

405.199



PATENTE DE INVENCION

BR 7-Sp.

405199

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO DE PRETRATAMIENTO DE CHAPAS DE ACERO  
PARA EL ESMALTADO EN UNA SOLA CAPA.--

*Solicitante* BAYER RICKMANN GMBH., entidad alemana, residente en  
Koeln, República Federal Alemana.--

Int. Cl.<sup>2</sup>: C 23 D

El esmaltado directo en blanco de chapas de  
acero se ha desarrollado en los últimos años a un pro-  
cedimiento seguro de realizar. Mediante racionaliza-  
ción del desarrollo de la fabricación e introducción  
5. de métodos de fabricación continuos y programados, se

405199



- ha logrado una calidad igualada de los productos esmaltados, junto con una disminución de los costes del esmaltado. Es posible otra simplificación del desarrollo de los trabajos en las fábricas de esmaltado, debido a que la banda empleada para la fabricación de las piezas en bruto, ya en la acería, se trata previamente para su esmaltado con una sola capa, es decir, efectuando por lo tanto, por ejemplo, un proceso de decapado correspondiente con ulterior niquelado. La base de adhesión así lograda para el esmaltado en blanco con una sola capa se ha de proteger entonces, naturalmente, antes de la formación de manera que no se presente daño alguno en la capa aplicada. Una protección de éstas se logra, en el ya conocido procedimiento de tratamiento previo de la banda, mediante una capa de zinc aplicada electrolíticamente (patente belga 557.963 y la patente francesa 1.187.958).

- La desventaja de una capa protectora metálica de éstas se encuentra en su complicado tratamiento ulterior que obliga a la fábrica de esmaltado, de nuevo, a instalar una instalación compuesta de varias etapas (desengrasado, enjuagado, decapado de la capa protectora con ácidos, tal como ácido clorhídrico, enjuagado y neutralización).

- En igual forma es más racional desengrasar y decapar los materiales metálicos, que mediante estirado, prensado o doblado, u otra forma de elaboración no levantadora de virutas, y después, a continuación, se dotan de una capa metálica o no metálica de firme adhesión, inmediatamente a continuación de su fabricación y dotarlos entonces de una cobertura que proteja las superficies, pero que, sin embargo, sea fácil de retirar. También los revestimientos de metal, que se precipitan galvánicamente o químicamente o bien las lacas

405199



- de cochuración, lacas de inmersión y otros recubrimientos de material sintético, exigen una base lo más pura posible para garantizar una protección duradera de las superficies. El cometido de suministrar a los elaboradores de metales
5. un producto de partida que se puede emplear a ser posible directamente de metales un producto de partida que se puede emplear a ser posible directamente para un ulterior recubrimiento, no está por lo tanto limitado a la industria de los esmaltes.
10. Las ventajas son múltiples; además de un ahorro en material por eliminación de una desoxidación adicional o bien eliminación de otras capas de corrosión, el decapado, y la elaboración de las aguas residuales que esto implica, se realiza más económicamente en grandes instalaciones.
15. También se conoce un procedimiento para el tratamiento previo de chapas de acero (véase la patente belga nº 740.104) mediante desengrasado, decapado, metalizado, neutralización y secado, en el cual el decapado se efectúa electrolíticamente tratándose las chapas a decapar con una intensidad de corriente de 2 - 20 amperios/dm<sup>2</sup> en una solución ácida, conteniendo sulfato y/o fosfato, a unas temperaturas de 40 a 80°C durante unos 3 minutos. Una característica de estos baños es, además, su contenido en iones de magnesio. Este procedimiento se desarrolló especialmente para el esmaltado
20. en una sola capa de chapas de acero. En detalle, estos baños de decapado contienen un 2 a un 20 % en peso de iones PO<sub>4</sub>, calculado como fosfato, así como preferentemente de un 1 a un 5 % en peso de magnesio, calculado como hidrogenofosfato de magnesio. Combinado con un desengrasado electrolítico, se
25. logra con este procedimiento de decapado acortar considera-
- 30.



- blemente el tratamiento previo de chapas de acero para el ulterior esmaltado. A continuación del decapado se dotan las chapas, previamente tratadas, de una capa galvánica de níquel, precipitándose de 0,3 a 0,7 g de níquel, por m<sup>2</sup> de superficie de acero. Este procedimiento de tratamiento previo suministra, especialmente en los aceros pobres en carbono, una base excelente para los esmaltados de una sola capa.
5. Una ulterior mejora de este procedimiento conocido se obtiene por el empleo de un baño de níquelado especial, que permite precipitar la capa de níquel necesaria para la adhesión del esmalte en un tiempo muy breve. Los baños que contienen sulfato de níquel, con un contenido en níquel de 6 a 30 g de níquel por litro de líquido del baño, trabajan preferentemente con valores pH de 3 a 6. Además de sustancias tampón, se adicionan cloruros en cantidades de 3 a 20 g de cloro por litro de líquido del baño, así como iones magnesio en una cantidad de aproximadamente 0,1 a 10 g de magnesio por litro.
10. Si las chapas, después del procedimiento descrito, a continuación del níquelado, se dotan además de una capa protectora, que resista una deformación de las chapas por laminación o prensado, pero que por lo demás sea fácil de retirar, entonces este procedimiento es también adecuado para la fabricación de placas o de bandas.
15. Según proposiciones, hasta ahora sin publicar, se efectúa este recubrimiento bien por cobertura con una capa de polifosfato soluble en agua o también por aplicación de un polímero orgánico, formador de película, soluble en agua. En el primero de los casos se emplean sales solubles en agua de polifosfatos de fórmula general  $\text{HO} \left[ \text{HOPO}_2 \right]_n \text{H}$ , donde n representa un número grande de 10 como mínimo, preferentemente
- 20.
- 25.
- 30.

405199



5. superior a 100. En el otro de los casos se emplea, como polímero orgánico formador de película, óxido polietilénico, alcohol polivinílico, carboximetilcelulosa, hidroxietilencelulosa y mezclas de estos polímeros. También es, además, posible combinar los polímeros orgánicos con los polifosfatos.

10. La cobertura de la capa de adhesión de níquel con una película protectora, fácil de eliminar, tiene considerables ventajas, no solo para el fabricante de bandas o bien de placas, sino también para el elaborador. Las chapas o bandas así tratadas previamente se pueden dotar directamente por el fabricante, después de la formación, sin un decapado especial, tan solo mediante una simple interconexión de un lavado con agua, de un revestimiento de firme adhesión de esmalte, metal o material sintético.

15. Especialmente para la industria del esmalte se logra, por la combinación de la chapa previamente tratada con el esmaltado en una sola capa bajo aplicación de modernos métodos de aplicación, tal como electroestáticamente, un procedimiento continuo con una reducción considerable del trabajo empleado hasta la fecha.

20. El objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento mejorado para el tratamiento previo de chapas de acero, para el esmaltado en una sola capa, que suministra con máxima seguridad esmaltados de firme adhesión e impecables y que no solo es adecuado para acero descarburado "open-coil" sino que es adecuado para todas las clases de acero usuales en la industria de los esmaltes.

25. La invención se refiere a un procedimiento para el tratamiento previo de chapas de acero para el esmaltado

30.



- en una sola capa en el que las chapas, después del desengrasado electrolítico y decapado, se niquelan galvánicamente y, a continuación, se dotan de una capa protectora soluble en agua de un polifosfato y/o de un polímero orgánico formador de película y que se caracteriza porque el decapado electrolítico se efectúa con una intensidad de corriente de 20 a 40 amperios /dm<sup>2</sup> en una solución que contiene sulfato y/o fosfato, ácida, a temperaturas de 40 a 80°C, en un periodo de tiempo de 0,2 a 3 minutos.
- 5.
10. Preferentemente sigue al decapado electrolítico un niquelado galvánico en donde sobre la superficie a esmaltar se precipita níquel en una cantidad de 0,3 a 0,7 g de níquel por m<sup>2</sup> de chapa de acero.
15. Sorprendentemente se ha hallado que con el decapado, según la presente invención, también se pueden preparar aceros normales para el esmaltado en una sola capa, lográndose una superficie de esmalte buena, libre de defectos y de firme adhesión.
20. El decapado se efectúa por el procedimiento de inmersión, conectándose la chapa a decapar como ánodo. El material de cátodo no es decisivo para el éxito del procedimiento, pero se pueden emplear chapas de acero arbitrarias u otros materiales metálicos. En ningún caso es necesario decapar las chapas durante más de 3 minutos. Según la calidad del acero, son suficientes tiempos de decapado de unos 0,2 a 3 minutos.
25. Además, la duración del decapado depende de la intensidad de corriente, de la composición del baño y de la temperatura del baño y se puede, por lo tanto, variar en cierto grado. La temperatura del baño deberá encontrarse en 40 a 80°C, preferentemente en 60 a 70°C.
- 30.

405199



5. El baño de decapado deberá contener iones sulfato y/o fosfato. Las concentraciones en iones  $SO_4$ , calculado como sulfato, deberán encontrarse entre un 2 y 25 % en peso, las concentraciones en iones  $PO_4$ , calculado como fosfato, deberán encontrarse entre un 2 y 20 % en peso. Los iones sulfato pueden presentarse en forma de ácido sulfúrico, sulfatos alcalinos y/o hidrogenosulfatos alcalinos. Además de los alcalis, preferentemente sodio y/o potasio, se puede emplear también sulfato de magnesio o bien hidrogenosulfato del magnesio. Los iones  $PO_4$  pueden presentarse en forma de ácido fosfórico, fosfatos alcalinos, fosfatos de magnesio, hidrogenofosfatos alcalinos, dihidrogenofosfatos alcalinos, hidrogenofosfato de magnesio y/o dihidrogenofosfato de magnesio. Ha demostrado ser especialmente adecuado un baño que contiene aproximadamente un 1 a 5 % en peso de dihidrogenofosfato de magnesio. Los baños fosforosos son, en general, más ventajosos ya que ejercen un efecto favorable sobre la ulterior metalización, especialmente niquelado de las chapas a esmaltar. Los baños fosforosos poseen la ventaja adicional de que, durante el decapado, el hierro que se disuelve se precipita catódicamente. De esta manera se prolonga considerablemente el tiempo de duración de los baños.
- 10.
- 15.
- 20.

25. El procedimiento es adecuado para todos los aceros empleados en la industria del esmalte. En todos los casos se logran, mediante el decapado según la presente invención en combinación con las demás etapas de tratamiento previas necesarias, unos esmaltados directos de buena adhesión.

30. Además del acortamiento de los tiempos de trabajo y del ahorro en material por la menor degradación por el decapado, se obtiene la ventaja de la mayor duración de los

405199



baños. La larga duración de los baños permite un alivio a las instalaciones de preparación de las aguas residuales.

5. El acortamiento del tiempo de trabajo logrado por este decapado electrolítico se puede aumentar convenientemente por un desengrasado electrolítico.

10. Otra mejora del procedimiento se logra mediante la combinación del decapado electrolítico, según la presente invención, así como eventualmente un desengrasado electrolítico, mediante una metalización galvánica a continuación del decapado.

15. Según otra proposición, que no es objeto de la presente invención, se efectúa la metalización galvánica en un baño que contiene iones níquel y/o cobalto, ajustándose las condiciones de manera que se precipiten unos 0,3 a 0,7 g de níquel y/o cobalto por m<sup>2</sup> de superficie de acero.

20. Se aplican por lo tanto cantidades de níquel considerablemente inferiores a los que es innecesario según el actual estado de la técnica. La realización del procedimiento según la presente invención no exige ningunas medidas especiales. Como artesas se pueden emplear los recipientes conocidos de los procedimientos de níquelado tradicionales, por ejemplo, de materiales sintéticos, pero también recipientes de acero engomados. No es necesaria ninguna regulación de la temperatura de los baños ya que la precipitación se efectúa a unas temperaturas de unos 15 a 25°C con suficiente rapidez. Temperaturas más bajas o bien más altas son posibles, pero sin embargo, poco económicas.

25. Como cátodo se emplea, en forma conocida, la chapa a tratar previamente mientras como ánodo se emplea níquel puro o bien cobalto o sus aleaciones. Generalmente se acciona-

30.



405199

- rá el baño con unas intensidades de corriente medias de unos 0,3 a 0,8 amperios/dm<sup>2</sup>; pero en casos especiales, cuando se desee una precipitación especialmente rápida, también se pueden emplear mayores intensidades de corriente, debiéndose evitar solamente las quemaduras en las piezas a tratar. Es conveniente trabajar con electrolitos móviles o con electrodos móviles.
- 5.
- Los baños se preparan convenientemente con sales de níquel y/o de cobalto, solubles en agua. Como tales son adecuados los sulfatos y/o cloruros. La concentración, calculado como metal, deberá encontrarse entre unos 8 a 30 g/l de líquido del baño. Convenientemente no se le agregan al baño ningún formador de complejos. Tan solo puede ser ventajoso agregar ácido bórico u otras sustancias tampón, dimensionándose su cantidad, sin embargo, de manera que el pH de los baños no sobrepase un valor de 7. Por lo general se pueden accionar los baños con un pH de 7 a 1, teniendo preferencia los pH de 3,5 a 6. La cantidad principal de los metales deberá presentarse en forma de los sulfatos. Para acelerar la solubilidad de los anodos es ventajoso un contenido en cloruros en los baños, dándose preferencia a un contenido en cloruros de 3 a 20 g de Cl/l de líquido del baño. Los iones cloruro se pueden introducir en forma de los cloruros metálicos o como cloruro alcalino, inclusive cloruro amónico. Para la precipitación adecuada del níquel y/o cobalto es, además, conveniente que los baños contengan iones magnesio. Son ya suficientes reducidas cantidades en magnitudes de 0,1 a 10 g de Mg/l. Mayores cantidades no son perjudiciales, ya que el magnesio no es precipitado simultáneamente y solo influencia en forma indirecta la forma de preci-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

405199



pitación del níquel y/o cobalto en el sentido deseado. El magnesio se introduce en forma de sales solubles en agua, preferentemente como sulfato y/o cloruro. Los baños de metalización se mantienen prácticamente durante un tiempo ilimitado si, por las piezas a tratar introducidas, no se arrastran impurezas en el baño. Una regeneración no es necesaria ya que la concentración de níquel o bien cobalto se ajusta automáticamente al valor deseado, ya que por los electrodos, en cada caso, se disuelve en el baño tanto níquel, o bien cobalto, como se precipita sobre las superficies metálicas a tratar.

Mediante la combinación del decapado electrolítico según la presente invención con la metalización electrolítica, así como eventualmente desengrasado electrolítico, se reduce considerablemente el tiempo de tratamiento previo, en comparación con los procedimientos hasta ahora conocidos. En muchos casos se pueden compensar, además, mediante un tratamiento previo totalmente electrolítico de las chapas, las oscilaciones de calidad en las clases de acero, de manera que se garantiza una buena adhesión en el ulterior esmalto directo. Además de una buena adhesión se logra, en igual forma, una buena superficie del esmalte. Debido a los tiempos de residencia breves en las distintas etapas de tratamiento es posible, sin pérdida de capacidad, conducir también pequeñas piezas individuales en procedimiento de cadena en forma continua a través de las etapas de tratamiento. La carga y descarga de cestas o bien enganches con los objetos a esmaltar se puede por lo tanto suprimir en muchos casos.

En especial también es posible disponer detrás de un tratamiento previo, totalmente electrolítico, directamente



405199

una instalación de aplicación electrostática o electroforética para las fritas del esmalte. De esta manera es posible, mediante una disposición favorable de los distintos procesos de trabajo, desarrollar en forma continua la fabricación desde el moldeamiento de la chapa hasta la esmaltación.

5.

El procedimiento de la presente invención se explica con más detalle a base del ejemplo siguiente:

Ejemplo

Una chapa de acero laminada en frío, del análisis:

10.

C = 0,043 %

Mn = 0,290 %

P = 0,010 %

S = 0,021 %

Cu = 0,055 %

15.

Cr = 0,030 %

Ni = 0,020 %

Sn = 0,004 %

se trató según el esquema siguiente:

	Proceso de trabajo de la presente invención	tiempo
20.	Desengrasado por pulverización alcalina 90°C	3'
	Desengrasado electrolítico 60°C	1'
	Enjuague en frío	1'
	Decapado electrolítico 40 A/dm <sup>2</sup> 77 g H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /l + 106 g H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /l	70°C 10"
	Enjuague en frío	1'
25.	Niquelado electrolítico 0,6 A/dm <sup>2</sup> 80 g NiSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O/l 10 g NH <sub>4</sub> Cl/l 20 g MgSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O/l 5 g H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> /l	20°C 1'
	Enjuague en frío	1'
30.	Secado	

4.05199



La chapa así tratada previamente se esmaltó en blanco directamente con un esmalte de B-Ti de la composición

- 5. 38,3 %  $\text{SiO}_2$
- 0,3 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$
- 21,8 %  $\text{B}_2\text{O}_3$
- 15,3 % óxido alcalino
- 2,0 % Flúor
- 20,4 %  $\text{TiO}_2$
- 0,2 %  $\text{MgO}$
- 10. 3,3 %  $\text{P}_2\text{O}_5$

Los resultados de la adhesión y la superficie del esmalte eran considerablemente mejores en comparación con las condiciones en el baño de decapado electrolítico de 10 A/dm<sup>2</sup> y l'.

15. 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 Alemania, con fecha 27 de julio de 1.971, bajo el número P 21 37 551.9; acogiéndose 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 DE PRETRATAMIENTO DE CHAPAS DE ACERO PARA EL ESMALTADO EN UNA SOLA CAPA; caracterizándose por lo siguiente:

30. 1.- Procedimiento de pretratamiento de chapas de
- Bz*

405199<sup>3</sup> S



5. acero para el esmaltado en una sola capa, en donde las chapas después del desengrasado electrolítico y decapado se niquelan galvánicamente y a continuación se dotan de una capa protectora soluble en agua de un polifosfato y/o de un polímero orgánico, formador de película; caracterizado porque el decapado electrolítico se efectúa con una intensidad de corriente de 20 a 40 amperios/dm<sup>2</sup> en una solución ácida que contiene sulfato y/o fosfato, a temperaturas de 40 a 80°C, durante unos 0,2 a 3 minutos.
10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la superficie a esmaltar se precipita níquel en una cantidad de unos 0,3 a 0,7 g de níquel por m<sup>2</sup> de chapa de acero.
15. 3.- Procedimiento de pretratamiento de chapas de acero para el esmaltado en una sola capa, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 13 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 28 SET. 1972

BAYER RICKMANN GMBH.-

J. GOMEZ ACEBO Y MODET

p p Firmador J. Suarez Diaz

*José Suárez*

*Rg*