



PATENTE DE INVENCION

Dossier N^o. 780/73

423677

423677

Int. Cl. ² : C23F

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento de fosfatación del hierro y del acero

=====

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

=====

La invención se refiere a un procedimiento perfeccionado para la aplicación de revestimiento de fosfato de cinc sobre hierro y acero con vistas a la preparación de las piezas para el conformado en frío sin arranque de virutas, aplicable en particular a los conformados en frío difíciles.

5.

423677



- Se conoce desde hace tiempo el procedimiento de utilizar capas de fosfato de cinc sobre el hierro y el acero como soporte de lubricante para facilitar el conformado en frío sin arranque de virutas. Para producir estas capas de fosfato, se utiliza sobre todo el
5. procedimiento con fosfato de cinc empapado, utilizando soluciones que contienen oxidantes para acelerar la formación de la capa e igualmente, llegado el caso, para la oxidación del Fe (II) disuelto en Fe (III). A continuación se separa el Fe (III) del sistema de fosfatación en el estado de fosfato poco soluble en forma de lodo.
10. El clorato, utilizado como acelerador, favorece la formación de capas de fosfato muy finas, que no convienen a los conformados difíciles.
- Los nitratos, en particular a temperaturas de baño superiores a 90° C, proporcionan capas de fosfatos muy gruesas que convienen
15. incluso para los más difíciles conformados. Pero las temperaturas elevadas suponen importantes gastos de energía, pueden provocar dificultades por el desprendimiento de vapor y producir incrustaciones de lodo en los elementos calefactores.
- También se utilizan los nitratos a bajas temperaturas y, si
20. se mantienen unas condiciones de trabajo y de concentración determinadas, pueden provocar una precipitación completa del hierro. Eso se debe al hecho de que una parte del nitrato se reduce en nitrito en la superficie del acero a tratar oxidando el nitrito, por su parte, todo el hierro disuelto en estado trivalente. Estos procedimientos autocatalíticos de regeneración del nitrito dan capas de un peso del depósito
25. medio, que no bastan para las deformaciones muy fuertes. Por otra parte, la velocidad de formación de la capa de fosfato es a menudo insuficiente para producir capas de espesor conveniente en los cortos

423677



tiempos de tratamiento de que se dispone en el caso de una fuerte producción.

5. Actualmente se ha puesto a punto un procedimiento autocatalítico con fosfato de cinc con regeneración del nitrito para el tratamiento superficial del hierro y el acero por empapado, que se distingue de los procedimientos conocidos de este grupo por las ventajas siguientes:

10. a) producción de capas resistentes, muy bien formadas, de color particularmente oscuro, que convienen incluso para conformados difíciles, para los que, hasta ahora, sólo se podían utilizar los procedimientos que usaban el nitrato como acelerador y trabajando muy cerca de la temperatura de ebullición;

b) posibilidad de utilizar el procedimiento incluso para un hierro y un acero difíciles de atacar químicamente;

15. c) elevada velocidad de formación de la capa a temperaturas medias del baño;

d) regeneración del nitrito fuertemente favorecida;

20. e) capas utilizables para numerosos tipos de conformado en frío, tales como embutición en frío, extrusión en frío, estirado de hilos, tubos y perfiles, estirado a fondo, etc.

f) una notable reducción del desgaste de los útiles con relación a los procedimientos clásicos;

g) mejora del efecto de protección contra la corrosión de la capa de fosfato residual que queda después del conformado.

25. El procedimiento de la invención utiliza soluciones de baño que contienen de 4 a 20 g/l de Zn^{++} , de 3 a 20% g/l de P_2O_5 , de 20 a 50 g/l de NO_3^- , de 0,001 a 0,5 g/l de Ni^{++} , de 0,001 a 0,50 g/l de Cu^{++} , de 0,1 a 2,0 g/l de F^- , de 0,01 a 0,5 g/l de NO_2^- , una relación ponderal entre el P_2O_5 libre y el P_2O_5 total de (0,30 a 0,65): 1 y una re-

-4- 423677



lación ponderal entre el Zn: P_2O_5 : NO_3 de (1 a 3,5) : 1 : (1,5 a 6,0) y que se utilizan por empapado a temperaturas de 50 a 80°C.

5. Por P_2O_5 libre se entiende el consumo en ml de NaOH N/10 para la neutralización de una muestra de 10 ml del baño hasta la primera subida del pH. El P_2O_5 total se define como el consumo en ml de NaOH N/10 para la neutralización de la muestra mencionada desde la primera subida del pH, después de adición de oxalato de calcio en exceso, hasta la segunda subida del pH.

10. Otro importante aspecto del procedimiento de la invención es una prescripción particular para la subida de los productos químicos utilizados para la formación de la capa, etc. Sólo observándose esta prescripción se puede mantener a un nivel elevado y constante la acción favorable del baño inicial, incluso en el caso de una fuerte producción. Siguiendo esta prescripción, el Zn, P_2O_5 , NO_3 , Ni, Cu y F se suben en la relación ponderal siguiente: (0,4 a 0,8) : 1 : (0,4 a 0,9) : (0,0001 a 0,05) : (0,0005 a 0,003) : (0,005 a 0,1). La relación ponderal entre el P_2O_5 libre y el P_2O_5 total en una muestra que contiene todos los productos químicos necesarios para la subida en la relación utilizada debe ser de (0,4 a 0,8) : 1.

20. Las soluciones utilizadas en la invención pueden contener, además de los constituyentes indicados, otros aditivos tales como iones cloruro, sulfato, alcalinos, amonio, para ajustar la relación requerida entre el P_2O_5 libre y el P_2O_5 total. También se pueden añadir agentes tensoactivos para facilitar el flujo de la solución de fosfatación en haces apretados de objetos después de su salida del baño de fosfatación. De este modo se pueden obtener economías de productos químicos que llegan hasta un 10% e incluso más.

25. Otra forma de mejorar la subida del cobre en el marco de las normas que anteriormente se han citado, consiste en la disposición



preferencial según la cual se añade al baño de 10 a 100 mg de Cu^{++} por 1 m² de superficie de acero fosfatado.

5. Además, se ha comprobado que, para reducir el consumo de productos químicos, conviene no relacionar, como se hace generalmente, la cantidad de complemento con el número de puntos, definido como el consumo de ml de NaOH N/10 para la neutralización de una muestra de baño de 10 ml en presencia de fenolftaleína. En lugar de ello, se prefiere utilizar como base de la medida el contenido del baño en P_2O_5 . Para la determinación del contenido de P_2O_5 , se pueden utilizar los procedimientos conocidos. Normalmente no es necesario tener en cuenta los defectos que pueden proceder del hecho de la presencia de fluoruro. En caso de necesidad, las piezas que hay que fosfatar previamente se dejan libres de grasa, aceite, óxidos, etc., de la manera habitual. Para la fosfatación, basta con 10 segundos de duración de contacto con la superficie de las piezas, por ejemplo en instalaciones de paso de hilo, en condiciones favorables.
- 10.
- 15.

No obstante, la duración de fosfatación por empapado es normalmente de 1 a 10 minutos. En algunos casos, puede incluso sobrepasarse. Por regla general, las capas de fosfato se enjuagan a continuación con agua y se someten, llegado el caso, a un post-tratamiento especial con soluciones de jabones, suspensiones de cal, soluciones de bórax. Pero los lubricantes necesarios para el conformado pueden también aplicarse en la máquina de embutición.

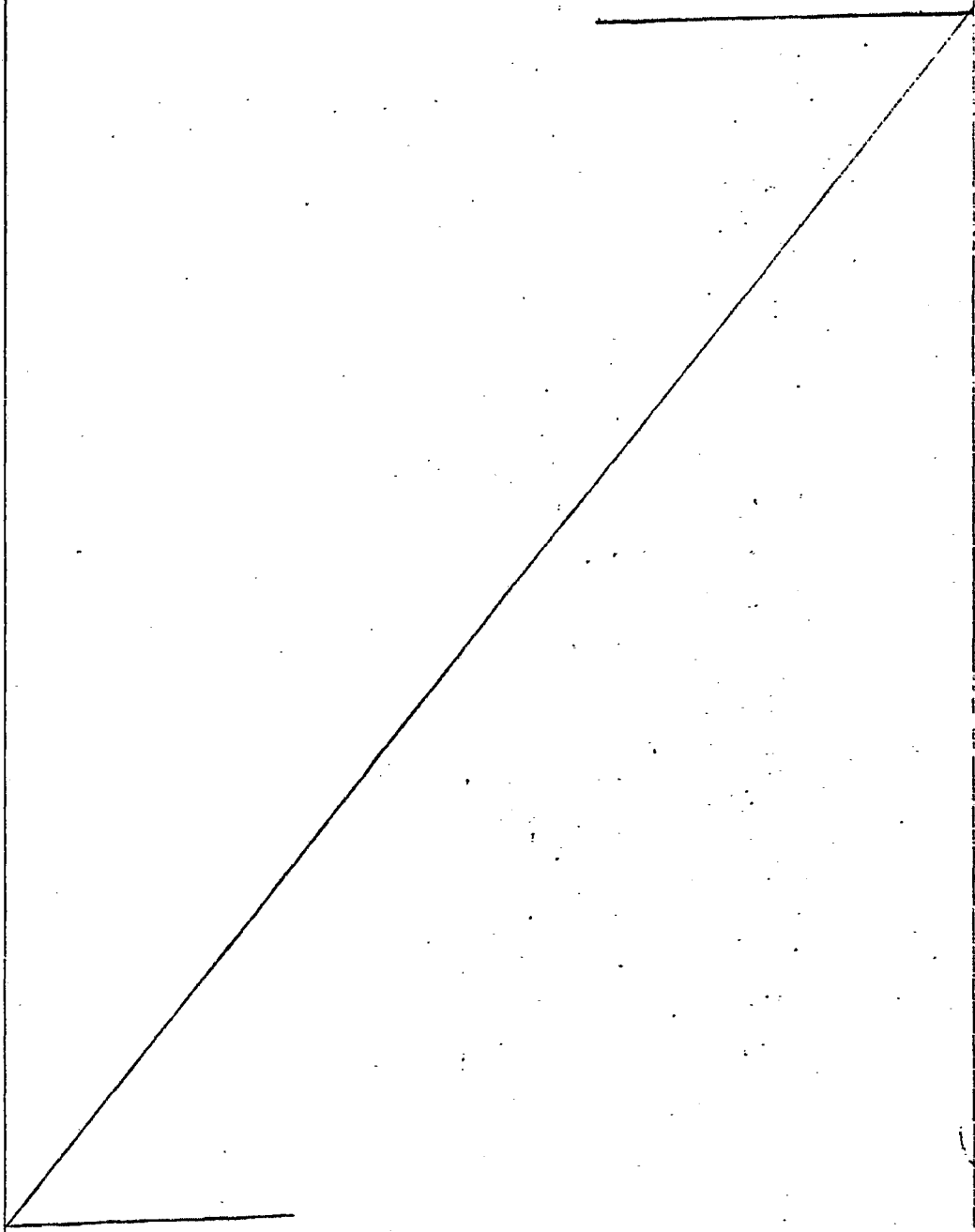
20.

25. La subida del baño de fosfatación se efectúa si es posible en continuo, ya que grandes variaciones de concentración aumentan el consumo de productos químicos de forma poco conveniente. Los productos químicos necesarios para la subida pueden ser introducidos en el baño en forma de uno o varios concentrados. Esto vale igualmente para la preparación del baño.



Los ejemplos no limitativos siguientes se dan a título de ilustración de la invención. Las columnas 1 a 3 de la tabla indican las condiciones de trabajo y de subida para tres diferentes variantes en el marco del procedimiento de la invención. Las capas de fosfato obtenidas convienen perfectamente para los más diversos tipos de conformación en frío sin arranque de virutas.

5.





Ejemplos:	1	2	3
<u>Soluciones de baño:</u>			
Zn ⁺⁺ (g/l)	13,1	16,1	17,6
P ₂ O ₅ (g/l)	9,7	6,2	5,3
NO ₃ ⁻ (g/l)	24,8	28,5	31,3
5. Ni ⁺⁺ (g/l)	0,013	0,011	0,04
Cu ⁺⁺ (g/l)	0,025	0,021	0,01
F ⁻ (g/l)	0,41	0,34	0,7
Na ⁺ (g/l)	1,65	0,43	0,51
NO ₂ ⁻ (g/l)	0,2	0,3	0,25
10. Zn :	1,35 :	2,6 :	3,35 :
P ₂ O ₅ :	1 :	1 :	1 :
NO ₃	2,55	4,6	5,92
15. Duración de inmersión (min)	2 - 15	1 - 5	0,17 - 3,0
Temperatura del baño (°C)	65	70	70
P ₂ O ₅ libre: P ₂ O ₅ total	0,6	0,43	0,5
<u>Subida</u>			
20. Zn :	0,43 :	0,43 :	0,74 :
P ₂ O ₅ :	1 :	1 :	1 :
NO ₃ :	0,48 :	0,56 :	0,81
Ni :	0,0006 :	0,0005 :	0,008 :
Cu :	0,001 :	0,0015 :	0,002 :
25. F :	0,018	0,014	0,03



Ejemplos :	1	2	3
P ₂ O ₅ libre: P ₂ O ₅ total	0,6	0,66	0,41
Cu (mg/m ²)	15	20	30

5.

- N O T A -

10.

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 29 de Junio de 1973, bajo el número P 23 33 049.6, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacional 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:

15.

PROCEDIMIENTO DE FOSFATACION DEL HIERRO Y DEL ACERO; caracterizándose por lo siguiente:

20.

1º.- Procedimiento de fosfatación del hierro y del acero, por el método de empapado, utilizando soluciones acuosas ácidas que contienen oxidantes, a base de fosfato de cinc, para la preparación de las piezas con vistas a la conformación en frío sin arranque de virutas, caracterizado por que se utilizan soluciones de baño que contienen de 4 a 20 g/l de Zn⁺⁺, de 3 a 20 g/l de P₂O₅, de 20 a 50 g/l de NO₃⁻, de 0,001 a 0,5 de Ni⁺⁺, de 0,01 a 0,050 g/l de Cu⁺⁺, de 0,1 a 2,0 g/l de F⁻ y de 0,01 a 0,5 g/l de NO₂⁻, presentando una relación ponderal entre el P₂O₅ libre y el P₂O₅ total de (0,30 a 0,65): 1, y una relación ponderal entre el Zn : P₂O₅: NO₃ de (1 a 3,5) : 1 :

25.

MGE



(1,5 a 6,0), a una temperatura de de 50 a 80°C, efectuándose la subida de las soluciones de baño en la relación ponderal Zn : P₂O₅ : NO₃ : Ni : Cu : F de (0,4 a 0,8) : 1 : (0,4 a 0,9) : (0,0001 a 0,05) : (0,0005 a 0,003) : (0,005 a 0,1) y presentando una relación ponderal entre el P₂O₅ libre y el P₂O₅ total de (0,4 a 0,8) : 1.

5.

2º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para la subida se introducen de 10 a 100 mg de Cu⁺⁺ por metro cuadrado de superficie tratada.

10.

3º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la subida de las soluciones de baño se efectúa basándose en el consumo de P₂O₅.

4º.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 caracterizado porque las soluciones de baño utilizadas contienen igualmente un producto tensioactivo.

15.

5º.- Procedimiento de fosfatación del hierro y del acero, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta memoria consta de 9 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

23 ABR. 1974

Madrid

SOCIETE CONTINENTALE PARKER
 J. GOMEZ ACEBO Y CADEE
 Firmado: L. Gaeta Fernández

ME