

401733

PATENTE DE INTENCION

Dossier No. 64/72.

401733

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
SUBCLASE _____



Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA FOSFATAR SUPERFICIES DE HIERRO
Y DE ACERO.

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

Int. Cl.: <u>e 23 F</u>

La presente invención se refiere a un proce-
dimiento de aplicación de un revestimiento de fosfato
sobre el hierro y el acero por medio de una solución
acuosa de fosfato de zinc que contiene clorato ácido.

5. Se conoce desde hace mucho tiempo, para apli-

POOR
QUALITY



- car revestimientos de fosfato sobre el hierro y el acero, la utilización de soluciones ácidas de fosfato de zinc que contienen clorato como acelerador. En ausencia de utilización simultánea de otros agentes oxidantes, dichas soluciones conducen a revestimientos finos, duros y sombreados, que, asociados a capas protectoras orgánicas, aseguran una excelente protección contra la corrosión. Sin embargo, para temperaturas de trabajo inferiores a 65°C, el clorato solo no es bastante reactivo para oxidar inmediatamente y cuantitativamente el hierro divalente que pasa en solución a hierro trivalente, que es a continuación inmediatamente precipitado en estado de fosfato férrico insoluble. En ausencia de otros agentes oxidantes capaces de oxidar suficientemente deprisa el hierro divalente incluso a temperaturas de baño inferiores a 65°C, la concentración en hierro divalente en la solución aumenta considerablemente, y en particular en el caso de elevadas cantidades tratadas. Por ejemplo, en el caso del tratamiento de más de 0,04 m² de superficie/litro x día, la concentración en hierro divalente en el baño asciende rápidamente a varios centenares de miligramos por litro. Esto entraña sin embargo inconvenientes. Principalmente, estas cantidades considerables de hierro divalente que se encuentran en la solución, tras una detención del tratamiento de las superficies de hierro en el baño en el caso de una insuficiencia temporal de la producción, o durante la detención de la noche, se oxida lentamente a hierro trivalente por el agente oxidante presente en la solución, tal como clorato u oxígeno del aire, y precipita en estado de fos-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- fato férrico insoluble. Esta reacción aumenta fuertemente la acidez de la solución, porque los aniones fosfato se precipitan en estado de fosfato férrico, pero los cationes hidrógeno permanecen en la solución de ácido fosfórico.
5. Si se trata de nuevo, en esta solución de fosfatación, superficies de hierro tras estas detenciones de trabajo, no se forma, en el caso de cortas duraciones de fosfatación, debido a la acidez excesiva de la solución, más que capas todavía translúcidas o pasivas. Es verdad
10. que se puede obtener, aumentando la duración de fosfatación, capas impecables incluso en estas condiciones. Pero este aumento no es realizable con la mayor parte de las instalaciones automáticas más que con un elevado coste de la industria. Únicamente tras normalización del pH
15. de la solución de fosfatación se puede de nuevo depositar revestimientos de fosfato perfectos en cortos periodos. Esta medida constituye un estadio de trabajo suplementario complicado que no puede ser realizado más que por un personal especializado.
20. Para evitar este enriquecimiento perjudicial de la solución en hierro divalente, se conoce desde hace mucho tiempo utilizar además del clorato otros oxidantes capaces de oxidar inmediatamente y cuantitativamente, incluso a temperaturas inferiores a 65°C, el hierro divalente que pasa en solución, a hierro trivalente, como
25. el nitrito (ver por ejemplo la patente belga 551.261).
- La utilización del nitrito además del clorato constituye efectivamente una forma de trabajo muy eficaz desde el punto de vista de la eliminación del hierro
30. que pasa en solución y de la posibilidad concomitante de



- conservar tiempos de fosfatación cortos y constantes, pero la introducción del nitrito comprende igualmente inconvenientes técnicos, como por ejemplo la necesidad del tratamiento del agua residual, y la separación de los vapores nitrosos del aire que sale. Los vapores nitrosos pueden igualmente conducir a fenómenos de corrosión en las pasadas antes y después de la zona de fosfatación.
5. Además, el control analítico permanente del contenido en nitrito del baño representa un cierto trabajo. Por otra parte, se ha comprobado que revestimientos de fosfato de zinc depositados a partir de soluciones que contienen clorato y nitrito, asociados a una capa de protección orgánica, daban una resistencia a la corrosión menos buena que los revestimientos correspondientes producidos a partir de una solución que contiene clorato, pero que está exenta de nitrito.
- 10.
- 15.

- Como los revestimientos depositados utilizando soluciones de fosfato y de zinc que contienen clorato constituyen, debido a su calidad y a su peso de capa menores, una base conveniente particularmente para el lacado electrolítico por inmersión ulterior, es extremadamente interesante mejorar los procedimientos que se refieren a los mismos, evitando los inconvenientes inherentes a la utilización suplementaria de nitrito.
- 20.

25. El objeto de la invención es un procedimiento de aplicación de un revestimiento de fosfato sobre el hierro y el acero por medio de una solución de fosfato de zinc acelerada con clorato a temperaturas inferiores a 65°C, caracterizado porque se utiliza una solución de fosfato de zinc que contiene de 1 a 10 g/l de ClO_3 ,
- 30.

y que contiene de 0,1 a 10 mg/l de vanadio, calculados como V_2O_5 .

- Se ha comprobado de forma sorprendente que por adición de pequeñas cantidades de vanadio, las perturbaciones mencionadas anteriormente que se producían a temperaturas de trabajos inferiores a 65°C, pueden evitarse sin que sea necesario prolongar la duración de fosfatación ni de utilizar además del clorato un nitrito u otros agentes oxidantes habituales, que sean capaces de oxidar inmediatamente y cuantitativamente el hierro trivalente el hierro que pasa en solución a las temperaturas preferentemente indicadas. La manera de operar según la invención es por tanto una ejecución más simple y más segura. Presenta además la ventaja de que las capas de fosfato aplicadas presentan pequeños pesos de capa deseados y una dureza favorable, sin que se produzca la disminución de la protección contra la corrosión observada en el caso de la utilización del nitrito.
- Según la invención, el vanadio puede añadirse a la solución de fosfato de zinc que contiene clorato utilizada en forma de pentóxido de vanadio (V_2O_5) o de otras combinaciones de vanadio. Se puede también añadirle ya al concentrado utilizado para la preparación de la solución. El contenido del vanadio de la solución de fosfatación es preferentemente de 0,4 a 7 mg/l, calculados como V_2O_5 . El dominio de 0,4 a 2,7 mg/l conviene particularmente. La determinación del contenido en vanadio es independiente del grado de valencia sobre el cual el vanadio esté presente efectivamente en la solución.
- Contenidos superiores a 10 mg/l pueden perjudicar la
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



formación de la capa por pasivación de la superficie.

- La solución de fosfato de zinc utilizada contiene preferentemente aproximadamente de 1 a 10 g/l de zinc, cantidades correspondientes de fosfato y de 1 a 10 g/l de clorato. Puede contener además un nitrato, y otros aditivos habituales tales como níquel, calcio, fluoruros simples o compuestos, compuestos del boro, etc. El hecho de utilizar además un nitrito no es deseable teniendo en cuenta los inconvenientes anteriormente indicados.

- Las superficies de hierro y de acero a recubrir con un revestimiento pueden ponerse en contacto con la solución de fosfatación de una manera cualquiera, por ejemplo por inmersión en la solución o por pulverización con la solución. Preferentemente se utiliza el procedimiento de pulverización. La duración de pulverización es preferentemente de 150 segundos como máximo. El procedimiento de inmersión puede exigir tiempos de contacto algo más largos.

- Preferentemente se ejecuta el procedimiento de la invención en el dominio de temperaturas de 40 a 65°C. A temperaturas superiores a 55°C, el baño de fosfatación, incluso para las cantidades más elevadas tratadas, permanece esencialmente exento de hierro divalente. A temperaturas inferiores a 55°C, puede aparecer en la solución una cierta cantidad de hierro divalente, sin que esto conduzca sin embargo a un enriquecimiento notable. Las cantidades máximas de hierro divalente que aparecen en la solución son de aproximadamente 85 mg/l. Estas cantidades no provocan las perturbaciones indicadas anteriormente.

401733



1972

- 7 -

- El complemento en vanadio de la solución utilizada en el procedimiento de la invención puede efectuarse añadiendo simplemente a la solución de 0,04 a 4 mg de vanadio, calculados como V_2O_5 , por m^2 de superficie tratada.
5. El complemento en zinc, P_2O_5 y clorato se efectúa de la manera habitual con contenido constante o en función de la utilización. El compuesto de vanadio puede añadirse, en caso dado, al concentrado de complemento.
10. Ya era conocido, es verdad, por la patente alemana 10 78 845, añadir a las soluciones de fosfato que forman capas, que contienen agentes oxidantes, hasta un g/l de vanadio, calculado como VO_3 , para provocar un aumento importante del peso de la capa con relación a los baños exentos de vanadio. Para una misma duración de tratamiento, el peso de la capa debe ser prácticamente doblado. Este efecto está descrito tomando como ejemplo baños de fosfato de zinc que contienen nitrato o una mezcla nitrato-nitrito a temperaturas de 98°C en el caso del procedimiento de inmersión, o de 65 a 70°C en el caso del procedimiento de pulverización. Igualmente se ha indicado que el efecto deseado de engrosamiento de la capa es independiente en una amplia medida de la temperatura de trabajo, y que se puede utilizar como acelerador del clorato entre otros ejemplos. Sin embargo, como pretratamiento antes del lacado electrolítico por inmersión, se desean particularmente revestimientos de fosfato finos duros, con pesos de capa entre 1,6 y 2,5 g/m^2 .
15. Existía por tanto contrariamente a la utilización de la acción de vanadio, como agente conocido de engrosamiento
- 20.
- 25.
- 30.



- de la capa, un importante prejuicio, y por tanto era inesperable que la introducción de pequeñas cantidades de vanadio según la invención pudieran servir, con una solución de fosfato de zinc que contiene como acelerador de
5. 1 a 10 g/l. de clorato, y a temperaturas de fosfatación inferiores a 65°C remediar las dificultades indicadas anteriormente sin aumento del peso de la capa.

El ejemplo siguiente, no limitativo, está dado a título ilustrativo de la invención.

10.

EJEMPLO

- Se prepara una solución de fosfatación que contiene 3,1 g/l de Zn, 8,3 g/l de P_2O_5 , 5,2 g/l de ClO_3 , 13,8 g/l de NO_3 y 0,1 g/l de Ni. Se trata con esta solución, por pulverización, chapas de acero a temperaturas
15. de 53°C ó 60°C. A una solución de la misma composición se añade, según la invención, 1 mg/l de V_2O_5 . Esta solución se utiliza igualmente por pulverización a 53°C ó 60°C sobre chapas de acero de la misma calidad. En la
20. tabla I están indicadas las duraciones mínima de fosfatación (tiempo mínimo para producir una capa de fosfato cerrada, completamente desarrollada), el peso de capa de revestimiento obtenido, la superficie de acero tratada por litro, y el contenido en hierro divalente de la solución de fosfatación. El revestimiento formado presenta
25. en todos los casos un aspecto regular y finamente cristalino.

401733



1972

- 9 -

T A B L A I

Ensayo Nº	Concen- tra- ción en V_2O_5 (mg/l)	Tempe- ratura (°C)	Tiempo min. de fosfata- ción (s)	Peso de capa (g/m ²)	Superfi- cie tré- tada (m ² /l)	Conteni- do en hierro divalen- te (mg/l)
1	0	53	90 - 120	2,4	0,75	123
2	0	60	75 - 90	2,5	0,75	84
3	1	53	90 - 120	2,4	0,75	10
4	1	60	75 - 90	2,3	0,75	0

Se ve que la adición de vanadio provoca una fuerte disminución del contenido en hierro divalente de la solución y que el peso de capa del revestimiento no es influenciado practicamente por ésta adición.

- 5.
- Además se ha comparado el comportamiento a la corrosión de los revestimientos preparados a 60°C según la invención (ensayo nº 4) con el de los revestimientos obtenidos a 60°C a partir de soluciones que contienen hierro divalente, exentos de vanadio, que no contienen más que clorato (ensayo nº 2) y el de los revestimientos producidos a 60°C a partir de soluciones que contienen clorato y nitrito (ensayo nº 5) la solución utilizada para el ensayo nº 5 contiene 3,1 g/l Zn, 8,3 g/l P_2O_5 , 5,2 g/l ClO_3 , 13,8 g/l NO_3 , 0,1 g/l Ni y 0,11 g/l $NaNO_2$.
- 10.
- 15.

Se laca a continuación electroliticamente por inmersión las muestras de chapa fosfatadas, y a continuación se las reviste por un sistema de laca en dos capas. El ensayo de pulverización de sal se ejecuta según la norma

401733

13 ABR. 1972

- 10 -



ASTM B 117-64. Los resultados obtenidos están señalados en la tabla II.

T A B L A II

Ensayo N°	Concentración de V_2O_5 (mg/l)	Contenido de hierro divalente (mg/l)	Ensayo de pulverización de sal ASTM B 117-64 migración por debajo de 3 mm al cabo de	Ensayo de pulverización de sal ASTM B 117-64 migración por debajo en mm al cabo de 504 horas
2	0	84	360 horas	5
4	1	0	360 "	5
5	0	0	340 "	8

Se ve que la utilización según la invención de la solución exenta de nitrito que contiene vanadio conduce a 5. revestimientos que presentan una resistencia superior en al menos un 50 % a la de los revestimientos producidos por medio de la solución que contiene nitrito.

N O T A

=====

10. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse 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 15. hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania con el N° P 21 43 957.6 de 2 de septiembre de 1971; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido

401733



- 11 -

invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA FOSFATAR SUPERFICIES DE HIERRO Y DE ACERO; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1.- Procedimiento para fosfatar superficies de hierro y de acero, caracterizado porque comprende aplicar a dichas superficies una solución de fosfato de zinc, acelerada con clorato, a temperaturas inferiores a 65°C, en una proporción de 1 a 10 g/l de ClO_3 , y adicionada de 0,1 a 10 mg/l de vanadio, calculados como V_2O_5 .
10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la solución de fosfato de zinc contiene de 0,4 a 7 mg/l, y principalmente de 0,4 a 2,7 mg/l de vanadio, calculados como V_2O_5 .
15. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la solución de fosfato de zinc utilizada se adiciona con vanadio a la dosis de 0,04 a 4 mg, calculados como V_2O_5 , por metro cuadrado de superficie de hierro o de acero a tratar.
20. 4.- Procedimiento para fosfatar superficies de hierro y de acero, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 11 hojas escritas a máquina por una sola cara.

25.

Madrid,

13 ABR. 1972

SOCIETE CONTINENTALE PARKER.

mCe

J. GOMEZ ACEBO Y MODES
En el Firmado de la Carta Firmada
[Handwritten Signature]