

PATENTE DE INVENCION

Dossier No. 387/72.

407482

Int Cl.⁴

C 23 C 22/18



~~Int. Cl.²~~

~~C 23 F~~

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA EL FOSFATADO DEL 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 fosfatado del acero por medio de soluciones de fosfatado a base de fosfato de manganeso o de fosfato de manganeso-hierro.

5. Se conoce desde hace mucho tiempo revestir el



- acero con capas de fosfato de manganeso o de fosfato de manganeso-hierro poniendole en contacto con soluciones acuosas ácidas de fosfato de manganeso que pueden contener eventualmente también hierro bivalente y/o un agente de oxidación. Las
5. soluciones contienen tanto ácido libre como es necesario para llevar la solución en equilibrio químico con la sustancia que forma la capa. Este estado corresponde a una cierta relación de equilibrio del P_2O_5 libre al P_2O_5 total en el baño. Esta relación del ácido en equilibrio depende entre otras
10. cosas en una cierta medida de la concentración en P_2O_5 , de la presencia de otros constituyentes de la solución y de la temperatura de trabajo. Generalmente se vigila no sobrepasar la concentración de equilibrio en ácido libre (P_2O_5 libre), ya que la formación de la capa está afectada en un sentido
15. desfavorable. Según la naturaleza del pretratamiento, la composición y el estado de elaboración del material a tratar, cuando la concentración en ácido libre aumenta, las capas se vuelven más finas, a veces están también constituidas por cristales más gruesos, y finalmente no aparecen en absoluto.
20. En su lugar, no se observan más que colores de irisación y un aumento de la cantidad eliminada por decapado. Por esa razón, el control de la relación de ácido en la utilización práctica del procedimiento al fosfato de manganeso, ha recibido una atención especial. Se recomienda por tanto hacer
25. el ácido, en exceso, inofensivo, por ejemplo con carbonato de manganeso. Los concentrados acuosos de fosfato de manganeso utilizados para la puesta a punto y para el ajuste se añaden en tanto sea posible, en lo que se refiere al contenido en ácido libre, para corresponder al valor de equilibrio del baño por el cual se trabaja (ver Handbuch der Galvanotechnik,
- 30.



Munich, 1969; editor H.W. Dettner y J. Elze, vol. III, sección "Phosphatation", página 109; ver también O.L. Gilbert, "Phosphating Materials and Processes"; Rock Island Arsenal Laboratory Report Nº 54-2906, PB 111 726 (1954), por ejemplo páginas 49; 57, 58).

5.

Se conocía también un procedimiento en el cual se trabajaba voluntariamente con una proporción de ácido libre elevada en el baño, para producir capas particularmente finas. Sin embargo, debido a su bajo peso por unidad de superficie, estas capas no son utilizables prácticamente más que en casos especiales (patente de la República Federal de Alemania 1 246 356).

10.

Se ha encontrado ahora de una forma sorprendente que manteniendo condiciones determinadas en el baño con el cual se trabaja y cuando se le pone a punto, se puede introducir en el baño una cantidad mayor de P_2O_5 libre con relación al P_2O_5 total que la que corresponde al equilibrio de fosfatado en el baño con el cual se trabaja, sin influir en un sentido desfavorable sobre las propiedades de formación de capa del baño. Se ha observado por el contrario que incluso se pueden obtener así ventajas importantes, por ejemplo una neta disminución del lodo formado durante el fosfatado y una reducción de la cantidad de productos químicos necesarios para la producción de una cantidad determinada de capa. El aumento de la relación ponderal del P_2O_5 libre al P_2O_5 total permite además preparar concentrados de puesta a punto que contengan una cantidad de productos químicos más elevada, de donde resultan economías suplementarias sobre el transporte, el almacenamiento, etc.

15.

20.

25.

30.

El procedimiento de la invención para la producción



- de capas de fosfato de manganeso o de hierro de manganeso sobre el acero en soluciones acuosas ácidas de fosfato de manganeso o de fosfato de manganeso-hierro se caracteriza porque se ponen en contacto las piezas con soluciones de baños acuosos que contienen de 1 a 35 g/l, preferentemente de 1 a 24 g/l de Mn, de 0 a 30, preferentemente g/l de Fe(II), de 5 a 80 g/l, preferentemente de 5 a 50 g/l de P_2O_5 , de 0 a 80 g/l, preferentemente de 0 a 50 g/l de NO_3 , que presenta un número de puntos de 15 a 150, preferentemente de 25 a 100, y en los que los diferentes constituyentes están entre sí en las relaciones ponderales siguientes: $Fe(II)/Mn =$ de 0 a 10, (preferentemente de 0 a 9)/1; $Mn/P_2O_5 =$ (de 0,02 a 2,5, preferentemente de 0,02 a 1,0)/1; $NO_3/P_2O_5 =$ (de 0 a 3, preferentemente de 0 a 2)/1; P_2O_5 libre/ P_2O_5 total = (de 0,05 a 0,45, preferentemente de 0,15 a 0,40)/1.

- Por número de puntos, se entiende el número de ml de lejía de sosa N/10 necesarios para neutralizar una muestra de baño de 10 ml en presencia de fenolftaleína. Según la invención, los baños se ponen a punto con $Mn/P_2O_5/NO_3$ en la relación de equilibrio (de 0,05 a 0,6, preferentemente de 0,07 a 0,45)/1/(de 0 a 1, preferentemente de 0 a 0,9), conservando una relación ponderal de P_2O_5 libre/ P_2O_5 total = (de 0,5 a 1, preferentemente de 0,6 a 1)/1. Se obtienen relaciones particularmente favorables desde el punto de vista de la posibilidad de concentración de los productos químicos de puesta a punto y de las ventajas descritas anteriormente cuando, durante la puesta a punto, la relación ponderal del P_2O_5 libre al P_2O_5 total se eleva a (0,65 a 1)/1. Se prefiere la relación (0,7 a 1)/1.

- En la solución de baño y/o de puesta a punto, el

407482

- 5 -



- NO₃ puede reemplazarse parcialmente o completamente por Cl y/o SO₄, utilizando entonces, por 1 parte en peso de NO₃, 0,57 partes en peso de Cl o 0,77 partes en peso de SO₄. En la solución de puesta a punto, se puede introducir además el P₂O₅ parcialmente o totalmente en forma de ácido polifosfórico o de polifosfato. La utilización de Cl y/o SO₄ permite preparar soluciones más ricas en manganeso sin estar obligado al mismo tiempo a aumentar el contenido en nitrato, que, debido a su acción específica, actúa sobre la formación de la capa, la velocidad de fosfatado y del enriquecimiento del baño en hierro. La presencia de poli-P₂O₅ en el concentrado de puesta a punto permite, incluso en el caso de un pequeño valor de la relación de P₂O₅ libre al P₂O₅ total, preparar concentrados de puesta a punto estables con contenido elevado en materias sólidas.

- Las soluciones de baño según la invención pueden contener además constituyentes suplementarios. Iones níquel y/o cobalto ayudan a la formación de la capa sobre las piezas más difícilmente atacables, por ejemplo de acero de baja aleación. Los cloruros simples y complejos actúan de forma similar. Utilizando oxidantes más enérgicos, como los cloratos, los peróxidos, los bromatos, los nitritos, se llega a limitar el contenido en hierro(II), o a mantener los baños exentos de hierro(II) incluso en el caso de una producción importante. Preferentemente se utilizan baños de inmersión a temperaturas superiores a 60°C, en general entre 80°C y el punto de ebullición.

- Las soluciones de puesta a punto según la invención pueden contener, además de los constituyentes principales: Mn, P₂O₅ y NO₃ (o Cl y/o SO₄), pequeñas cantidades de otros



- aditivos como cationes níquel, cobalto, metales alcalinos, calcio, amonio, o aniones del grupo de los fluoruros simples y complejos, así como sustancias especiales que ejercen una acción aceleradora. Es importante para el procedimiento de la invención permanecer en los dominios indicados para Mn, P_2O_5 , NO_3 (o Cl y/o SO_4) y para la relación P_2O_5 libre/ P_2O_5 total.
5. El P_2O_5 libre se determina de la forma siguiente: se valoran 10 ml de la solución de baño con NaOH 0,1N hasta el punto de inflexión del primer estadio de disociación de H_3PO_4 .
10. Para poner en evidencia este punto de inflexión, se pueden utilizar indicadores como el amarillo de dimetilo o el anaranjado de metilo. A cada ml de NaOH 0,1N consumido corresponden 0,71 g/l de P_2O_5 libre. El valor del P_2O_5 total puede determinarse por los métodos conocidos del análisis de los fosfatos, por ejemplo, por precipitación del fosfato con molibdato amónico y pesada del precipitado.
15. El cálculo de la relación del P_2O_5 libre al P_2O_5 total puede efectuarse también según a las indicaciones del "Handbuch der Galvanotechnik", vol. III, de W. Dettner y J. Elze, editor Carl Hanser, Munich, 1969, pagina 90.
20. En el transcurso del paso de la materia a tratar, se consumen productos químicos de fosfatado para la formación de la capa y para el lodo precipitado. El número de puntos constituye una medida de la concentración del baño. Para volver a llevar el número de puntos a su valor inicial tras un cierto paso de materia, o mantenerle en el dominio deseado, se trata el baño por la cantidad deseada de solución de puesta a punto, y se mezcla cuidadosamente. Se recomienda efectuar la puesta a punto tan suavemente como sea posible y en pequeñas porciones.
- 25.
- 30.



- Antes del fosfatado, se desembarazan las piezas de los aceites, de las grasas, del polvo, del óxido y de la lamina por medios apropiados tales como desengrasado en solventes orgánicos, en productos limpiadores ácidos, neutros o alcalinos, enarenado, granallado, paso por el esmeril, decapado en álcalis fuertes con adición de acomplejantes, o en ácidos fuertes. Generalmente se enjuaga a fondo con agua entre el limpiado de la superficie metálica y el fosfatado. En particular, tras un tratamiento con los álcalis y con los ácidos, las piezas sufren un enjuagado previo en una suspensión de fosfato de manganeso finamente dividido con el fin de favorecer la formación, durante el fosfatado ulterior, de capas particularmente regulares y finamente cristalinas. El efecto es particularmente marcado en el caso de fosfatado en baños que, además del manganeso, contengan igualmente hierro (II). Se prefieren para ésto enjuagues previos al fosfato de manganeso en los que la mayor parte del fosfato de manganeso esté presente en estado de hureolita y/o que contenga además dos fosfatos condensados disueltos, como $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, etc. Para producir capas de fosfato de hierro o de hierro-manganeso, se ponen en contacto las piezas con el baño de fosfatado, durante en general 1 a 30 minutos, preferentemente por inmersión. A continuación se enjuaga con agua, y se aplica un post-tratamiento que es función de la aplicación ulterior.

- Las capas producidas sobre las piezas pueden utilizarse de una forma en sí conocida, por ejemplo como base para barnices y revestimientos de materia plástica, para mejorar la adherencia y la resistencia a la corrosión, en asociación con aceites de protección contra la corrosión para



aumentar la resistencia a la herrumbre, y con lubricantes para facilitar el conformado sin arranque de virutas y el deslizamiento.

Los ejemplos no limitativos siguientes están dados a título de ilustración de la invención.

EJEMPLO 1

5. Se desengrasa chapas y piezas mecánicas de acero por inmersión en un limpiador acuoso fuertemente alcalino, a continuación se las enjuaga con agua; se las hace sufrir a continuación un pre-enjuague en una solución con 2 g/l de fosfato de manganeso finamente dispersado, añadiendo 2 g/l de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, a la temperatura ambiente. Tras ésto, se fosfatan las piezas por inmersión en diversas soluciones de fosfato de manganeso durante 10 minutos a 92-98°C, a continuación se las enjuaga y se las seca. Las condiciones de ensayos particulares y los resultados de estos ensayos están reseñados en la Tabla I.

TABLA I

	Ensayo A (Comparativo)	Ensayo B (Invención)	Ensayo C (Invención)
Composición del baño inicial:			
Mn (g/l)	12,1	14,1	12,1
Fe(II) (g/l)	0,0	0,0	0,0
P_2O_5 (g/l)	36,7	28,1	36,7
NO_3 (g/l)	3,9	17,1	3,9
Ni^3 (g/l)	0,33	0,39	0,33
Número de puntos	82	74	82
Fe(II) / Mn	0/1	0/1	0/1
Mn / P_2O_5	0,33/1	0,50/1	0,33/1
NO_3 / P_2O_5	0,11/1	0,61/1	0,11/1
P_2O_5 libre/ P_2O_5 total	0,25/1	0,33/1	0,25/1

407 482 - 9 -



TABLA I (Continuación)

	Ensayo A (Comparativo)	Ensayo B (Invención)	Ensayo C (Invención)
Puesta a punto con número de puntos constante con un concentrado que contiene:			
Mn (%)	5,53	5,82	2,93
P ₂ O ₅ (%)	16,75	18,72	30,15
NO ₃ (%)	1,80	11,37	3,24
Ni ₃ (%)	0,15	0,26	0,28
Mn/P ₂ O ₅ /NO ₃	0,33/1/0,11	0,31/1/0,61	0,97/1/0,11
P ₂ O ₅ libre/P O total	0,25/1	0,85/1	0,85/1
Concentración total Mn+Ni+NO ₃ +P ₂ O ₅ (%)	24,23	36,10	36,60
Cristalización empezante a 0°C	-1	-5	-9
Composición del baño tras paso de una superficie de 2 m ² de acero por 1 litro:			
Mn (g/l)	7,3	9,0	5,0
Fe(II) (g/l)	4,5	4,9	6,0
P ₂ O ₅ (g/l)	35,2	30,1	36,0
NO ₃ (g/l)	4,1	20	4,0
Ni ₃ (g/l)	no determinado	no determinado	no determinado
Número de puntos	74	77	76
Fe(II)/Mn	0,62/1	0,54/1	1,2/1
Mn/P ₂ O ₅	0,21/1	0,30/1	0,14/1
NO ₃ /P ₂ O ₅	0,12/1	0,67/1	0,11/1
P ₂ O ₅ libre/P ₂ O ₅ total	0,24/1	0,27/1	0,22/1
Peso de la capa (g/m ²)	7	6	8
Peso del lodo (g/m ²)	12	7	9
Consumo de productos químicos concentrados (g/m ²)	48	26	28

De la Tabla I se pueden deducir las conclusiones siguientes:



5. Para un peso de capa practicamente idéntico, la cantidad de lodo precipitada en los métodos operatorios B y C según la invención no alcanzan más que del 60 al 75 % de la cantidad precipitada en el modo operatorio A. Esto proviene en parte de que los concentrados de puesta a punto B y C pueden utilizarse muchos más concentrados que los concentrados de puesta a punto A. Además, la concentración total ha podido ser aumentada en un factor de aproximadamente 1,5 teniendo en cuenta la mejor resistencia al frío del compuesto con relación a A.

10.

EJEMPLO 2

15. Para determinar la influencia de la composición del concentrado de puesta a punto de la invención sobre la resistencia a la cristalización, se ha preparado un gran número de soluciones y se las ha sometido al ensayo en frío. Soluciones que no contenían más que H_2O , P_2O_5 , Mn y NO_3 , sirvieron aquí de ejemplo de la forma en que las relaciones ponderales de los constituyentes de la solución influyen sobre la resistencia al frío. En la Tabla 2, se dan ejemplos de soluciones que

20. no presentan a 0°C ninguna cristalización de fosfato de manganeso o de otras sustancias sólidas. Se deduce netamente de la tabla que la estabilidad del concentrado frente a la cristalización aumenta cuando la relación del P_2O_5 al P_2O_5 total aumenta o cuando la relación Mn/ P_2O_5 disminuye. Con relación a

25. los concentrados de puesta a punto utilizados hasta el presente en la práctica, que tienen una relación P_2O_5 /libre / P_2O_5 total de aproximadamente 0,23 a 0,30, se puede preparar los concentrados según la invención a una concentración superior en un factor de aproximadamente 1,25 a 1,75.



407 482

407 482

TABLA II

Concentración total Mn+P ₂ O ₅ +NO ₃ (%)	Relaciones ponderales Mn/P ₂ O ₅ /NO ₃ y P ₂ O ₅ estables en frío hasta 0°C		Libre/P ₂ O ₅ total por concentrados	
24	0,29/1/0 ; 0,25/1	0,32/1/0,1 ; 0,29/1	0,48/1/0,5 ; 0,33/1	0,66/1/0,9 ; 0,33/1
26	0,24/1/0 ; 0,38/1	0,27/1/0,1 ; 0,40/1	0,44/1/0,5 ; 0,45/1	0,62/1/0,9 ; 0,44/1
30	0,17/1/0 ; 0,57/1	0,21/1/0,1 ; 0,57/1	0,38/1/0,5 ; 0,58/1	0,57/1/0,9 ; 0,56/1
34	0,11/1/0 ; 0,73/1	0,15/1/0,1 ; 0,73/1	0,33/1/0,5 ; 0,73/1	0,52/1/0,9 ; 0,69/1
38	0,07/1/0 ; 0,80/1	0,11/1/0,1 ; 0,82/1	0,27/1/0,5 ; 0,86/1	0,46/1/0,9 ; 0,85/1
42	0,06/1/0 ; 0,85/1	0,09/1/0,1 ; 0,88/1	0,22/1/0,5 ; 1,00/1	0,40/1/0,9 ; 0,99/1

perteneciente al dominio global de la invención.

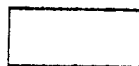
perteneciente al dominio preferido de la invención.

POOR QUALITY

407482

TABLA II

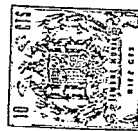
Concentración total Mn+P ₂ O ₅ +NO ₃ (%)	Relaciones ponderales Mn/P ₂ O ₅ /NO ₃ y P ₂ O ₅ libre/P estables en frío hasta 0°C		
24	0,29/1/0 ; 0,25/1	0,32/1/0,1 ; 0,29/1	0,48/
26	0,24/1/0 ; 0,38/1	0,27/1/0,1 ; 0,40/1	0,44/
30	0,17/1/0 ; 0,57/1	0,21/1/0,1 ; 0,57/1	0,38/
34	0,11/1/0 ; 0,73/1	0,15/1/0,1 ; 0,73/1	0,33/
38	0,07/1/0 ; 0,80/1	0,11/1/0,1 ; 0,82/1	0,27/
42	0,06/1/0 ; 0,85/1	0,09/1/0,1 ; 0,88/1	0,22/



perteneciente al dominio global de la invención.



perteneciente al dominio preferido de la invención.



407 682

y P_2O_5 libre/ P_2O_5 total por concentrados		
1	0,48/1/0,5 ; 0,33/1	0,66/1/0,9 ; 0,33/1
1	0,44/1/0,5 ; 0,45/1	0,62/1/0,9 ; 0,44/1
1	0,38/1/0,5 ; 0,58/1	0,57/1/0,9 ; 0,56/1
1	0,33/1/0,5 ; 0,73/1	0,52/1/0,9 ; 0,69/1
1	0,27/1/0,5 ; 0,86/1	0,46/1/0,9 ; 0,65/1
1	0,22/1/0,5 ; 1,00/1	0,40/1/0,9 ; 0,99/1

ción.

vención



N O T A

=====

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 hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania con el nº P 22 13 781.1 de 22 de marzo de 1972, acogién^{do}se por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA EL FOSFATADO DEL ACERO; caracterizándose por lo siguiente:

- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- 1.- Procedimiento para el fosfatado del acero, por medio de soluciones de fosfatado a base de fosfato de manganeso o de fosfato de manganeso-hierro, caracterizado porque se ponen en contacto las piezas con soluciones de baño acuosas que contienen de 1 a 35 g/l de Mn, de 0 a 30 g/l de Fe(II), de 5 a 80 g/l de P₂O₅, de 0 a 80 g/l de NO₃, que presentan un número de puntos de 15 a 150 y en las que los diversos constituyentes están entre sí en las relaciones ponderales siguientes: Fe(II)/Mn = 0 a 10)/1; Mn/P₂O₅ = (0,02 a 2,5)/1; NO₃/P₂O₅ = (0 a 3)/1; P₂O₅ libre/P₂O₅ total = (0,05 a 0,45)/1, poniéndose a punto las soluciones con Mn/P₂O₅/NO₃ en la relación ponderal (0,05 a 0,6)/1/(0 a 1) y una relación ponderal P₂O₅ libre/P₂O₅ total = (0,5 a 1)/1 manteniéndose durante la puesta a punto.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las soluciones de baño contienen de 1 a 24 g/l de Mn, de 0 a 20 g/l de Fe(II), de 5 a 50 g/l de P₂O₅,



- de 0 a 50 g/l de NO_3 ; presentan un número de puntos de 25 a 100; y los diversos constituyentes están allí en las relaciones ponderales siguientes: $\text{Fe(II)/Mn} = (0 \text{ a } 9)/1$; $\text{Mn/P}_2\text{O}_5 = (0,02 \text{ a } 1,0)/1$; $\text{NO}_3/\text{P}_2\text{O}_5 = (0 \text{ a } 2)/1$; $\text{P}_2\text{O}_5 \text{ libre}/\text{P}_2\text{O}_5 \text{ total} = (0,15 \text{ a } 0,40)/1$, poniéndose a punto las soluciones por $\text{Mn/P}_2\text{O}_5/\text{NO}_3$ en la relación ponderal $(0,07 \text{ a } 0,6)/1/(0 \text{ a } 1)$ y manteniéndose durante la puesta a punto una relación ponderal $\text{P}_2\text{O}_5 \text{ libre}/\text{P}_2\text{O}_5 \text{ total} = (0,6 \text{ a } 1)/1$.
5. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque se elige para la puesta a punto una relación ponderal $\text{Mn/P}_2\text{O}_5/\text{NO}_3 = (0,07 \text{ a } 0,45)/1/(0 \text{ a } 0,9)$, y la relación ponderal de P_2O_5 libre al P_2O_5 total es de $(0,65 \text{ a } 1)/1$, preferentemente $(0,7 \text{ a } 1)/1$.
10. 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque en el baño o en la solución de puesta a punto el NO_3 se reemplaza total o parcialmente por Cl y/o SO_4 en cuyo caso se tiene, por cada parte en peso de NO_3 , 0,57 partes en peso de Cl ó 0,77 partes en peso de SO_4 .
15. 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque, en la puesta a punto, el P_2O_5 se introduce parcial o totalmente en forma de polifosfato o de ácido polifosfórico.
20. 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque antes del fosfatado, las piezas sufren un enjuagado previo por una suspensión acuosa de fosfato de manganeso finamente dividido.
25. 7.- Procedimiento para el fosfatado del acero, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.
- Bg*

407482

- 14 -



Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

10 OCT. 1972

SOCIETE CONTINENTALE PARKER.

J. GOMEZ ACEBO Y MOSES
S. R. Filiales L. Geste Fernández

Gomez Acebo

Rey