



ESPAÑA

(14) ES	(11) NÚMERO 424093	(10) A1
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION	

PATENTE DE INVENCION

(20) PRIORIDADES (31) NÚMERO	(23) FECHA	(33) PAIS
---------------------------------	------------	-----------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C25D, C21D	(52) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(64) TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UNA CAPA PROTECTORA RESISTENTE A LOS ATAQUES QUIMICOS Y MECANICOS SOBRE UN CUERPO DE BASE DE ACERO.
--

(71) SOLICITANTE (S) MECANO-BUNDY GMBH, entidad alemana,

DOMICILIO DEL SOLICITANTE 6900 Heidelberg, Dischinger Str. 11, República Federal Alemana.
--

(72) INVENTOR (ES)

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE D. JAIME GOMEZ+ACEBO Y MODET
--

PATENTE DE INVENCION

=====
MB 360/371
=====

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UNA CAPA PROTECTORA
RESISTENTE A LOS ATAQUES QUIMICOS Y MECANICOS SOBRE UN
CUERPO DE BASE DE ACERO.

=====
Solicitante: MECANO-BUNDY GMBH., entidad alemana, residente en
6900 Heidelberg, Dischinger Str. 11, República Fe-
deral Alemana.

=====
La presente invención se refiere a un procedi-
miento para obtener una capa protectora resistente a
los ataques químicos y mecánicos sobre un cuerpo de base
de acero, especialmente una tubería de frenos para vehí-
culos galvanizándose primeramente el cuerpo de base por



vía galvánica, dotando a la capa de zinc, por vía química, de un revestimiento cromado resistente a la abrasión y a los arañazos y dotando entonces un recubrimiento de material sintético, tras lo cual se trata térmicamente.

5. En un procedimiento de esta clase, el revestimiento cromado tiene el cometido de pasivar la superficie galvanizada. Al cromar se dota la superficie de la capa de zinc de una capa protectora que se compone principalmente de cromato de zinc hexa- y trivalente. El cromado se efectúa siempre en una solución acuosa por vía química, tal y como se refleja por ejemplo en la publicación alemana DAS 1.167.621.
10. Por la publicación alemana DAS 1.219.765 se conoce otro procedimiento en el que la pasivación se efectúa solamente con óxido de cromo produciéndose un producto que tiene una mayor resistencia a las influencias atmosféricas. Por regla general, estas influencias ambientales se encuentran en el contenido de SO_2 del aire en las proximidades de las zonas industriales y en el que ataque corrosivo por el agua salpicada y las sales. Para esto, el cromado descrito no es
15. por regla general suficiente, por lo que generalmente a continuación se ha de realizar aún una aplicación protectora con una laca de cochuración usual en el mercado.
20. Para producir una capa protectora con flexibilidad mejorada y con una mejor estabilidad a la corrosión y resistencia a los golpes, se conoce finalmente, por la publicación DAS 1.250.233, un procedimiento para pasivar superficies metálicas, en donde a la solución ácida, acuosa, que contiene cromo reducido, que se emplea para la aplicación de una capa de óxido de cromo, se le agrega un compuesto
25. polímero de resina. El material sintético se seca a continua-
- 30.



5. ción, formándose así una capa protectora superior flexible. Finalmente, se conoce para la obtención de revestimientos de reducido espesor, por la publicación DAS 1.246.357, un procedimiento en el que las superficies de hierro, cobre, aluminio, zinc y otros metales, en una dispersión de ácido crómico o dicromatos solubles en agua de metales como mínimo divalentes, se dotan con resinas, de carácter no cereo, de una capa protectora.
10. La selección de un procedimiento adecuado se determina en cada caso por la finalidad de empleo del objeto metálico a revestir.
15. Partiendo de las altas exigencias en la industria de los vehículos con respecto a la estabilidad a la corrosión de las piezas, que son esencialmente responsables de la seguridad del vehículo, tal como por ejemplo la resistencia a la corrosión de las tuberías de frenado, y de las prescripciones emitidas debido, a las exigencias cada vez más elevadas sobre la demostración de calidad en todas las etapas de producción en la fabricación de tales productos,
20. consistía el cometido de la invención en hallar una protección anticorrosiva, que correspondiese tanto a las exigencias impuestas al producto terminado, y además que no solo fuese capaz de soportar las solicitudes que se presentan durante la fabricación del producto terminado y dotado en
25. la ulterior elaboración del revestimiento protector, sino que asimismo estuviese ajustado a esto. Finalmente se ha de observar que, como ejemplo sean mencionadas las tuberías de freno para vehículo, la industria automovilística tiene unas necesidades cuantitativas muy grandes, por lo que se
30. había de hallar un procedimiento que en servicio tenga un



elevado rendimiento.

5. Según la presente invención, se propone un procedimiento para la obtención de una capa protectora, resistente a los ataques químicos y mecánicos, sobre un cuerpo de base de acero, especialmente una tubería de freno para vehículos, en cuyo proceso el cuerpo de base se galvaniza primeramente por vía galvánica; la capa de zinc se dota, por vía química, de un revestimiento cromado resistente a la abrasión y a los arañazos; a continuación se dota de un recubrimiento de material sintético; y se trata térmicamente; caracteriza-
10. do porque en, una pasada continua, se precipita sobre el cuerpo, dotado de una delgada capa de cobre, una capa de zinc de estructura finamente cristalina con alta homogeneidad, desde un electrolito de ácido sulfúrico, con intensidades de corriente entre 40 y 100 A/dm², temperaturas de
15. electrolito de 50 a 55°C y alto flujo de electrolito, empleando aditivos de base orgánica; la capa cromada se produce sobre el cuerpo de base galvanizado, desde una solución de ácido crómico con un pH superior a 2, preferentemente en presencia de un agente de reducción; el cuerpo de base cromado
20. se enjuaga para eliminar los restos de la solución de ácido crómico y se seca de manera que el agua de cristalización contenida en la capa cromada no sea expulsada; después de secar, se recubre con una dispersión de material sintético fluorado; y se trata térmicamente a una temperatura de como
25. mínimo 100°C.

30. Ulteriores desarrollos de este procedimiento según la presente invención, consisten en que la solución de ácido crómico tiene un pH de 2,1 a 2,6; que como agente de reducción, en la solución de ácido crómico, se emplea ácido fór-



5. mico, que la capa cromada se estabiliza térmicamente; que como material sintético fluorado, se emplea fluoruro de polivinilo; que en el tratamiento térmico, la superficie del cuerpo de base recubierta se calienta brevemente a unos 250°C; que después del tratamiento térmico, se aplica una o varias capas posteriores de material sintético; que después del tratamiento térmico, se efectúa un enfriamiento brusco del cuerpo de base recubierto a temperatura ambiente aproximadamente; y que largos de tubos fabricados antes de entrar en el lavado de las superficies a galvanizar, anteconectado al galvanizado, se unen en forma en sí conocida, en forma hermética al agua, formando un tramo de tubo continuo.
- 10.

15. Un ulterior desarrollo de la invención, consiste en que el cuerpo de base recubierto, obtenido según el presente procedimiento, muestra un espesor de la capa cromada de 5 a 10 μ m. Un ulterior desarrollo de la invención consiste en el dispositivo para la realización de procedimiento, que se caracteriza porque las instalaciones para la preparación de la superficie a galvanizar, para el galvanizado, para el cromado, para el recubrimiento con material sintético y para el tratamiento térmico, se disponen en una fila y porque la instalación de galvanizado se compone de dos o más baños dispuestos uno detrás del otro.
- 20.

25. Mediante la invención se produce, en cumplimiento del cometido de la invención, un revestimiento protector de varias capas que cumple las exigencias impuestas. El cuerpo protegido de esta manera se puede conformar entre amplios límites sin que sufra la capa protectora. Este ventajoso fenómeno tiene su origen, entre otros, en la íntima unión
30. entre la capa cromada y el material sintético, que se logra



5. debido a que, por una parte, la alta actividad de la actividad de la solución de ácido crómico, apoyado por el reducido pH seleccionado de la solución de ácido crómico, produce una capa esponjosa directamente después de su formación y áspera después de su secado, poniéndose esta superficie activadora de la capa cromada en íntimo contacto en conexión con las ulteriores etapas del procedimiento.

10. Mediante el ulterior recubrimiento de los cuerpos cromados con la dispersión de material sintético, se desarrolla la adhesión óptima del material sintético sobre la capa cromada; por una parte en forma de un dentado íntimo de la superficie basta de la capa cromada con el material sintético y, por otra parte, por la elevada adhesión del material sintético seleccionado sobre la capa cromada, debido al mantenimiento del agua de cristalización en la capa cromada. En 15. el ulterior tratamiento térmico, se solidifica entonces este dentado íntimo de profunda penetración con lo que se forma una capa unida.

20. La precipitación finamente cristalina de la capa de zinc se efectúa preferentemente desde un electrolito de ácido sulfúrico, con intensidades de corriente extremadamente altas entre 40 y 100 A/dm², con temperaturas de electrolito de 50 a 55°C, con alto flujo de electrolito, empleando aditivos de base orgánica que producen una estructura 25. finamente cristalina de la precipitación de zinc. Los aditivos de base orgánica que actúan como formadores de grano fino y sustancia de brillo, aseguran el mantenimiento de la estructura fina de la capa de zinc a pesar de trabajar con altas intensidades de corriente, pudiéndose trabajar con altos 30. rendimientos. La presencia de sustancias orgánicas en el elec-



- trolito tiene como consecuencia su incorporación en cierto volumen dentro de la capa de zinc, mostrando allí un efecto inhibitor. El tratamiento térmico deberá efectuarse a temperaturas de como mínimo 100°C, ventajosamente, como ya
5. se ha mencionado, a 250°C, para reducir una parte del cromo hexavalente a cromo trivalente. Además, se logra de esta manera un secado o bien gelificación rápida de la capa de material sintético.
- Aquí, naturalmente, se han de observar los límites de temperatura superiores generalmente conocidos, exigidos por el material sintético. La capa de material sintético se puede reforzar aplicando, después del tratamiento térmico, una o varias capas posteriores de material sintético.
- 10.
- Se puede lograr altos rendimientos mediante un ulterior desarrollo del procedimiento en el que las distintas etapas del procedimiento se efectúan en paso continuo. El paso continuo, representando por una velocidad constante de los cuerpos de base que se mueven a través de las distintas etapas del procedimiento, es esencial según la
- 15.
- presente invención ya que asegura el recorrido óptimo para mantener, por ejemplo, las condiciones según la presente invención de la introducción del cuerpo secado, acabado de cromar, en la dispersión de material sintético, secándose el cromado de manera que no sea desplazada el agua de cristalización en el existente. Sin la presencia del agua de cristalización, el cromado caería en forma de polvo del cuerpo de base previamente galvanizado. Además, el servicio continuo garantiza siempre una calidad igualada.
- 20.
- 25.
- 30.
- Un ulterior desarrollo del procedimiento se caracteriza porque como cuerpo de base se emplea un cuerpo dotado



de una delgada capa de cobre. De esta manera se puede, en casos de aplicación especiales, obtener un contacto muy íntimo entre la capa de zinc y el cuerpo de base de acero, ya que el cobre se difunde tanto en el acero como también en el zinc.

5.

Especialmente ventajoso es el empleo del procedimiento para la obtención de una capa protectora sobre tubos de pequeño diámetro para tuberías exteriores en vehículos.

10.

Las solicitudes a tales tuberías son de múltiple índole y muy intensas y comienzan ya durante el desarrollo de su fabricación. Así, el tubo recubierto según la presente invención es frecuentemente atado en longitudes parciales, sufre un almacenamiento intermedio y en caso dado es transportado, evitando entonces la capa de material sintético,

15.

debido a su elasticidad, un daño entre sí de las superficies. Al fabricar tuberías de frenado para vehículos, el tubo recubierto según la presente invención pasa por ejemplo por calles de transporte con instalaciones de cortado, parcialmente automáticas, instalaciones de curvado e instalaciones para formar rebordes en los extremos de los tubos como contraasientos para los elementos de unión de los tubos y como contraasientos para su conexión a los accesorios.

20.

Los radios de curvatura muy pequeños que se presentan, por ejemplo al curvar, y que pueden encontrarse dentro de la magnitud de 3 veces el diámetro del tubo, son recogidos por el tubo desarrollado según la presente invención sin daño alguno de la capa protectora, ya que con relación a la herramienta de curvado que le agarra, la capa de material sintético exterior sirve como capa intermedia y de deslizamiento y elimina una solicitud de fricción de las

25.

30.



superficies de metal.

Las solicitudes a las cuales está expuesto el producto terminado empleado en el vehículo son en general conocidas.

5. Para el control de la estabilidad a la corrosión de los productos terminados, se conocen un gran número de procedimientos de comprobación de los cuales los siguientes forman parte como elementos de las condiciones de suministro:

10. a) Ensayo de agua exudada (ensayo para trópicos) según DIN 50 017.
b) Ensayo de pulverización de sal (5% NaCl) según ASTM-B117

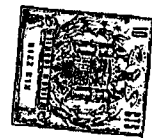
15. La comprobación en la atmósfera industrial reforzada ensayo de Kesternich) según DIN 50 018/2,0 S ya no se efectúa en la industria del automóvil para comprobar las tuberías de freno recubiertas.

20. La comprobación de las tuberías de freno fabricadas según la invención, dió los resultados expuestos en la tabla dada a continuación, línea 2, con un espesor de capa de zinc de $25\mu\text{m}$, un espesor de capa cromada de $6 - 8\mu\text{m}$ y una película de material sintético con un espesor de $22 - 25\mu\text{m}$. Como comparación se dan en la línea 1 los resultados de comprobación de una protección anticorrosiva con un espesor de capa de zinc de $25\mu\text{m}$ y ulterior cromado azul ($0,2 - 0,5\mu\text{m}$).

25.

Tabla:

Observaciones: En cada caso se comprobaron 30 muestras, cuyos resultados se encontraron todos dentro del margen indicado.



Nr.	Mecanizado de las mues_ tras	Comprobación de agua exudada según DIN 50 017		Comprobación pulverización de sal ASTM-B 117/64	
		Orín blan- co	Orín ro_ jo	Orín blan_ co	Orín ro- jo
5.	1 serrado enderezado curvado	1. ronda (100%)	no se com_ probó	25 h (100%)	240 - 312 h
10.	2 serrado enderezado curvado rebordeado	261. rondas (menos de un 1%)	no se com_ probó	2400 h (10-30%)	10000 h

15. A continuación se explica la invención con más detalles a base de ejemplos, seleccionándose como ejemplo el tratamiento de tubos en procedimiento continuo.

20. Los tubos unidos, formando un tramo continuo, pasan primeramente por las etapas de tratamiento térmico, esto es, un desengrasado electrolítico, empleándose ventajosamente un procedimiento en el que se evite un difusión excesiva de hidrógeno en los tubos. Antes de su introducción en los baños de zinc se efectúa aún el decapado. En el galvanizado con ácido sulfúrico, mencionado en el ejemplo, se trata de 3 baños de zinc dispuestos uno detrás de otro que,

25. si bién son de composición química igual, se llevan en forma independiente para crear la posibilidad de repartir las elevadas intensidades de corriente sobre varios cilindros de corriente. Se seleccionaron baños de zinc en ácido sulfúrico conteniéndolo por ejemplo, el baño de zinc-ácido sulfúrico

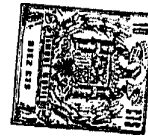
30. (pH 3,3 aproximadamente) sulfato de zinc, cloruro de zinc,



- sulfato de aluminio y ácido bórico, ya que estos baños de zinc-ácido sulfúrico tienen, en comparación con los electrolitos de borato, de cloruro y de fluor, la ventaja de que el baño es relativamente fácil de manipular. Además, el electrolito de ácido sulfúrico no es tan agresivo. Además hay que añadir que los precipitados de estos baños son más resistentes. El comportamiento a la corrosión de los revestimientos de zinc resulta en sí muy problemático cuando se trabaja con altas intensidades de corriente. En general, se alcanza aún una protección anticorrosiva justificable con intensidades de corriente alrededor de 40 A/dm^2 . Si por el contrario se emplean intensidades de corriente que se encuentran en 70 a 100 A/dm^2 , se obtiene una estructura cristalina tan basta que ya no se puede hablar de un precipitado homogéneo. Este fenómeno, que desaconsejaría al especialista del empleo de intensidades de corrientes muy altas, se puede evitar por la ulterior medida, por la adición de sustancias orgánicas, tales como por ejemplo, sacarina, tiourea, dimetiltiourea, polietilenimina, polipropilenimina y otras.

- Con altas intensidades de corriente se precisa además de un flujo muy fuerte de los electrolitos. Naturalmente también es necesario un movimiento adicional de los cátodos, lo que sin embargo está dado en las instalaciones de paso continuo, ya que los tubos se mueven a través del baño. En las instalaciones de trabajo continuo es también necesario una filtración continua del electrolito para garantizar una calidad siempre igualada.

- Los tubos galvanizados pasan a continuación a la instalación de cromado. Como baño de cromado sirve una solu-



5. ción de ácido crómico con un pH superior a 2, preferentemente en la zona de 2,1 a 2,6, conteniendo la solución de ácido crómico, por ejemplo, dicromato de sodio, nitrato sódico, ácido nítrico, ácido acético concentrado y como agente de reducción ácido fórmico, formaldehído o similares. Con una solución de éstas, con los cortos tiempos de residencia necesarios para el procedimiento continuo, se logra un espesor de capa extremadamente grande de 5 a 10 μ m.

10. A continuación se efectúa el recubrimiento con material sintético en una dispersión, pudiéndose emplear, por ejemplo, los siguientes materiales sintéticos fluorados: Politetrafluoretileno, fluoruro polivinílico y otros. Estos materiales sintéticos tienen la ventaja de que ya después de una formación de película delgada se presentan una superficie homogénea y densa en poros. Por la propiedad de que estos materiales sintéticos no recogen agua (no se pueden condicionar), se mantiene el agua de cristalización en la

15. capa cromada por debajo del material sintético. Seguidamente, se calienta brevemente, en el tratamiento térmico, la superficie recubierta de los tubos a 250°C, de manera que al alcan-

20. zarse esta temperatura gelifique el material sintético sin que por ello sea destruída la capa cromada.

25. Inmediatamente después de gelificar, los tubos abandonan el horno y a continuación se enfrían con agua a temperatura ambiente.

N O T A

30. 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

5 Describa 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.

REIVINDICACIONES

10 1. Procedimiento para la obtención de una capa protectora resistencia a los ataques químicos y mecánicos sobre un cuerpo de base de acero, especialmente una tubería de frenos para vehículos, en donde el cuerpo de base es primeramente galvanizado por vía galvánica, a la capa de zinc se dota, por vía química, de un revestimiento cromado resistente a la abrasión y a los arañazos y a continuación se dota de un recubrimiento de material sintético y se trata térmicamente; caracterizándose el procedimiento porque, en paso continuo, sobre el cuerpo dotado de una delgada capa de cobre se precipita una capa de zinc de estructura finamente cristalina con alta homogeneidad, desde un electrolito de ácido sulfúrico, con intensidades de corriente entre 40 y 15 100 A/dm², temperaturas del electrolito de 50-55 °C y elevado flujo de electrolito, empleando aditivos a base orgánica; la capa de cromo se produce sobre el cuerpo de base galvanizado desde una solución de ácido crómico con un pH superior a 2, preferentemente en presencia de un agente de reductor; el cuerpo de base cromado se enjuaga para retirar 20 los restos de la solución de ácido crómico y se seca de manera que el agua de cristalización contenida en la capa cromada no sea desplazada; después de secar, se recubre con una dispersión de material sintético fluorado; y se trata térmicamente a una temperatura de como mínimo 100°C.

25
30



2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el baño de zinc-ácido sulfúrico tiene un pH de 3,3.

5

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la solución de ácido crómico tiene un pH de 2,1 a 2,6.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 3, caracterizado porque como agente reductor en la solución de ácido crómico se emplea ácido fórmico.

10

5. Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 y 3, caracterizado porque la capa cromada desarrollada se estabiliza térmicamente.

6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como material sintético fluorado se emplea fluoruro de polivinilo.

15

7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque durante el tratamiento térmico, la superficie recubierta del cuerpo de base caliente brevemente a unos 250°C.

20

8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque después del tratamiento térmico se aplican una o varias capas posteriores de material sintético.

25

9. Procedimiento según las reivindicaciones 7 y 8, caracterizado porque después del tratamiento térmico, se efectúa un enfriamiento brusco del cuerpo de base recubierto a temperatura ambiente.

30

10. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque longitudes de tubo de fabricación, antes de su introducción en la limpieza de las superficies a galvanizar, conectada antes de la galvanización, se unen, de manera



herméticamente al agua, formando un tramo de tubo continuo.

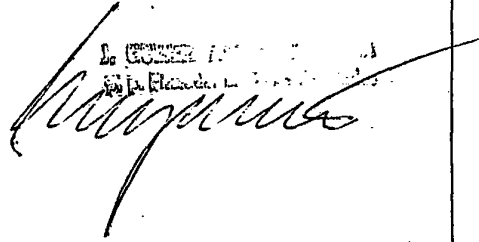
11. Procedimiento para la obtención de una capa protectora resistente a los ataques químicos y mecánicos sobre un cuerpo de base de acero, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 15 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 30 MAR. 1976

MECANO-BUNDY GMBH.

L. GONZALEZ
S. J. HERRERA



5

10

