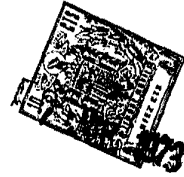


PATENTE DE INVENCION

BR 30 Spa.



Int. Cl.:	C03C

413697

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UNA CAPA  
CERAMICA PROTECTORA.

=====

*Solicitante:* BAYER RICKMANN GMBH., entidad alemana, residente en  
Köln, República Federal Alemana.

=====

La presente invención se relaciona con la protección de equipos que contienen hierro, tales como herramientas y aparatos, contra el ataque por metales ligeros fundidos, tal como aluminio.

5. Cuando se procesan metales ligeros, en especial



- aluminio y aleaciones de aluminio, es esencial evitar la contaminación del metal fundido con hierro. El riesgo de dicha contaminación surge del empleo de herramientas de acero, fundición o aleaciones que contienen una proporción considerable de hierro. Tan pronto como estos materiales entran en contacto directamente con el metal ligero fundido, el hierro es capaz de disolverse en la fusión. Además del hecho indeseable de que el hierro puede disolverse en el fundido y causar de este modo la contaminación, este contacto con el metal ligero fundido es capaz también de destruir herramientas valiosas.
- 5.
10. Por consiguiente, se acostumbra a cubrir la superficie de las herramientas o aparatos que han de estar en contacto con el metal ligero fundido, con un recubrimiento protector que es insoluble en el fundido. Para esta finalidad se utiliza el llamado "facing" (revestimiento), es decir, una suspensión de cargas inorgánicas en una solución de silicato sódico.
15. Los revestimientos pueden consistir también en otras suspensiones de materiales refractarios. La capa protectora aplicada a la superficie de este modo tiene, sin embargo, numerosos inconvenientes que afectan considerablemente a su eficacia y periodo de servicio.
20. Debido a su porosidad, esta capa solo proporciona una ligera protección contra la oxidación del hierro a la temperatura en la cual se utilizan las herramientas. La unión entre esta capa y la superficie de las herramientas es puramente mecánica y muy débil cuando se compara, por ejemplo,
25. con la adherencia de una capa de esmalte a acero. La unión hidráulica dentro de la capa protectora se traduce en una estructura que es muy sensible a las tensiones mecánicas y térmicas.
- 30.



Todos estos inconvenientes hacen que dichas herramientas solo tengan en general una duración muy limitada. La destrucción se asienta preferentemente en aquellos puntos en donde la superficie metálica ha estado espuesta, así como en las interfases.

5.

En las herramientas que están sometidas a ciclos repetidos de calentamiento y enfriamiento, tales como tubos protectores para termómetros, por ejemplo, la duración viene también determinada, en un elevado grado, por la capacidad de la capa protectora para soportar cambios de temperatura. Los revestimientos empleados en la práctica industrial son, a este respecto, totalmente insatisfactorios.

10.

Las herramientas y aparatos empleados en conexión con metal ligero fundido, tales como tubos de termómetros, tubos de inducción para gases, rasquetas para eliminar la herrumbre de la superficie del metal fundido y recipientes de transporte para metal fundido, están sometidos a temperaturas de 580 a 700°C, en función de la naturaleza del metal ligero y del proceso en el cual se utilizan. La capa protectora debe ser, por lo tanto, resistente a estas temperaturas y ofrecer una protección completa contra la oxidación del material que contiene hierro. Igualmente, debe ser capaz de soportar cambios repetidos de temperaturas entre 700°C y la temperatura ambiente, sin experimentar daños locales.

15.

20.

25.

Se sabe que los esmaltes constituyen unos valiosos recubrimientos protectores de superficies para fundiciones y aceros. Los esmaltes forman capas homogéneas de tipo cristalino sobre fundición y acero y se adhieren tan firmemente a estos materiales que la unión entre el esmalte y la fundición o acero es igual a la obtenida en una unión química. Sin embargo, la

30.



temperatura de cocción empleada para el esmalte debe ser de unos 300°C superior a la temperatura de reblandecimiento de las fritas de esmalte. La temperatura máxima de trabajo para un esmalte viene dada generalmente como de unos 100°C inferior a la temperatura de reblandecimiento de las fritas de esmalte.

5.

Por consiguiente, un simple cálculo demuestra que cuando la temperatura de trabajo es de 700°C, la temperatura de cocción de un esmalte, adecuado para esta finalidad, debería ser de 1.100°C aproximadamente. Aunque ya se conocen esmaltes de este tipo, los mismos se utilizan invariablemente solo sobre aceros aleados de elevada calidad que son demasiado costosos para utilizarse como herramientas o utensilios para metal ligero fundido. Por otro lado, las fundiciones y aceros no aleados pueden experimentar una oxidación tan rápida a 1.100°C

10.

que no pueden ser esmaltados a esta temperatura. Se conoce también la adición de óxidos de elevado punto de fusión a esmaltes que pueden ser estufados o cocidos a temperaturas bajas, pero este método solamente es de aplicación práctica limitada a causa de que si se añaden dichos óxidos en una cantidad demasiado grande, se reduce seriamente la firme adherencia característica del esmalte a su soporte, y los esmaltes que no se adhieren a sus soportes no son técnicamente útiles.

15.

Por lo tanto, un objeto de la invención consiste en proporcionar protección a una superficie de hierro de forma fácil y a temperaturas relativamente bajas. Estos y otros objetos y ventajas se consiguen de acuerdo con la presente invención la cual proporciona un procedimiento, mediante el cual puede aplicarse a aparatos o herramientas que contienen hierro, una capa cerámica protectora resistente a metales ligeros fundidos. De acuerdo con el

20.

Por lo tanto, un objeto de la invención consiste en proporcionar protección a una superficie de hierro de forma fácil y a temperaturas relativamente bajas.

25.

Estos y otros objetos y ventajas se consiguen de acuerdo con la presente invención la cual proporciona un procedimiento, mediante el cual puede aplicarse a aparatos o herramientas que contienen hierro, una capa cerámica protectora resistente a metales ligeros fundidos. De acuerdo con el

30.

Estos y otros objetos y ventajas se consiguen de acuerdo con la presente invención la cual proporciona un procedimiento, mediante el cual puede aplicarse a aparatos o herramientas que contienen hierro, una capa cerámica protectora resistente a metales ligeros fundidos. De acuerdo con el



5. proceso, se aplica a la superficie que debe ser protegida, una pasta de esmalte que contiene de 5 a 75 % en peso, aproximadamente, de polvo de aluminio, basado en el peso total de sólidos en la pasta (calculado sin el polvo de aluminio) se seca y se estufa entonces a una temperatura de 800 a 900°C aproximadamente.

10. Sorprendentemente, se ha encontrado que, a pesar de la temperatura de estufado relativamente baja, puede incrementarse la temperatura máxima de trabajo de 580 a 700°C aproximadamente hasta un valor bastante por encima de la temperatura de reblandecimiento de las fritas de esmalte empleadas. La adición de polvo de aluminio finamente dividido a la pasta, que comprende un esmalte molido, por ejemplo un esmalte de base, arcilla, agua y sales tampón, se traduce en una masa que puede ser espesada de la misma forma, por ejemplo, que un esmalte de base. La capa obtenida por espesado forma una capa protectora porosa, por ejemplo, sobre fundición o acero. La capa producida de acuerdo con la invención tiene todas las ventajas de un esmaltado, en especial la adherencia excepcionalmente firme y la eficaz protección contra la oxidación. La capa es superior a las capas de esmalte homogéneas convencionales en lo que respecta a su resistencia al impacto, resistencia a la abrasión y resistencia a los cambios de temperatura. Sin embargo, uno de los factores totalmente inesperados, reside en que la capa producida mediante este proceso, que ha sido estufada a 800-900°C aproximadamente, es todavía resistente a temperaturas superiores a 700°C.

30. Para el procedimiento según la invención, son adecuadas prácticamente cualquier frita de esmalte, por ejemplo las utilizadas para esmaltar acero o fundición en chapas. La compo-



sición de estas fritas o de una mezcla de diversas fritas de esmalte, no constituye un factor crítico, pero debería corresponder preferiblemente a la de un esmalte de base técnicamente adecuado. A continuación, se expresa una composición aproximada de los constituyentes más importantes:

5.

$SiO_2$	33,0 a 50,0 % en peso
$B_2O_3$	0,0 a 25,0 % en peso
$Li_2O + Na_2O + K_2O$	15,0 a 35,0 % en peso
$Al_2O_3 + TiO_2$	0,0 a 25,0 % en peso
10. $CaO + BaO$	0,0 a 15,0 % en peso
$ZnO + P_2O_5 + ZrO_2$	0,0 a 10,0 % en peso
$CoO + NiO + CuO$	0,0 a 5,0 % en peso
$F^-$	0,0 a 7,0 % en peso

15.

El esmalte de base puede contener también diversas cantidades de los siguientes óxidos:  $TiO_2$ ,  $MgO$ ,  $ZrO_2$ ,  $MnO$ ,  $Sb_2O_3$ ,  $P_2O_5$  ó  $Fe_2O_3$ .

20.

La frita de esmalte se prepara de forma conocida fundiendo una mezcla de materiales de partida que tienen la composición requerida de óxidos y enfriando entonces la mezcla fundida. La pasta se prepara moliendo en húmedo en un molino de bolas con la adición de arcilla, agua y sales tampón, tales como ácido bórico y nitritos.

25.

Una vez molida la pasta, se añade la cantidad necesaria de polvo de aluminio. El método de preparación del polvo de aluminio no es particularmente crítico pero se prefiere utilizar un polvo de aluminio que ha sido preparado por pulverización de metal fundido, cuyas partículas individuales están revestidas con una piel de óxido. Sin embargo, puede utilizarse cualquier polvo de aluminio finamente dividido o de

30.

una aleación de metal ligero. El tamaño de partícula del polvo



5. deberá ser del orden de 0,01 a 0,1 mm. El polvo de aluminio con un fino revestimiento de óxido es particularmente adecuado debido a que es humectado por agua y puede distribuirse igualmente en la pasta mediante simple agitación en la misma. Si se utilizan otros polvos, la dispersión uniforme en la pasta puede conseguirse mediante la adición de aceites adecuados y de agentes humectantes y/o agentes dispersantes.

10. La mezcla de pasta y polvo de aluminio se aplica por inmersión o pulverización a la superficie de la herramienta o aparato que se ha de proteger, y a continuación se seca. El estufado se realiza a una temperatura que sería la temperatura de estufado de la misma mezcla de esmalte en el caso de que, en lugar de polvo de aluminio, contuviera la mitad del peso de polvo de cuarzo. La pasta se estufa normalmente a una temperatura de 800 a 900°C aproximadamente, con preferencia 820 a 860°C aproximadamente.

15. La cantidad de polvo de aluminio añadido es generalmente del orden de 5 a 75 % aproximadamente, con preferencia de 25 a 50 % aproximadamente, basado en el peso de sólidos de la pasta de esmalte (calculado sin el polvo de aluminio) empleada. Deberá calcularse de tal forma que pueda detectarse todavía microscópicamente aluminio elemental en la capa protectora después del estufado. Si se desea, puede reemplazarse parte del polvo de aluminio, por ejemplo hasta la mitad aproximadamente, por una cantidad equivalente de óxido de aluminio, el cual se añade a la pasta en el molino.

25. El proceso según la invención será descrito a continuación con mayor detalle, con ayuda de los siguientes ejemplos.

EJEMPLO 1

30. Un esmalte de base, que fué calculado para tener la



siguiente composición, se obtuvo fundiendo una mezcla apropiada de materiales de partida:

5.	SiO <sub>2</sub>	44,4 % en peso
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,4 % en peso
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,0 % en peso
	Li <sub>2</sub> O	1,5 % en peso
	Na <sub>2</sub> O	14,0 % en peso
	K <sub>2</sub> O	2,0 % en peso
	CaO	5,8 % en peso
10.	BaO	6,8 % en peso
	CoO	0,2 % en peso
	NiO	0,9 % en peso
	F <sup>-</sup>	4,0 % en peso

15. La composición calculada correspondía al contenido teórico de óxidos y fluoruros, sin tener en cuenta la pérdida de fluor por deflagración. La temperatura de fusión en un horno rotativo, en el cual se habían introducido 150 kg de material de partida, fué de 1200°C y el tiempo de fusión fué de unas 2 horas. El esmalte se fundió hasta que pudo ser estirado en hilos libres de nudos y burbujas. Una vez completada la fusión, el esmalte fué enfriado vertiéndolo en agua y a continuación se secó. El esmalte fundido fué molido en un molino, el cual fué cargado como se indica más abajo, para producir una base de pasta de esmalte.

25. Esmaltado convencional:

Pasta I:

	Frita de esmalte	100 partes
	Arcilla	7 partes
	Polvo de cuarzo	20 partes
30.	Acido bórico	4 partes



Nitrito sódico            0,1 partes  
Agua                        45 partes

Finura de molturación: 3, sobre un tamiz DIN 60 (3600 mallas/cm<sup>2</sup>) por el método de BAYER (95 % con un tamaño de partícula inferior a 100 micras).

5.

Pasta II (mediante el proceso según la invención):

Frita de esmalte            100 partes

Arcilla                      7 partes

Acido bórico                4 partes

10.

Nitrito sódico              0,1 partes

Agua                         45 partes

Finura de molturación: 0,5, sobre un tamiz DIN 60 (3600 mallas/cm<sup>2</sup>) por el método de BAYER (99 % con un tamaño de partícula inferior a 100 micras).

15.

En esta pasta, se agitaron 40 partes de un polvo de aluminio que pudo ser humectado con agua.

Un número igual de secciones de tuberías desengrasadas y decapadas, fueron revestidas por inmersión con la pasta I y pasta II, de tal modo que la capa estufada tenía un espesor de  $0,15 \pm 0,03$  mm. Después del secado, los revestimientos fueron estufados a 850°C durante 4½ minutos. Las tuberías revestidas con la pasta I, tenían una superficie lisa y brillante característica del esmaltado de base.

20.

Las tuberías revestidas con la pasta II tenían una superficie mate y oscura en la cual pudieron apreciarse, con el microscopio, muchos poros muy finos e inclusiones metálicas de esferas de aluminio.

25.

Un recipiente revestido mediante el proceso según la invención, se llenó hasta 2/3 de su longitud con aluminio fundido a 700°C, manteniéndose a esta temperatura durante

30.



4 horas.

El aluminio fué entonces vertido. Solamente se adherieron pequeños y finos residuos de aluminio metálico a la superficie que había sido revestida según la invención. Estos residuos cubrían menos del 10 % de la superficie total revestida y pudieron eliminarse fácilmente mediante enfriamiento.

Un recipiente similar que había sido revestido con una capa de esmalte convencional, se llenó también con aluminio fundido, el cual se vertió después de 4 horas. Una capa firmemente adherente, que cubría más del 25 % de la superficie, permaneció sobre la superficie del recipiente. El aluminio adherido a la superficie del recipiente solamente pudo ser eliminado con gran dificultad mediante un severo trabajo mecánico, e incluso no de forma completa.

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 18 319.3 de 15 de abril de 1972, acogiéndose 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 LA PRODUCCION DE UNA CAPA CERAMICA PROTECTORA; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la producción de una capa cerámica protectora, resistente a los metales ligeros fundidos,

*mge*



5. sobre aparatos o instalaciones que contienen hierro, caracterizado porque comprende aplicar a los aparatos a proteger, una pasta de esmalte que contiene aproximadamente de 5 a 75 % de polvo de aluminio basado en el peso total de sólidos de la pasta (calculado sin el polvo de aluminio), y estufar entonces la capa cerámica a una temperatura de 800 a 900°C aproximadamente.

10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polvo de aluminio tiene un tamaño de partícula de 0,01 a 0,10 mm.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque las partículas individuales del polvo de aluminio llevan un revestimiento de óxido.

15. 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el polvo de aluminio está presente en un 25 a un 50 % aproximadamente del peso total de sólidos de la pasta, teniendo el resto de los sólidos de la pasta la siguiente composición en % en peso aproximada:

20.	SiO <sub>2</sub>	44,4 % en peso
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,4 % en peso
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,0 % en peso
	Li <sub>2</sub> O	1,5 1/2 en peso
	Na <sub>2</sub> O	14,0 % en peso
	K <sub>2</sub> O	2,0 % en peso
25.	CaO	5,8 % en peso
	BaO	6,8 % en peso
	CoO	0,2 % en peso
	NiO	0,9 % en peso
	F <sup>-</sup>	4,0 % en peso

30. 5.- Procedimiento para la producción de una capa ce-

*mg*



rámica protectora, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 12 hojas escritas a máquina por una sola cara.

5.

Madrid, 7 JUN. 1973

BAYER RICKMANN GMBH.

L. GOMEZ AGUILO Y CAJAL  
Firmador L. Gomez Aguiló y Cajal

976