

PATENTE DE INVENCION

SECCION TECNICA	Ref: Docket 593.
INVENCIÓN S. R. L.	
B-01 C-23	
K B	

374438

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

Procedimiento para depositar electroforéticamente revestimientos cerámicos.

=====

*Solicitante:* FERRO CORPORATION entidad norteamericana, residente en 4150 East 56th Street, Cleveland, Ohio 44105, EE. UU. de A.

=====

El método electroforético de revestimiento con cerámica es superior a las técnicas de inmersión o pulverización porque es rápido y recubre eficazmente todas las superficies de una pieza en elaboración, in

5. cluyendo sus cantos y aristas.



11813

- El amplio campo de utilización de la electroforesis para la deposición de una frita de cerámica, adaptable para cogerse en una capa vítrea fundida, sobre un substrato indóneo, se conoce desde hace algún tiempo, y el procedimiento se describe de un modo general en las Patentes norteamericanas 1.907.984 de Kraner; 2.321.439 de Verwey et al; 2.478.322 de Robinson et al. y 2.826.541 de Bar et al. Estas Patentes describen de un modo general la electrodeposición de recubrimientos inorgánicos como son fritas vítreas y/o materiales metalocerámicos en substratos apropiados.
- 5.
- Véase asimismo un artículo publicado por el inventor del procedimiento presente titulado "Now: Electrodeposition for porcelain enamel" (Ahora: Electrodeposición de esmalte de porcelana), publicado en "Metal Products Manufacturing Magazine" (Revista de manufactura de productos metálicos); Dona Chase Publications Inc., Copyright Agosto de 1968.
- 10.
- No obstante, hasta que este inventor ha realizado un extenso trabajo de investigación, el uso comercial de la electrodeposición no había sido considerado comercialmente factible, particularmente en vista al reciente progreso industrial caracterizado por las cadenas continuas de producción automatizada.
- 15.
- O sea, la electroforesis tenía anteriormente un inconveniente fundamental que militaba contra su uso en una operación de recubrimiento continuo con cerámica, dependiendo de la forma del substrato que se había de recubrir, así como su posición y distancia del electrodo de polaridad opuesta, ciertas partes del artículo quedarían recubiertas con mayor rapidez y densidad que otras, produciendo un recubrimiento carente de uniformidad, comercialmente inaceptable,
- 20.
- 25.
- 30.



374438

que exhibía áreas que quedaban completamente sin recubrir, ciertas áreas recubiertas con una capa tan delgada que en la operación final de cochura la capa se incineraba parcialmente y áreas con un recubrimiento excesivamente denso caracterizado por la formación de arrugas y desprendimiento.

5.

En virtud al invento descrito y reivindicado a continuación, se ha perfeccionado y revisado el procedimiento de electroforesis, por primera vez, aplicado a recubrimientos inorgánicos como son las cerámicas y materiales metalo

10.

cerámicos, mediante el cual a medida que la capa se deposita electroforéticamente sobre un substrato, desarrollo una característica de autoimitación como resultado de que la capa depositada pierde su conductancia en proporción directa

15.

a su grosor en cualquier punto dado, retardando de este modo la velocidad de deposición en aquellas áreas que rápidamente quedan totalmente recubiertas, permitiendo que otras áreas menos fácilmente accesibles se emparejen con las áreas más densas, proporcionando de este modo un medio para conseguir una capa uniforme sobre las configuraciones más complejas en un período de tiempo relativamente corto.

20.

Por consiguiente, el principio objeto de este invento es proporcionar un procedimiento electroforético perfeccionado y un artículo resultante, mediante cuyo procedimiento se puede conseguir una capa o recubrimiento de material cerámico o metalocerámica mediante electroforesis en todas las superficies de un substrato, cualquiera que sea la forma del mismo.

25.

Aún cuando se han introducido ciertos refinamientos, el equipo para llevar a la práctica este invento no difiere sensiblemente del descrito en las publicaciones mencionadas

30.

374438



y consiste esencialmente en un depósito apropiado o, cuando se trata de una cadena continua, un depósito lineal alargado apropiado o cubeta para almacenamiento de la mezcla cremosa, una fuente de corriente continua, estando conectado

5. el interior del depósito generalmente a través de dicha fuente eléctrica para hacerlo catódico, siendo el ánodo el medio de suspensión para llevar el artículo que se ha de esmaltar y/o siendo dicho ánodo el propio artículo que se ha de esmaltar. El baño de mezcla cremosa de materia cerámica
10. en el depósito es eléctricamente conductor y las partículas de mezcla cremosa finamente divididas se ven obligadas a emigrar, bajo la fuerza electromotriz aplicada, hacia el artículo anódico o sustrato que se ha de esmaltar.

15. Después de ser sacado de la mezcla cremosa de esmalte el artículo recubierto se cuece según procedimientos normales de esmaltado o de cochura de cerámica.

20. Aún cuando la modalidad de preferencia de este invento comprende la aplicación de esmalte de porcelana directamente a un sustrato metálico de base, se comprenderá que el invento podría tener una aplicación general a sustratos no metálicos, como pueden ser cuerpos de materia cerámica, en tanto que se puedan hacer suficientemente conductores de la electricidad y este invento comprende además el que no sólo
25. se deposita con éxito fritas de esmalte de porcelana mediante electroforesis sino también fritas cerámicas, así como mezclas cremosas refractarias.

30. Según resultará evidente, la composición de cualquier frita útil a este invento no es un factor crítico; a continuación se expone la composición de óxido de una frita típica que se puede utilizar con éste invento, que se puede apli

374438



car y esmaltar empleando materias primas normales de fritas bien conocidas y procedimientos de esmaltado tradicionales.

TABLA I

<u>Oxido</u>	<u>% en peso</u>
SiO <sub>2</sub>	37,04
ZrO <sub>2</sub>	8,37
K <sub>2</sub> O	1,67
Na <sub>2</sub> O	15,32
Li <sub>2</sub> O	0,95
CaO	4,98
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,29
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,42
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,03
Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,76
NiO	1,03
CuO	0,23
MnO <sub>2</sub>	1,10
F	2,81
	<u>100,00</u>

5. La frita anterior puede molerse entonces para formar una mezcla cremosa acuosa en un molino normal de bolas utilizando la formulación siguiente:

TABLA II

	<u>Partes en peso</u>
10. Frita	100
Arcilla	1
Goma de tragacanto	1/2
Bentonita	1/2
Agua	60



374438

Los materiales anteriores y el agua se muelen hasta alcanzar una fineza de 2 a 4 gramos de frita retenida en un tamiz de 400 mallas por 50 cm<sup>3</sup> de mezcla cremosa. Esta mezcla cremosa se añade a un depósito apropiado para la de

- 5. posición, junto con agua suficiente para producir un baño de mezcla cremosa en suspensión con una densidad relativa de 1,30. Con la densidad relativa de 1,30 se necesita una constante agitación de la mezcla cremosa para evitar que las partículas sólidas de frita se sedimenten en el fondo del recipiente. A la mezcla cremosa se la añaden los mate-  
10. riales siguientes para completar el lote del depósito.

Kasil núm. 6 <sup>¶</sup> 775 miligramos/litro de baño  
 Aluminato sódico 2325 miligramos/litro de baño

<sup>¶</sup> Silicato potásico soluble, diluido con dos o más partes de agua antes de añadirse al baño de la suspensión.

- 15. El aluminato sódico se disuelve en agua caliente (350 g/litro) antes de añadirse al baño de la suspensión. Después de dejar transcurrir un tiempo suficiente para que el Kasil núm. 6 y el aluminato sódico se mezclen uniformemente en toda la mezcla cremosa, el baño de la suspensión se encontrará dispuesto para electrodeposición sobre un substrato metálico.

Cualquier metal se puede recubrir mediante electrodeposición de este baño de suspensión si la superficie metálica es electroquímicamente activa durante la deposición. Por "electroquímicamente activa" se entiende que los iones metálicos entren en solución durante el flujo de corriente eléctrica. Se citan como ejemplos de superficies metálicas que son electroquímicamente activas en la suspensión: (1)

- 25. (1) cobre químicamente limpio y acero suave y (2) hierro fundi-  
30.

374438



- do y acero suave limpiado con chorro de arena o chorreando con granalla cortante. Se citan como ejemplos de superficies metálicas que, no habiendo sido sometidas a tratamiento, no se consideran generalmente como electroquímicamente activas en la suspensión: el acero inoxidable, aluminio y hierro y acero muy oxidados.
5. Un tratamiento para activación superficial de superficies metálicas como el acero suave decapado con ácido y neutralizado y hierro y acero ligeramente oxidado que no son electroquímicamente activos con suficiencia, es exponer mediante inmersión o rociado las superficies a una solución, (1/4 a 25 %) de un ácido fuerte como es el sulfúrico, clorhídrico, nítrico o fosfórico durante unos segundos.
10. Para la electrodeposición se emplea corriente eléctrica continua y el baño de suspensión cierra el circuito entre el ánodo y el cátodo. El artículo para recubrir compone el ánodo del circuito eléctrico mientras que el cátodo puede ser la superficie interior del depósito, o láminas o planchas separadas de un material conductor como puede ser el acero inoxidable, acero suave, o cobre. El voltaje entre el artículo que se recubre y el cátodo se ajusta a un valor suficiente para que la densidad de corriente en el artículo que se ha de recubrir sea del orden de 0,53 amperios/dm<sup>2</sup> a 10,7 amperios/dm<sup>2</sup>, preferiblemente del orden de 1,60 a 6,42 amperios/dm<sup>2</sup>, siendo la densidad de corriente ideal para los esmaltes de porcelana la comprendida entre 2,14 y 3,21 amperios/dm<sup>2</sup>.
15. El voltaje necesario es generalmente del orden de 10 a 200 voltios, dependiendo la necesidad exacta del voltaje del tamaño, del tamaño del artículo que se ha de recubrir,
- 20.
- 25.
- 30.



la distancia comprendida entre el cátodo y el artículo que se ha de recubrir y la resistividad eléctrica del baño de suspensión. Para el baño de suspensión arriba descrito la resistividad eléctrica sería de aproximadamente 300 ohmios-cm.

5.

El voltaje necesario dependerá de la separación del artículo que se esmalta del electrodo sumergido. Para 25,4 mm de separación, la gama de voltaje es de 2,50 voltios. Para 457 mm de separación la gama de voltaje es de 50-300 voltios.

10.

Quando el recipiente de electrodeposición es un depósito de acero suave de 152 mm de ancho, 203 mm de largo y 457 mm de profundidad y el artículo que se recubre es un panel cuadrado de 101,6 mm de hierro para esmaltar de calibre 20, el voltaje necesario para la densidad de corriente preferida de 2,14 amperios por  $\text{dm}^2$  será de aproximadamente 25 voltios. Evidentemente, el voltaje puede variar para proporcionar la densidad de corriente ideal en mezclas cremosas de resistividad variable y para acomodarse a otras variables que influyan en la electrodeposición.

15.

20.

El grosor de la capa depositada puede controlarse regulando la cantidad de electricidad por unidad de área que pasa a través del baño de suspensión. Puesto que la cantidad de electricidad por unidad de área es el producto de la densidad de corriente y el tiempo durante el cual fluye la corriente, el grosor de la capa depositada se controla mediante la densidad de corriente y el tiempo de deposición. Se ha averiguado que los tiempos de deposición con una densidad de corriente de 2,14 amperios/ $\text{dm}^2$  varían de 5 a 50 segundos para un recubrimiento cuyo grosor despues de

25.

30.

- 9 - 374438



cocido sea de 0,076 mm. Una capa más gruesa o más delgada exige un aumento o disminución proporcionales en el tiempo de deposición.

5. La razón para la variación en el tiempo de deposición a los 2,14 amperios/dm<sup>2</sup> es que los baños de suspensión con diferentes fritas vítreas o diferentes distribuciones de tamaño de partícula de la misma frita vítrea pueden tener diferentes eficiencias eléctricas. Se ha averiguado que las eficiencias eléctricas varían de un máximo
10. de 250 ml de material depositado por coulombio de electricidad a un mínimo de 25 ml de material depositado por coulombio de electricidad. Puesto que se necesitan aproximadamente 25 g de material depositado por cada 9,29 dm<sup>2</sup> para una capa de un grosor de 0,076 mm después de cocida, el
15. tiempo de deposición a 2,14 amperios/dm<sup>2</sup> y una eficacia de 50 ml por coulombio es de 25 segundos.

20. El tiempo que el artículo ha de encontrarse en el baño de deposición con la corriente eléctrica conectada es del orden de 5 a 90 segundos. El tiempo real necesario depende de la eficiencia eléctrica del baño de deposición, la densidad de corriente por término medio y el grosor del esmalte que se ha de depositar.

25. Después de haberse depositado el recubrimiento se saca el artículo del baño de deposición. En este punto el artículo puede aclararse con agua (inmersión o pulverización) para eliminar cualquier partícula suelta de frita vítrea de la superficie de recubrimiento y para evitar la formación de nervios en los cantos o aristas. Después de aclarada, se seca la capa de recubrimiento. El secado puede realizarse
30. en un horno secador, utilizando lámparas de rayos infrarro-

374438



5. jos u otros medios. La cochura de la capá electrodepositada se realiza empleando métodos tradicionales. Para un artículo recubierto con el baño de suspensión expuesto anteriormente, la cochura de la capa depositada se realizaría aproximadamente en tres minutos a  $787,7^{\circ}\text{C}$  en un horno periódico.

10. La novedad de este invento reside en el descubrimiento de que la combinación en el baño del depósito de una sal alcalina procedente del grupo representado por silicato alcalino, zirconato alcalino y titanato alcalino, con un aluminato alcalino, promueve la característica de autolimitación descrita anteriormente mediante la cual se puede conseguir un recubrimiento uniforme sobre una configuración relativamente compleja, como puede ser el depósito de una lavadora, pieza de una cocina, etc.

15. De los aluminatos alcalinos, el aluminato sódico es el más preferible, seguido del aluminato potásico y aluminato de litio, en este orden.

20. A pesar de que las sales alcalinas de silicatos, zirconatos y titanatos actúan promoviendo la calidad de autolimitación de este invento, la sal de silicato alcalino es la preferida con mucho y el silicato alcalino específico preferible es el silicato potásico, seguido del silicato sódico y silicato de litio, en este orden de preferencia.

25. Por ejemplo, se necesitarían hasta tres y media veces más de aluminato potásico o aluminato de litio para obtener los mismos resultados conseguidos con el aluminato sódico.

30. A pesar de que los zirconatos alcalinos y titanatos promueven la calidad de autolimitación, sería necesario em



374438

plearlos en mayores concentraciones que los silicatos alcalinos.

En la tabla III a continuación se expone una adición típica para electrodeposición, junto con una gama práctica

5. de diversas adiciones a la amasadora:

TABLA III

	Típico	Partes en peso	
		Gama	
Frita o fritas vítreas	100	Base 100	
Material refractario *	10	0 - 100,0	
Arcilla	1	1/2 - 10,0	
Bentonita	3/4	1/8 - 2,0	
Goma tragacanto	3/4	1/16 - 2,0	
Agua	50	40 - 60,0	

\* Sílice, alumina, zirconio, feldespato, óxido de zinc, óxido colorante, etc.

Mezcla cremosa resultante de los materiales anteriores

Densidad relativa 1,5 - 1,9 (1,7 típica)

Gama de finura: 10 g retenidos en un tamiz de 200 mallas por 50 cm<sup>3</sup> de mezcla cremosa a 1 g retenido en un tamiz de 400 mallas por 50 cm<sup>3</sup> de mezcla cremosa. Los típicos son 3 g retenidos en tamiz de 400 mallas por 50 cm<sup>3</sup> de mezcla cremosa.

Según es bien conocido en la tecnología de los esmaltes existe una amplia gama de otros electrolitos aceptables y agentes de molturación y amasado que pueden ser tolerados en la adición a la amasadora.

10. En la tabla IV que sigue se expone una composición típica para baño que se consigue añadiendo agua o sales a la amasadora en cantidad suficiente para proporcionar la densidad relativa y composición necesaria.

374438



TABLA IV

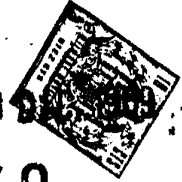
Composición de mezcla cremosa para el baño

	<u>Partes en peso</u>	
	<u>Típico</u>	<u>Gama</u>
Frita o fritas vítreas	100	Base 100
Material refractario	10	0 - 100,00
Arcilla	1	1/2 - 10,0
Bentonita	3/4	1/8 - 2,0
Goma tragacanto	3/4	1/16 - 2,0
Agua	175	140 - 400,0
Aluminato sódico	0,52	0,10 - 2,0
Kasil núm. 6.	0,17	0,03 - 1,0

La resistividad eléctrica del baño deberá ser de 150 a 700 ohm-cm. Un baño típico tendrá una resistividad eléctrica de 350 ohm-cm. La resistividad eléctrica del recubrimiento depositado con autolimitación será del orden de  $7 \times 10^2$  a  $1 \times 10^7$  ohm-cm.

Se comprenderá que la sal alcalina de aluminato, o el silicato, zirconato o titanato alcalinos, pueden añadirse en parte a la masa y/o directamente al baño en el depósito.

10. Este invento comprende también la electrodeposición de materiales metalocerámicos que se consiguen introduciendo en la mezcla cremosa del depósito, o amasando con la materia cerámica polvos metálicos como puede ser el polvo de aluminio, que se depositan conjuntamente con la materia cerámica para formar una materia metalocerámica o una combinación de recubrimiento de metal-materia cerámica.



374438

- NOTA -

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Norteamérica, con fecha 12 de diciembre de 1968, bajo el número 783.418, acogándose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA DEPOSITAR ELECTROFORÉTICAMENTE REVESTIMIENTOS CERAMICOS, caracterizándose por lo siguiente:
5. 1.- Procedimiento para depositar electroforéticamente revestimientos cerámicos, a partir de una mezcla cremosa de los mismos que contiene 100 partes en peso de una frita cerámica, caracterizado porque comprende incorporar, en dispersión uniforme en toda dicha mezcla cremosa, aproximadamente de 0,10 a 2,0 partes en peso de aluminato alcalino, en combinación con una cantidad de aproximadamente 0,03 a 1,0 partes en peso en total de por lo menos, una sal alcalina elegida del grupo consistente en silicatos alcalinos, zirconatos alcalinos y titanatos alcalinos, para conseguir un revestimiento uniforme de materia cerámica depositada electroforéticamente con autolimitación.
  10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la deposición electroforética se realiza con una densidad de corriente de 0,53 a 10,7 amperios/dm<sup>2</sup>.
  15. 30.

374438



- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la deposición electroforética se realiza con una densidad de corriente de 1,60 a 6,42 amperios/dm<sup>2</sup>.
- 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la deposición electroforética se realiza con una densidad de corriente de 2,14 a 3,21 amperios/dm<sup>2</sup>.
5. 5.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se deposita sobre un sustrato metálico electroquímicamente activo un revestimiento de esmalte de porcelana, a partir de una mezcla cremosa del mismo que contiene 100 partes en peso de una frita de esmalte, a cuya mezcla cremosa se ha incorporado, en dispersión uniforme por toda ella, aproximadamente de 0,10 a 2,0 partes en peso de aluminato alcalino, en combinación con una cantidad de aproximadamente 0,03 a 1,0 partes en peso en total de, por lo menos, una sal alcalina elegida del grupo consistente en silicatos alcalinos, zirconatos alcalinos y titanatos alcalinos, para conseguir un revestimiento de esmalte de porcelana uniforme depositado electroforéticamente con autolimitación.
10. 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se deposita un revestimiento de materia metalocerámica, a partir de una mezcla cremosa de la misma que contiene 100 partes en peso de materia metalocerámica en dispersión, a cuya mezcla cremosa se ha incorporado, en dispersión uniforme por toda ella aproximadamente de 0,10 a 2,0 partes en peso de aluminato alcalino, en combinación con una cantidad de aproximadamente 0,03 a 1,0 partes en peso en total de, por lo menos, una sal alcalina elegida del grupo consistente en silicatos alcalinos, zir-
15. 20. 25. 30.



374438

conatos alcalinos y titanatos alcalinos, para conseguir un revestimiento uniforme depositado electroforéticamente con autolimitación.

- 5. 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se deposita un revestimiento de materia cerámica, a partir de una mezcla cremosa de la misma que contiene 100 partes en peso de una frita cerámica, a cuya mezcla cremosa se ha incorporado, en dispersión uniforme por toda ella, aproximadamente de 0,10 a 2,0 partes de aluminato sódico, en combinación con una cantidad de aproximadamente 0,03 a 1,0 partes en peso en total de silicato potásico, para conseguir un revestimiento cerámico uniforme depositado electroforéticamente con autolimitación.
- 10.

- 15. 8.- Procedimiento para depositar electroforéticamente revestimientos cerámicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 15 hojas escritas a máquina por una sola cara.

20. Madrid 11 DIC. 1969  
 FERRO CORPORATION  
 SÓMEZ ACEBO Y MOEY  
 n. Firmados F. Hernandez Eche

