

370936



SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C-23</u>
SUBCLASE <u>C</u>

PATENTE DE INVENCION
V/Dossier No. 440/69

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA FOSFATAR SUPERFICIES 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 sobre superficies de hierro y de acero por medio de soluciones al fosfato de cinc acuasas, ácidas, que contienen clorato.

5.



370936

Se conoce desde un tiempo el utilizar,

para la aplicación de revestimientos de fosfato sobre los metales, soluciones de fosfato de cinc, que contienen clorato como acelerador. En general los revestimientos

5. aplicados con tales soluciones son muy satisfactorios, cuando las soluciones son utilizadas por aspersion. Pero en el caso de aplicación de soluciones aceleradas con clorato por el procedimiento de inmersión, los resultados

10. son a menudo insatisfactorios, porque los revestimientos obtenidos no son uniformes, son demasiado delgados y porque el peso de la capa es pequeño. A veces, tras el secado, los revestimientos son pulverulentos. Las dificultades de obtención de revestimientos uniformes y más pesados se acrecentan aún más cuando se trata de fosfatar a

15. muy bajas temperaturas de trabajo. Se procura pues desde hace bastante tiempo obtener, igualmente por medio de soluciones de fosfato de cinc aceleradas con clorato, a bajas temperaturas e incluso por el procedimiento de inmersión, revestimientos satisfactorios, uniformes, cuyo peso

20. de capa sea netamente más elevado que es el caso habitual con tales soluciones.

Se ha encontrado ahora que esta mejora, durante la aplicación de un revestimiento de fosfato sobre superficies de hierro y de acero, puede obtenerse poniendo en

25. contacto las superficies con una solución acuosa ácida de fosfato de cinc, que contenga de 3 a 15 g/l de ClO_3 y al menos 0,8 g/l de iones fluoruro, a temperaturas de 15 a 45°C, de preferencia de 20 a 35°C. Se ha comprobado con

30. sorpresa que en el caso de contenidos mencionados relativamente elevados de clorato, la adición de iones fluoruro

370936

28



en una cantidad de al menos 0,8 g/l conduce ya, a temperaturas inferiores a 45°C, a revestimientos bien unidos, cuyo peso es netamente más elevado que los obtenidos habitualmente con soluciones aceleradas con clorato.

5. Se ha revelado ventajoso que la solución contenga clorato y iones fluoruro en una relación ponderal de $\text{ClO}_3:\text{F} = 1:(0,08-2)$. Preferentemente esta relación es de $1:(0,1-0,5)$.

10. Para obtener una calidad constante elevada de los revestimientos producidos se ha averiguado que es ventajoso que la relación de acidez de la solución esté en la gama de 0,15-0,6. Preferentemente la relación de acidez es de 0,3-0,5.

15. Por "relación de acidez" se entiende aquí la relación de los valores de acidez libre a la acidez total, encontrados por las valoraciones siguientes: 10 ml de solución de baño se valoraron con NaOH 0,1N utilizando el amarillo de dimetilo como indicador hasta un viraje del rojo al amarillo. El número así utilizado de ml de NaOH
20. 0,1N da el valor de la acidez libre. Después se añaden a la muestra 25 ml de una solución al 20% de oxalato de potasio neutralizado con relación a la fenolftaleína. Después se valora utilizando la fenolftaleína como indicador con NaOH 0,1 N hasta viraje del amarillo al rojo. El número
25. de ml de NaOH 0,1 N utilizados durante esta segunda valoración da el valor de la acidez total.

En el procedimiento según la invención las soluciones empleadas presentan ventajosamente la composición siguiente:



	<u>Constituyentes</u>	<u>g/l</u>
	Cinc	3 - 15
	P ₂ O ₅	4 - 25
	ClO ₃	3 - 15
5.	P	0,8- 6

- Las soluciones de revestimiento pueden estar formadas a partir de las materias primas deseadas apropiadas, por ejemplo el óxido de cinc, el ácido fosfórico, el fosfato mono cínico, etc. Los iones clorato pueden incorporarse en forma de clorato alcalino, por ejemplo de clorato de sodio, o de clorato de cinc. Como proporcionador de fluoruro se puede utilizar el ácido fluorhídrico o los fluoruros solubles como NaF, ZnF₂, NH₄HF₂. También se pueden utilizar fluoruros complejos, pero son precisas cantidades netamente más grandes para obtener la cantidad necesaria de iones fluoruro. Por ésto se prefieren los fluoruros simples.
- 10.
- 15.

- Las soluciones de revestimiento pueden prepararse a partir de concentrados que contienen todos los componentes en la proporción deseada. Pero también se puede partir de concentrados que no den más que Zn, P₂O₅, y ClO₃, y después añadir separadamente el fluoruro.
- 20.

- Para aplicar los revestimientos buscados es preciso, de una forma apropiada, sumergir las superficies de hierro o de acero en la solución o recubrir las con ella. Se pueden utilizar otros procedimientos, como por ejemplo, la aspersión, pero, en lo que se refiere a la obtención de revestimientos más pesados y más uniformes, se obtienen ventajas más marcadas por la inmersión y el recubrimiento. Por esta razón se prefieren estos modos operatorios.
- 25.
- 30.



370036

Los revestimientos son aplicados sobre superficies de hierro o de acero lavadas. En muchos casos puede ser conveniente tratar las superficies antes del fosfatado con una solución acuosa que contenga ortofosfato de titanio activante.

5.

Para la obtención de los revestimientos deseados al fosfato bastan habitualmente duraciones de inmersión de 5 a 15 minutos.

Los revestimientos aplicados según el procedimiento de la invención presentan un peso de capa de aproximadamente 3 a 20 g/m². Preferentemente se aplican revestimientos de un peso de capa de 8 a 15 g/m².

10.

Durante el tratamiento continuo de piezas es preciso mantener la actividad de las soluciones de revestimiento completando los componentes del baño utilizados durante la formación del revestimiento y disminuidos por arrastre. Se ha comprobado que se obtienen resultados continuos particularmente buenos cuando se completa con clorato y fluoruro en una relación ponderal ClO₃:F = (0,08-1).

15.

Además se ha comprobado que es conveniente completar con una relación de acidez de 0,3 a 0,6 de preferencia de 0,4 a 0,55.

20.

Se completa el baño con fosfato, cinc, clorato y fluoruro en una relación ponderal de P₂O₅:Zn:ClO₃:F = 1:(0,2-0,44):(0,3-1,2):(0,1-0,3).

25.

Los revestimientos obtenidos según el procedimiento de la invención convienen particularmente para facilitar el mecanizado ulterior de la pieza. También pueden utilizarse ventajosamente como revestimiento de protección y/o para mejorar la resistencia del barniz.

30.



370936

EJEMPLO 1

A partir de un concentrado que contiene 6,27% en peso de Zn, 16,7% en peso de P_2O_5 y 5,55% en peso de ClO_3 (en forma de ClO_3Na) se prepara por dilución con agua

5. una solución de base que contiene 5,64 g/l de Zn, 15,0 g/l de P_2O_5 , 5,0 g/l de ClO_3 y 1,38 g/l de Na.

A partes de la solución de base, se añaden cantidades crecientes (0,5 - 0,8 - 1,0 - 3,0 y 5,0 g/l) de fluoruro en forma de NaF, $NaHF_2$, NH_4HF_2 y HF. La relación

10. de acidez de los diferentes baños se reguló por NaOH y H_3PO_4 a un valor de 0,35.

Se prepararon otros baños añadiendo a los baños mencionados aún 5,0 y 10,0 g/l de ClO_3 (en forma de $NaClO_3$) de modo que su contenido total en ClO_3 alcanzó 10,0 y 15,0

15. g/l.

Chapas de acero de la calidad RRSt 1405 m (DIN 1623, hojas 1) se han desengrasado con un producto fuertemente alcalino, enjuagadas con agua y decapadas en ácido sulfúrico inhibido a 15%. Después las chapas volvieron a en-

20. juagarse con agua y se trataron durante 1 minuto a la temperatura ambiente con una solución acuosa que contiene

ortofosfato de titanio. Las chapas así pretratadas se fosfataron durante 10 minutos a 30°C por inmersión en los baños anteriormente mencionados. Las chapas se volvieron a

25. enjuagar con agua y se secaron con aire comprimido. Los pesos de capas obtenidos con los diferentes baños están representados en la Tabla 1.



370936

Tabla 1

ClO ₃ (g/l)			Iones fluoruro añadidos en forma		Pesos de capa (g/m ²)		
a	b	c	de	(g/l)	a	b	c
5	10	15	-	0,0	2,3	1,3	1,0
"	"	"	NaF	0,5	2,2	1,9	1,4
"	"	"	"	0,8	4,7	5,0	5,0
"	"	"	"	1,0	7,8	7,0	5,5
"	"	"	"	3,0	8,5	9,0	8,0
"	"	"	"	5,0	3,9	5,4	6,0
"	"	"	NaHF ₂	0,5	2,5	1,7	1,2
"	"	"	"	0,8	5,9	3,5	4,1
"	"	"	"	1,0	6,3	4,9	3,4
"	"	"	"	3,0	8,2	8,4	7,9
"	"	"	"	5,0	5,1	6,5	6,8
"	"	"	NH ₄ HF ₂	0,5	2,1	1,1	1,0
"	"	"	"	0,8	4,7	4,1	3,5
"	"	"	"	1,0	6,5	4,2	3,8
"	"	"	"	3,0	6,0	7,4	6,8
"	"	"	"	5,0	4,9	5,5	5,5
"	"	"	HF	0,5	2,3	1,0	0,9
"	"	"	"	0,8	3,7	4,1	3,5
"	"	"	"	1,0	5,5	4,2	4,7
"	"	"	"	3,0	6,5	7,2	6,7
"	"	"	"	5,0	4,2	6,1	6,2



EJEMPLO 2

Se prepara una solución al fosfato de composición siguiente:

- 5,64 g/l de Zn
- 5. 15,0 g/l de P_2O_5
- 13,5 g/l de ClO_3 (en forma de $NaClO_3$)
- 3,0 g/l de F (en forma de $NaHF_2$)

La solución presenta una relación de acidez de 0,4. El número de puntos total (número de ml de NaOH 0,1 N utilizada durante la valoración de 10 ml de solución de baño de presencia de fenolftaleína) se elevó a 43.

10.

Chapas de acero de calidad RRST 1405 m (BIN 1623 hoja 1) se pretrataron como en el ejemplo 1. Se fosfataron después durante 10 minutos a 30°C por inmersión en la solución indicada más arriba.

15.

Durante el tratamiento de una superficie de 4 m² por litro de baño de fosfato el baño se completó, con el fin de conseguir la constancia de los puntos totales con un concentrado que tenga la composición siguiente:

20.

- 5,08 % en peso de Zn
- 15,58 % " de P_2O_5
- 9,38 % " de $NaClO_3$
- 1,57 % " de HF

siendo el resto agua.

Además el baño se ha completado con $NaHF_2$, y así la relación en peso de $NaHF_2$ de complemento al concentrado de complemento es de 2:98. La relación en peso de $ClO_3:F$ en el complemento es de 1:0,4. La relación de acidez del complemento es de 0,50.

25.

Los revestimientos de fosfato formados sobre las

30.



chapas durante la totalidad del tratamiento, son uniformemente finamente cristalinas y bien unidas. El peso de capa de los revestimientos es de 8 a 10 g/m².

EJEMPLO 3

- 5. En una fábrica que fabrica hilos metálicos se ha hecho pasar en condiciones de taller aproximadamente 1.000 t de hilo metálico de las calidades más diversas (hilos metálicos laminados de dureza 4-8) a través del baño de fosfato de 9 m³.
- 10. Los hilos metálicos se trataron de la forma siguiente:
 - 15 minutos de decapado en SO₄H₂ inhibido al 15% a 65°C;
 - enjuagado con agua fría; fosfatado durante 10 minutos por inmersión a 30°C;
 - 15. enjuagado con agua fría.

El baño de fosfatación se preparó a partir de 70 g/l de un concentrado que tiene la composición siguiente:

 - 5,98 % en peso de Zn
 - 20. 15,91% " de P₂O₅
 - 11,02% " de NaClO₃
 - 1,84 % " de HF
 - Resto: agua

Además se añadieron 8,9 g/l de NaClO₃ al baño.

- 25. El baño de fosfato presentó una relación de acidez de 0,35. El total de los puntos del baño fué de 33.

Durante el pasado del hilo metálico, el baño se completó con el fin de lograr la constancia del total de los puntos con el concentrado mencionado más arriba, añadido a la solución. Además, se completó con NaHF₂, y la rela-

- 30.



370936

ción en peso de NaHF_2 de complemento al concentrado de complemento era de 2:98. La relación en peso de $\text{ClO}_3:\text{F}$ en el complemento era de 1: 0,35. La relación de acidez del complemento era de 0,50.

5. El peso de capa de los revestimientos aplicados sobre los hilos metálicos era para todos las clases de hilos, según la calidad, de 10 a 20 g/m². El comportamiento al estirado de los hilos fosfatados y jabonados fué bueno en el estirado en seco y en estado húmedo.

10.

N O T A

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

15.

en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Alemania nº. P 17 96 102.3 de fecha 31 de Agosto de 1.968, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en

20.

vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA FOSFATAR SUPERFICIES DE HIERRO Y ACERO, caracterizándose por lo siguiente:

25.

1.º.- Procedimiento para fosfatar superficies de hierro y de acero, por medio de soluciones acuosas ácidas de fosfato de cinc que contiene clorato, caracterizado porque las superficies se ponen en contacto, preferentemente por inmersión o por recubrimiento, con una solución que contiene de 3 a 15 g/l de ClO_3 y al menos 0,8 g/l de

30.

iones fluoruro, a temperaturas comprendidas entre 15 y 45°C,



1969

de preferencia entre 20 y 35°C.

5. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque las superficies se ponen en contacto con una solución que contiene clorato y iones fluoruro en una relación en peso $ClO_3:F = 1:(0,08-2)$, de preferencia 1: (0,1-0,5).

10. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª ó 2ª, caracterizado porque las superficies se ponen en contacto con una solución cuya relación de acidez está comprendida entre 0,15 y 0,6 y preferentemente entre 0,3 y 0,5.

15. 4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque las superficies se ponen en contacto con una solución cuya actividad se mantiene completándola con clorato y fluoruro en una relación en peso $ClO_3:F = 1:(0,08-1)$.

5ª.- Procedimiento según la reivindicación 4ª, caracterizado porque el complemento se efectúa con una relación de acidez de 0,3 a 0,6 de preferencia de 0,4 a 0,55.

20. 6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 4ª y 5ª, caracterizado porque el complemento se efectúa con fosfato, cinc, clorato y fluoruro en una relación en peso $P_2O_5: Zn: ClO_3:F = 1:(0,2-0,44):(0,3-1,2):(0,1-0,3)$.

25. 7ª.- Procedimiento para fosfatar superficies de hierro y acero, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

28 AGO. 1969

30.

SOCIETE CONTINENTALE PARKER.

J. GOMEZ GONZALO Y MODER
p. p. Firmado por GARCIA BRAVO