y de equipo acompañante o baños de fusión de sal doble.

Una muestra de acero laminado en frío, de calibre 20, de 5 x 15 cm, se desengrasó con tricloroetileno y trató en una atmósfera inerte de helio, para obtener un recubrimiento galvanizado, como se indica a continuación:

La muestra se presionó a mano, contra una rueda abrasiva de baja densidad del tipo descrito en el Ejemplo III, tomándose las precauciones debidas para evitar la contaminación de cualquiera de los lados de la muestra. Se galvanizó después sumergiéndola parcialmente en un baño preparado fundiendo barras de zinc de grado analítico en un crisol de grafito equipado con calentadores de resistencia eléctrica en espiral que mantenían el zinc a 450-460°C, eliminando cualquier contaminación que apareciera como escoria superficial, mediante despumación. La muestra se sujetó con un par de pinzas y se sumergió parcialmente en el baño de galvanizado durante 5 minutos, después de lo cual se sacó y colgó sobre un bastidor secador por medio de un clavo insertado, a través de un orificio en el extremo de la muestra que no se había sumergido en el zinc fundido.

La muestra galvanizada se sometió al ensayo de adhesión ASTM nº A93-58T, en el que se curvó sobre su



propio dorso con un número de láminas de acero de calibre 20 comprendido entre 0 y 6, interpuestas. No tuvo lugar el agrietamiento hasta que el número de láminas disminuyó a 1 y sólo tuvo lugar un ligero agrietamiento cuando las láminas se eliminaron totalmente. Tal adhesión se encuentra por encima del mínimo tolerado por la industria del galvanizado y se ilustra, de esta manera, como este nuevo procedimiento puede efectuar economías significativas.

Puede efectuarse también una mejora similar sobre los procedimientos de galvanizado convencionales, proporcionando, en la misma atmósfera inerte, recubrimientos instantáneos de cobre, níquel, u otros metales; tales recubrimientos instantáneos cumplen la función adicional de cambiar la resistencia a la corrosión.

Pueden seguirse también procedimientos similares a los del Ejemplo XIII para proporcionar recubrimientos por inmersión, en caliente, de otros metales, por ejemplo, estaño o aluminio.

20

EJEMPLO XIV

Dos muestras de 2,5 x 15 cm de aluminio Nº 2024 de calibre 20 se sujetaron con la mano y se presionaron contra la superficie de una rueda de abrasivo de baja densidad de 20 cm de diámetro x 7,5 cm de ancho, accionada a 1100 r.p.m. hasta que se obtuvo un acabado uniforme. Al cabo de 20 minutos se colocó sobre la superficie tratada de cada muestra una tira de 2,5 x 27,5 cm de una película de fluorocarbono "FEP Teflon" de 0,25 mm, de manera que uno de los extremos de la película coinci-

30

13.3.1969



diera con el primer extremo de la muestra y el otro extremo de la película se extendiera fuera del segundo extremo de la muestra. Sobre el lado opuesto de la película se colocó después una lámina de desprendimiento, de ferrotipo, tratada con silicona, para formar un "emparedado". Los emparedados constituidos por la lámina de desprendimiento-película-muestra, se colocaron entonces en una prensa cuyas platinas se calentaron a 302°C. Los "emparedados" se colocaron en la prensa de manera que solamente los 12,5 cm lineales inmediatamente adyacentes al primer extremo estaban realmente sometidos al calor y a la presión. Después de 10 minutos a 14 kgs por cm² los "emparedados" se retiraron de la prensa, se enfriaron con agua a temperatura ambiente y las láminas de desprendimiento se separaron. Un estratificado muestra: película se sumergió después, durante 2 horas en agua hirviendo, se sacó y se secó.

Con propósitos de comparación, se prepararon de la misma manera pares de idénticas muestras de aluminio, excepto que el tratamiento con la rueda de abrasivo de baja densidad se reemplazó por uno de los siguientes tratamientos: Chorro de arena - una corriente de partículas de carburo de silicio de Grado 100 se dirigió hacia una de las caras de las muestras, durante 15-20 segundos, hasta que se obtuvo un aspecto uniforme; ataque químico - se disolvieron 30 gramos de Na₃PO₄ en 1 litro de agua, calentada a 88°C, y se sumergieron las muestras en esta disolución durante 10 segundos; limpieza con disolvente- se sumergieron las muestras durante 2-5 minutos en tricloroetileno y se seca-



ron con una toalla limpia; cepillo de alambre- las muestras se sujetaron a mano y se presionaron contra un cepillo de acero de 15 cm de diámetro x 2,5 cm de ancho, con cerdas de 0,28 mm, hecho funcionar a 1200 r.p.m.,

5 hasta que se obtuvo un aspecto uniforme; abrasivo recubierto- las muestras se sujetaron con la mano y se presionaron contra la superficie de una cinta de carburo de silicio de Grado 320, de 2,5 x 52,5 cm, montada sobre una rueda expandible, hecha funcionar a 1200 r.p.m.

10 hasta que se obtuvo una apariencia uniforme.

Se llevaron a cabo ensayos de adhesión sobre los diversos estratificados, sujetando el segundo extremo de la muestra sobre la mandíbula superior de una máquina "Instron" para ensayos de tensión, doblando el extremo libre de la película sobre sí mismo a 180° y sujetándole en la mandíbula inferior de la máquina. Las mandíbulas se separaron después a una velocidad de 50 cm por minuto y se midió en kgs por cm de ancho la fuerza requerida para desprender la película de la muestra. Los resultados

15

20 están indicados en la Tabla 7

369410



Tabla 7

	Adhesión película-muestra kgs por cm de ancho	
	Inicial	Después de 2 horas en agua hir- viendo
5	<u>Tratamiento previo</u>	
	Abrasivo de baja densidad....	1,98 1,80
	Chorro de arena.....	0,72 0
	Ataque químico.....	0,18 - 0,36 0
	Limpieza con disolvente.....	0,23 0
10	Cepillo de alambre.....	0,72 0,18
	Abrasivo recubierto.....	0,70 0,43

15 Puede apreciarse que cuando se incluyó un tratamiento previo con abrasivos de baja densidad, la adhesión inicial fue más de 2,5 veces la alcanzable por cualquier otro camino. Después de someter al agua hirviente, la adhesión para este producto fue casi tan buena como anteriormente- y más de cuatro veces la obtenida utilizando cualquier otro tratamiento previo. No se comprende la razón de esta superioridad.

20 Durante un período de años, se han desarrollado sistemas de resinas y pinturas que son relativamente insaturados para su empleo con superficies, particularmente superficies metálicas, que están recubiertas con

25 un óxido de alguna clase. Cuando se aplican tales resinas o pinturas a superficies, según la presente Invención, puede pensarse que no se está utilizando el material óptimo. Así pues, puede ser posible emplear pinturas menos



caras- por ejemplo más saturadas- sobre la superficie
resultante del tratamiento con materiales abrasivos de
baja densidad, conforme con la Invención que aquí se
describe; en muchas condiciones, tales pinturas deben
5 evolucionar a un estado mejor, por ejemplo, más duro.

A causa del sinnúmero de aplicaciones de
esta Invención, no es posible enumerar, exhaustivamente,
todos los posibles caminos en que puede ponerse en prác-
tica. Muchas aplicaciones del procedimiento indicado, se
10 sugerirán, fácilmente, por si mismas a aquellas personas
expertas en la materia y que deseen sacar ventaja de esta
enseñanza. Para ilustrarlo, pueden someterse a abrasión
dos superficies metálicas, en vacío, siguiendo el proce-
dimiento aquí enseñado, y juntarse para conseguir un
15 compuesto soldado. En aún, otra variación de la Invención,
un cilindro hueco puede guarnecerse con tiras de material
abrasivo de baja densidad que se extienden radialmente
por el interior, definiendo los extremos radialmente in-
ternos de las tiras, una cámara en la que pueden introdu-
cirse el material de recubrimiento y los objetos a recu-
20 brir, proporcionando un dispositivo tal un grado de
utilidad elevado en operaciones de volteo.

25 REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia, no nueva,
pero no establecida, practicada ni divulgada en España
que se presentan para que sean objeto de esta solicitud
de Patente de Introducción por DIEZ años son los siguien-
30

13.8.1969



tes:

5

10

15

20

25

30

1.- Un método de proveer a un sustrato metálico, seleccionado de la clase que consiste en acero y acero galvanizado, de un recubrimiento de fosfato inorgánico, uniforme, fuertemente adherente, que comprende las operaciones de tratar previamente la superficie de dicho sustrato por abrasión con un producto abrasivo de baja densidad, para obtener una apariencia uniforme, comprendiendo dicho producto abrasivo de baja densidad una estructura fibrosa, resistente, flexible, elástica, tridimensional, que contiene una multiplicidad de gránulos abrasivos, distribuidos al azar en toda ella y firmemente unidos por adherencia a la misma, y a continuación, sin intervención de ningún tratamiento químico, aplicar una solución acuosa de un fosfato orgánico a la citada superficie previamente tratada.

2.- Método de proveer a una estructura metálica ferrosa, seleccionada de la clase que consiste en acero y acero galvanizado, de un recubrimiento orgánico resistente a la corrosión, uniforme, firmemente adherente, que comprende las operaciones de tratar previamente la superficie de dicha estructura por abrasión con un producto abrasivo de baja densidad, para obtener una apariencia uniforme, comprendiendo dicho producto abrasivo de baja densidad una estructura fibrosa, resistente, flexible, elástica, tridimensional, que contiene una multiplicidad de gránulos abrasivos distribuidos al azar en toda ella y firmemente unidos por adherencia a la misma, después de lo cual, sin interven-



ción de ningún tratamiento químico, aplicar una solución
acuosa de fosfato orgánico a la superficie previamente
tratada, para formar un recubrimiento de fosfato en la
misma, aplicar un recubrimiento orgánico de formación de
película, curable, sobre la superficie recubierta con
fosfato, y curar dicho recubrimiento orgánico.

5
10
15
20
3.- Método de proveer a un sustrato de acero
de un recubrimiento de fosfato orgánico, uniforme, de
grano fino firmemente adherido, que comprende las opera-
ciones de tratar previamente la superficie de dicho sus-
trato por abrasión con un producto abrasivo de baja den-
sidad, para obtener una apariencia uniforme, comprendien-
do dicho producto abrasivo de baja densidad una estructu-
ra fibrosa, resistente, flexible, elástica, tridimensio-
nal, que contiene una multiplicidad de gránulos abrasivos
distribuidos al azar en toda ella y firmemente unidos por
adherencia a la misma, y, a continuación, aplicar una so-
lución de fosfato orgánico, libre de aceleradores, a la
superficie previamente tratada para formar un recubrimien-
to de fosfato en ella.

25
30
4.- Método de proveer a un sustrato de acero
galvanizado de un recubrimiento de fosfato orgánico uni-
forme, de grano fino, firmemente adherido, que comprende
las operaciones de tratar previamente la superficie de
dicho sustrato por abrasión con un producto abrasivo de
baja densidad, para obtener una apariencia uniforme, com-
prendiendo dicho producto abrasivo de baja densidad una
estructura fibrosa, resistente, flexible, elástica, tri-
dimensional, que contiene una multiplicidad de gránulos
abrasivos, distribuidos al azar en toda ella y firmemente



unidos por adherencia a la misma, y, a continuación, aplicar una solución de fosfato inorgánico a la superficie previamente tratada para formar en ella un recubrimiento de fosfato.

5

5.- UN METODO DE PROPORCIONAR A UN SUSTRATO METALICO, SELECCIONADO DE LA CLASE QUE CONSISTE EN ACERO Y ACERO GALVANIZADO, DE UN RECUBRIMIENTO DE FOSFATO INORGANICO, UNIFORME, FUERTEMENTE ADHERENTE".

10

Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

La presente memoria consta de cuarenta y nueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

1969

Madrid,

P.A.

Alfonso de Larriba

369410

SAPX

13.8.1969