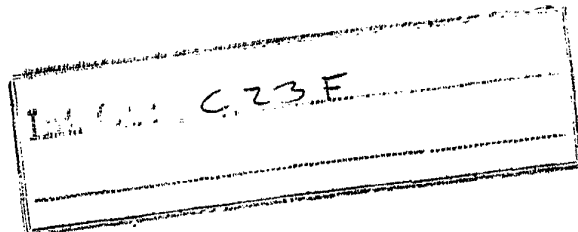


416423

PATENTE DE INVENCION

Dossier No. 115/73.

FC-29-6-75



416423

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE REVESTIMIENTOS DE
FOSFATO SOBRE EL HIERRO Y EL ACERO.

=====

Solicitante: SOCIETE CONTINENTALE PARKER, entidad francesa, resi-
dente en 51, Rue Pierre, 92111 CLICHY, Francia.

=====

La aplicación de capas de fosfato de zinc sobre el hierro y el acero destinados a utilizaciones extremadamente variadas, es conocida desde hace largo tiempo. Estas capas aumentan la adherencia y la resistencia de los revestimientos de pintura y barnices aplicados ulte-

5.



- riormente. Si se procede a un tratamiento subsecuente por un aceite de protección contra la corrosión, estos revestimientos de fosfato aportan resistencias a la corrosión equivalentes a las de revestimientos de zinc, de cadmio, etc, aplicados por electrolisis. Conjuntamente a los lubricantes, las capas de fosfato de zinc facilitan la formación en frío sin levantamiento de virutas de hilos, tubos, artículos perfilados y otras piezas metálicas. Además, estas capas aportan una protección eficaz contra el paso de las corrientes eléctricas;
- 5.
- 10.
- en consecuencia se recurre a estas capas para aislar las chapas en la construcción de motores, de generadores y de transformadores eléctricos.

- En los casos de protección contra la corrosión por aceites, en los casos en que se trata de facilitar la formación en frío, sin levantamiento de virutas y en casos especiales de aislamiento eléctrico, se aplican capas de fosfato en zinc de peso importante, que representan por ejemplo de 8 a 30 gramos/m². Estas capas son aplicadas sobre el acero de manera en sí conocida con ayuda de baños de inmersión que contienen fosfatos de zinc y nitratos a una temperatura de 70 a 100°C, aproximadamente. Un método operatorio igualmente conocido de por sí y en el que una parte al menos del hierro disuelto por el ataque de decapado pasa al baño en forma de hierro férreo es particularmente ventajoso. Los baños de este tipo se distinguen de aquellos en los que el hierro es precipitado en estado de fosfato férrico por, además, pequeñas formaciones de lodos y, además, pequeños consumos de productos químicos. Sin embargo, cuando se aplican los procedimientos conocidos, se comprueba, en particular, cuando en la formación en frío sin levantamiento de virutas, se utiliza con-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- juntamente lubricantes a base de jabón, y cuando, en la protección contra la corrosión se utiliza conjuntamente aceites protectores, que los efectos técnicos susceptibles de ser obtenidos con ayuda de las capas varían enormemente. Así pues,
5. por ejemplo, cuando las cantidades de acero tratadas en el baño de fosfatación aumentan, se comprueba por ejemplo que la protección contra la corrosión por los aceites cae a menos de la mitad del valor inicial. En el caso de que la formación en frío sin levantamiento de virutas, se observa una menor duración de servicio de los baños de lubricantes a base de jabón
10. e irregularidades crecientes en el estirado, por ejemplo una vibración de los tubos.

- La Entidad solicitante ha encontrado que se podían evitar las dificultades mencionadas más arriba sin aumentar las formaciones de lodo, cuando se procedía a la fosfatación del hierro y del acero de la manera particular descrita a continuación en baños ácidos de fosfato de zinc acelerados por nitratos y en los que una parte al menos del hierro disuelto por el ataque de decapado se acumula.
- 15.

20. De acuerdo con la invención, las superficies metálicas se ponen en contacto a una temperatura de 70 a 100°C con un baño que contiene de 7 a 30 g/l de Zn, de 2 a 50 g/l de P_2O_5 y de 10 a 40 g/l de NO_3 y que se remonta el baño con ayuda de una solución acuosa ácida que contiene iones zinc, iones nitrato e iones fosfato, e igualmente aniones de un ácido HX que no es ni el ácido fosfórico, ni el ácido nítrico, utilizando en el remontaje proporciones relativas ponderales $P_2O_5/Zn/NO_3$ de 1: (0,7 a 2,0) : (0,3 a 0,7) y unas proporciones relativas ponderales X/P_2O_5 (siendo calculado X en Cl) de (0,05 a 1,90) : 1. Los componentes de remontaje deben
- 25.
- 30.



ser regulados en cantidades mútuas de manera que las proporciones relativas en peso P_2O_5 libre/ P_2O_5 total sean de (0,3 a 0,8): 1.

5. Para que el procedimiento según la invención dé resultados satisfactorios, es esencial que el baño contenga Zn, P_2O_5 y NO_3 en los límites especificados anteriormente. Para que el baño se sitúe en un equilibrio de fosfatación que corresponde aproximadamente a una relación P_2O_5 libre/ P_2O_5 total de 0,25 a 0,55, puede ser necesario, en el caso de una combinación de valores extremos, operar en presencia de otros cationes o aniones no perjudiciales, por ejemplo Na, NH_4 , Ca, SO_4 , Cl.

15. Durante el remontaje del baño, las proporciones relativas indicadas entre P_2O_5 libre y P_2O_5 total y las proporciones relativas indicadas entre los componentes de la solución de remontaje son indispensables. Una característica esencial reside en la utilización conjunta de un ácido HX que no es ni el ácido fosfórico ni el ácido nítrico. Para llegar a la relación de acidez indispensable, el ácido HX debe presentar una acidez al menos tan fuerte como la primera acidez del ácido fosfórico. Naturalmente, estos aniones no deben perjudicar la operación de fosfatación. El ácido clorhídrico conviene particularmente en el procedimiento según la invención y constituye por ende el ácido preferido. Entre los otros ácidos utilizables, se citará por ejemplo el ácido sulfúrico, el ácido fluosilícico, el ácido fluobórico y el ácido perclórico.
20. Preferentemente, todos los componentes necesarios en el remontaje son contenidos a las proporciones deseadas en un concentrado acuoso. Pero se puede igualmente remontar por separado o utilizar varios concentrados.
- 25.
- 30.

4 16423



5. Se determina el P_2O_5 libre por titulación de una muestra del baño con ayuda de NaOH N/10 hasta el viraje de la primera acidez del ácido ortofosfórico. Se pueden utilizar indicadores tales como el Amarillo de Dimetilo o el Metilnaranja. El P_2O_5 total puede ser obtenido por los métodos conocidos de análisis de los fosfatos. El cálculo de la relación P_2O_5 libre/ P_2O_5 total puede igualmente ser hecho conforme a las indicaciones que figuran en el manual "Handbuch der Galvanotechnik" de W. Dettner et J. Elze, Verlag Carl Hanser, München 1969 volumen III, página 90.

Los concentrados de remontaje utilizados en el procedimiento según la invención, pueden por ejemplo poseer la composición siguiente:

	1	2	3	4
Zn %	22,8	14,0	24	14
P_2O_5 %	19,0	14,0	16	20
NO_3 %	7,6	9,1	8	7
Cl %	15,8	5,7	17,6	8,2
P_2O_5 (libre):				
P_2O_5 (total)	0,60	0,40	0,50	0,70
Zn: P_2O_5 : NO_3 :Cl	1,2:1: 0,40:0,83	1:1:0,65: 0,41	1,5:1: 0,5:1,10	0,7:1:0,35: 0,41

15. Se efectúa el remontaje de los baños de la manera habitual manteniendo aproximadamente constante la concentración total de P_2O_5 .

20. El hierro férreo que pasa al baño cuando se trata hierro y acero no debe ser oxidado en una medida notable en hierro férrico, si no se produciría una precipitación y unas formaciones indeseables de lodos. En algunas condiciones, por



ejemplo a unas temperaturas elevadas de baño y en caso de pequeñas producciones, puede formarse un nitrito a partir del nitrato, es decir que se corre el riesgo de una precipitación del hierro férreo. Se puede evitar este inconveniente añadiendo

5. al baño, desde el comienzo, una sustancia que destruye los nitritos, por ejemplo la urea, el ácido amidosulfónico o una sal férrea.

Sin embargo, se ha comprobado que se obtenían revestimientos de fosfato que poseen propiedades técnicas de

10. utilización particularmente satisfactoria cuando la porción en hierro férreo del baño no sobrepasaba la proporción en Zn. Preferentemente, se mantendrá por tanto en el baño de fosfatación una relación ponderal Fe^{+2}/Zn comprendida entre (> 0 a 1):1. Se llega en particular a este resultado eligiendo

15. desde el comienzo una proporción en zinc del baño que no se sitúa hacia el límite inferior y utilizando en el remonta-je una proporción Zn/P_2O_5 elevada.

La relación de remonta-je favorable en cada caso particular depende de la importancia del ataque de decapado, de

20. la concentración del baño y de la cantidad de solución arrastrada mecánicamente con las piezas fosfatadas. Para un pequeño ataque de decapado, una fuerte concentración del baño y un fuerte arrastre mecánico, una solución de remonta-je en la que la relación Zn/P_2O_5 no es más que de 0,7 : 1 puede ya ser

25. suficiente.

Se efectúa la fosfatación de las piezas por inmersión a temperaturas de baño de 70 a 100°C; son precisas duraciones de tratamiento de 3 a 20 minutos aproximadamente. Para

30. acelerar y modificar la formación de las capas, se puede en-juagar previamente en agentes activantes acuosos, por ejemplo

416423

- 7 -



suspensiones de ortofosfato de titanio o de fosfato de zinc terciario. Para regular a un espesor de capa determinada, se puede añadir al baño de fosfatación unos fosfatos condensados, unos ácidos hidroxycarboxílicos y unos aditivos análogos.

5. Para los aceros difíciles de atacar, puede ser ventajoso añadir unos fluoruros, níquel, cobre y aditivos análogos.

El ejemplo que sigue ilustra la invención sin, sin embargo, limitarla.

EJEMPLO

10. Se someten unas chapas de acero laminado en caliente a un desengrase alcalino por inmersión, se enjuagan en agua y se decapan durante 5 mn a 65°C en el ácido sulfúrico al 20 %. A continuación se fosfatan las chapas, enjuagadas en agua, por inmersión durante 10 mn a 80°C. Se enjuagan las chapas con agua y se las seca.

15. En tres series de ensayos, se utiliza un baño de fosfatación que posee la composición inicial siguiente:

Zn	14 g/l
P ₂ O ₅	9,5 g/l
NO ₃	21 g/l
P ₂ O ₅ libre : P ₂ O ₅ total : 0,50	

20. Para remontar el baño, por el contrario, se utilizan en cada serie unos concentrados de composición diferente. La composición de los concentrados es referida en el cuadro siguiente; la serie de ensayos c) entra dentro del marco de la invención. Se efectúa el remontaje manteniendo constante la concentración total en P₂O₅.

25. Se han referido en el cuadro siguiente las composiciones de los baños de fosfatación tras una producción de 8 m² para dos litros de baño; igualmente se han indicado los
- 30.



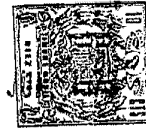
pesos de las capas obtenidas y las cantidades de lodos. Se han representado graficamente, en las figuras 1 a 3 del dibujo anexo, las variaciones de concentración de los componentes del baño en función de la producción.

5.	Serie de ensayos			
	(a)	(b)	(c)	
	<u>Composición de la solución de remontaje</u>			
	Zn (%)	9,2	12,2	17,6
10.	P ₂ O ₅ (%)	20	20	20
	NO ₃ (%)	8,6	16,4	11,2
	Cl (%)	--	--	8,4
	P ₂ O ₅ :Zn:NO ₃ :Cl	1:0,46:0,43:0	1:0,61:0,82:0	1:0,88:0,56:0,42
	P ₂ O ₅ (libre):	0,49	0,60	0,55
15.	P ₂ O ₅ (total)			
	<u>Composición del baño de fosfatación después del tratamiento de 8 m²/2 l</u>			
	Zn (g/l)	4,3	7,7	10,6
20.	P ₂ O ₅ (g/l)	9,5	10,3	9,5
	NO ₃ (g/l)	18,5	31,1	19,0
	Fe(II) (g/l)	7,8	6,9	6,0
	Cl (g/l)	0	0	6,5
	P ₂ O ₅ (libre) :			
25.	P ₂ O ₅ (total)	0,50	0,40	0,27
	Peso de la capa (g/m ²)	10	13	10
	lodos (g/m ²)	2,2	4,8	1,5

30. Se puede comprobar que el método operatorio según



- la invención [serie de ensayos (c)] da los mejores resultados: las formaciones de lodos son las más pequeñas; los revestimientos obtenidos en esta serie de ensayos son finamente cristalinos y delicados y poseen una excelente calidad para la protección contra la corrosión y la formación en frío. Por el contrario, los revestimientos obtenidos en la serie de ensayos (a) están constituidos de cristales toscos y son de calidad inferior para las aplicaciones en cuestión. En la serie de ensayos (b), se observará la fuerte producción de lodos.
- 5.
10. NOTA
=====
- 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 41 798.7 de 25 de agosto de 1.972, accogiéndose 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 DE PREPARACION DE REVESTIMIENTOS DE FOSFATO SOBRE EL HIERRO Y EL ACERO; caracterizándose por lo siguiente:
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- 1.- Procedimiento de preparación de revestimientos de fosfato sobre el hierro y el acero por utilización de un baño ácido de fosfato de zinc acelerado por un nitrato y en el que una parte al menos del hierro disuelto por el ataque de decapado se acumula, caracterizado porque se ponen las superficies en contacto a una temperatura de 70 a 100°C con un baño que contiene de 7 a 30 g/l de Zn, de 2 a 50 g/l de P₂O₅



- y de 10 a 40 g/l de NO_3 y se remonta el baño con ayuda de una solución acuosa ácida que contiene iones zinc, nitrato, fosfato y aniones de un ácido HX que no es ni el ácido fosfórico ni el ácido nítrico, en la que las proporciones relativas en peso $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Zn}/\text{NO}_3$ son de 1 : (0,7 a 2) : (0,3 a 0,7) y las proporciones relativas en peso $\text{P}_2\text{O}_5/\text{X}$, estando calculado X en Cl, son de 1 : (0,05 a 1,90), estando los componentes de la citada solución en proporciones tales que la relación ponderal P_2O_5 libre/ P_2O_5 total sea de (0,3 a 0,8) : 1.
5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los aniones del ácido HX son iones cloruro.
10. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque se mantiene en el baño una relación ponderal $\text{Fe}^{+2}/\text{Zn} = (> 0 \text{ a } 1) : 1$.
15. 4.- Procedimiento de preparación de revestimientos de fosfato sobre el hierro y el acero, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 10 hojas escritas a máquina por una sola cara.

20.

Madrid,

28 JUN. 1973

SOCIETE CONTINENTALE PARKER.

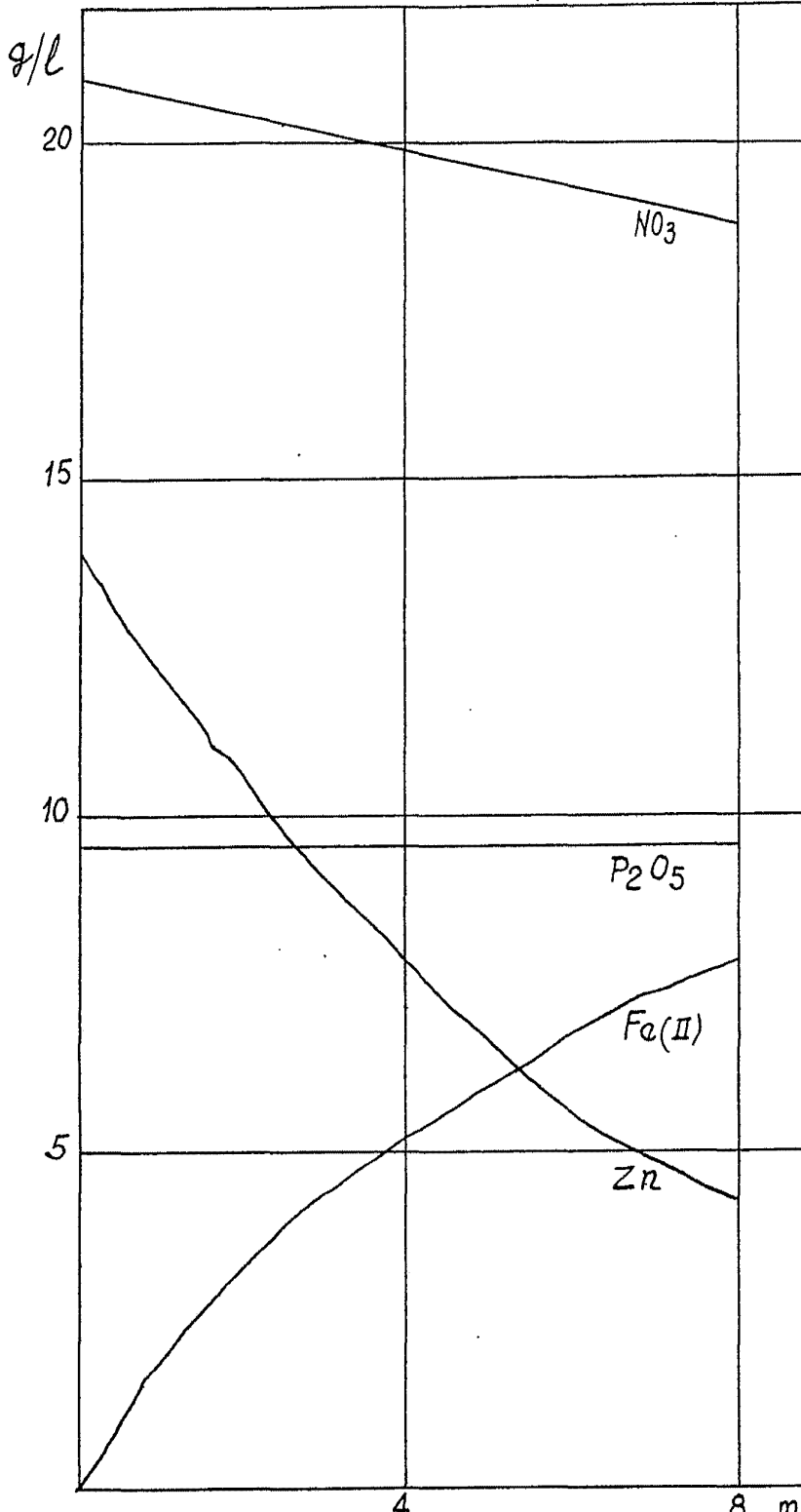
I. GOMEZ ACEBO Y ROSET
p p Firmador: Suarez Diaz

416423 FIG.1

(a)



1973



ESCALA VARIABLE

8 JUN 1979

J. GOMEZ ROSE Y CA
P. P. Formador, S. C. S. S.

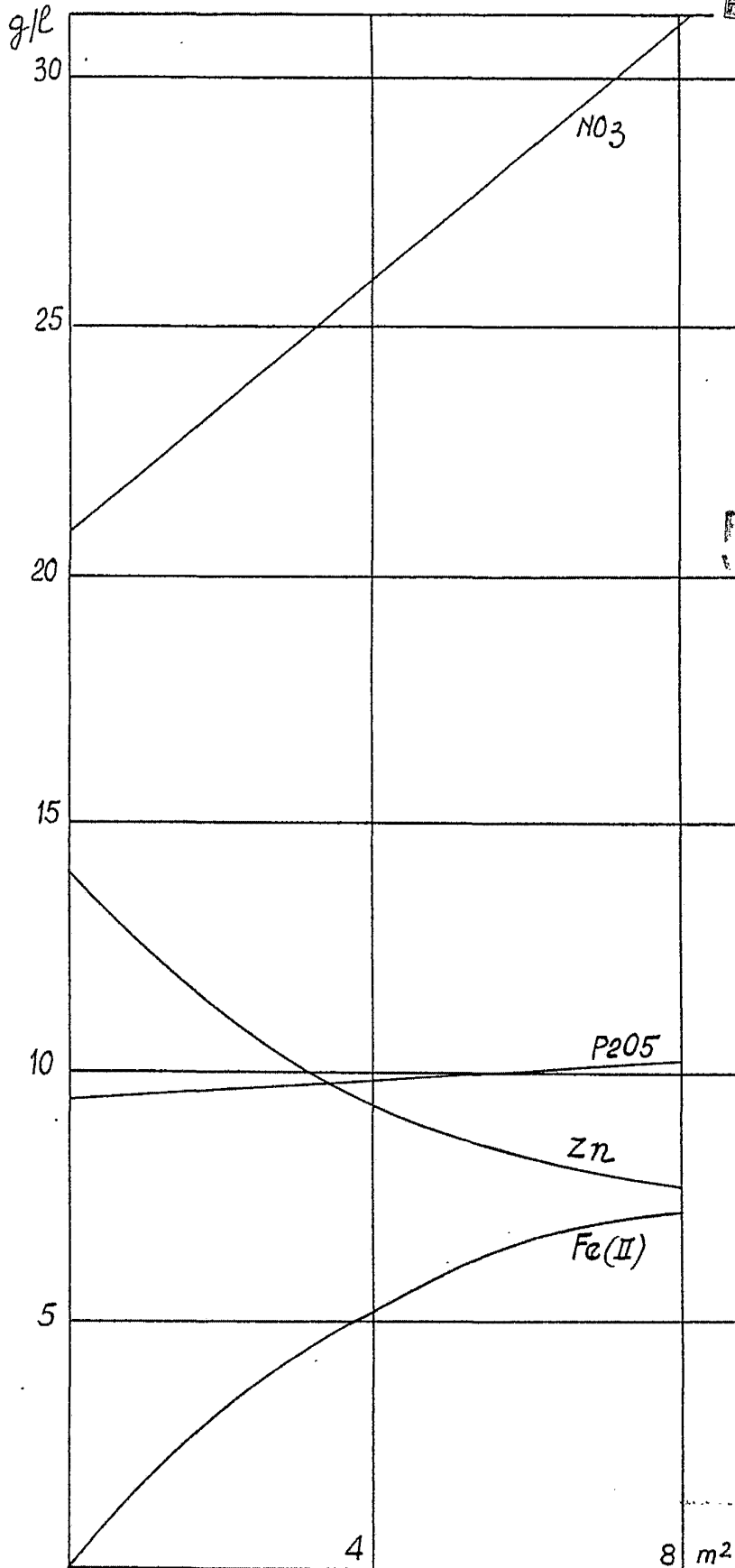
León Cuatrecasas

416423



Fig.2

(b)



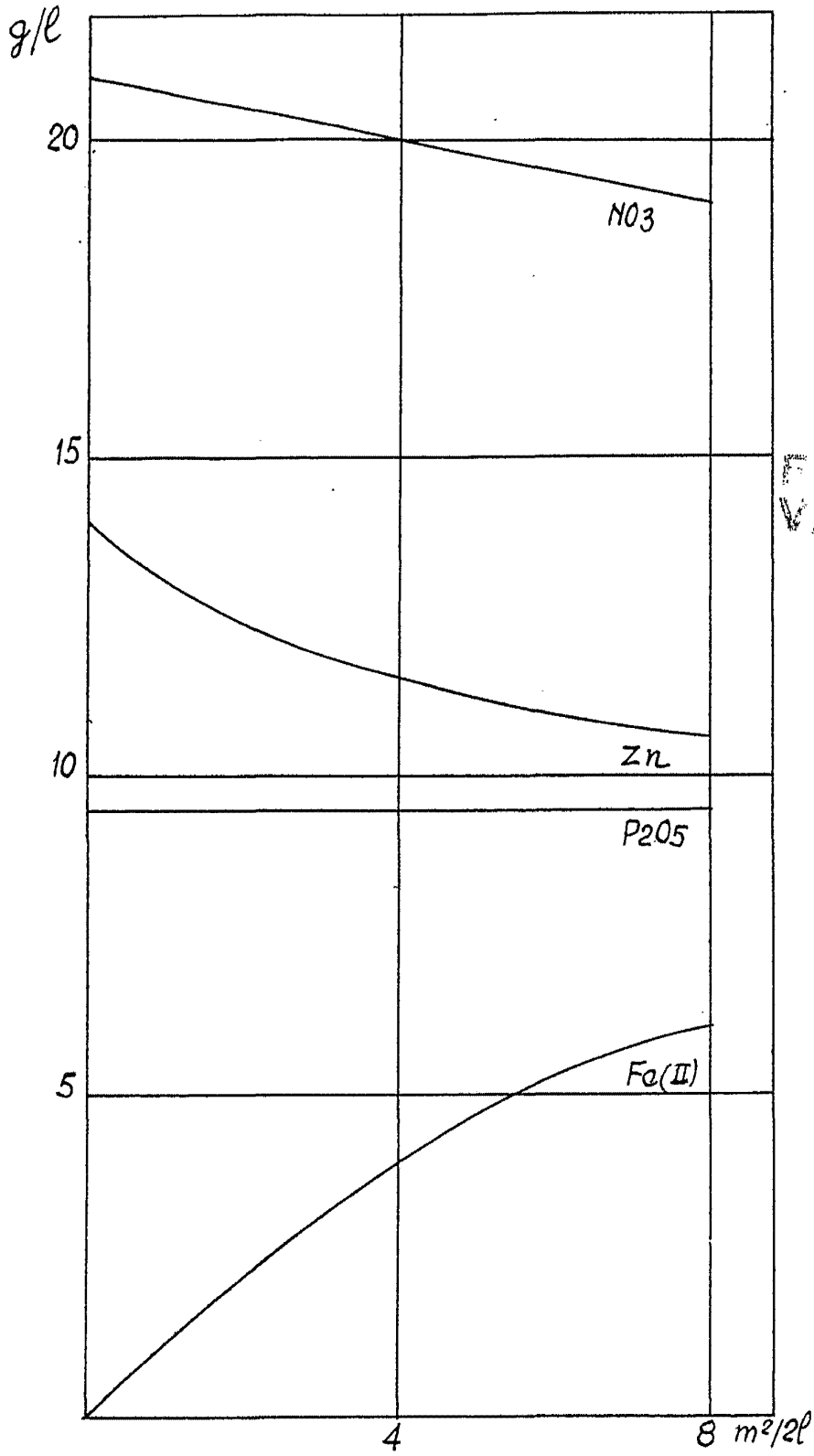
ESCALA
VARIABLE

7 2 1973

8 m² / 12l

Paris Suarez

4-5423 Fig.3 (c)



ESCALA VARIABLE

28 JUN. 1972

Carlos Suarez