

Docket 735-C
EX-NL

443045

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía, a
favor de:

FERRO CORPORATION

entidad norteamericana, domiciliada en
One Erieview Plaza, Cleveland, Ohio 44114,
U.S.A., relativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA EL RECUBRIMIENTO DI-
RECTO DE PIEZAS CON CERAMICA O ESMALTE DE
PORCELANA"

Inventor: Clifford Gerald Ruderer

Prioridades: Solicitudes de patente en U.S.A. nos.
535.441 y 608.961, de fechas 23 di-
ciembre 1974 y 2 septiembre 1975,
respectivamente.

**POOR
QUALITY**

Int. Cl. ²
C 23 D

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. Según una práctica actual, en las superficies de acero se aplican secuencialmente dos recubrimientos de esmalte de porcelana, denominándose el primero "recubrimiento básico" y el segundo "recubrimiento superficial". - - - -

10. Para suprimir la aplicación del recubrimiento básico y todo lo que implica, se ha propuesto la denominada "aplicación directa" o única de un recubrimiento de esmalte o cerámica. En este caso, la aplicación está limitada a condiciones especiales y caras de acero, tales como acero con bajo contenido de carbono, que pueden contener hasta unos 0,003 por ciento de carbono. Además es necesario mordentar la superficie de la pieza, por ejemplo con ácido sulfúrico, como etapa preliminar que ordinariamente es más cara que para una aplicación de recubrimiento básico y de recubrimiento superficial. Por ejemplo, el mordentado con ácido puede eliminar hasta 30-70 gramos por metro cuadrado de acero de bajo contenido de carbono, que es relativamente caro. - - - -

20. Una pieza destinada al esmaltado directo no sólo requiere un mordentado más severo sino que también requiere en general una deposición de níquel para obtener la adherencia en ausencia del uso de óxidos de adherencia, muy colo-

residos, tales como óxidos de cobalto, que se hallan en los recubrimientos básicos. - - - - -

La técnica ha intentado anteriormente adaptar las aleaciones de hierro ricas en carbono para un recubrimiento superficial directo o de una sola coadura. En la patente 5. U.S. 2 819 207 conocida a Shepard, por ejemplo, se dice que el aspecto importante del procedimiento de esta patente es la provisión de un recubrimiento finamente dividido de cobalto o níquel sobre una superficie limpiada por medio de 10. un proceso de electrodeposición. La patente U.S. 3 078 180 conocida a Zander et al. revela una técnica de decapado y mordentado que incluye tratamientos estrechamente controlados del material a esmaltar, en disoluciones de sulfato férrico y ácido sulfúrico, de modo que se eliminan eficazmente 15. la escarilla y el óxido y se dice que se obtiene una superficie metálica de grano fino y uniformemente mordentada.

El objetivo principal de la presente invención es proveer un procedimiento para preparar una pieza que contenga hierro, rico en carbono, tal como acero laminado en frío, 20. para una operación de recubrimiento superficial directo en una coadura, en que el recubrimiento cerámico o de esmalte se adhiere perfectamente a la pieza y no está sometido a desconchado, picado, exfoliado, vesiculado y similares que han caracterizado tan frecuentemente otros intentos de aplicar un recubrimiento superficial directo a sustratos ricos 25. en carbono. Un objetivo relacionado con el anterior es lograr la adherencia de un recubrimiento superficial a una

pieza de hierro sin el decapado convencional ni el uso de aditivos que fomentan la adherencia. - - - - -

5. Los anteriores intentos de esmaltar una pieza de hierro rico en carbono se han orientado hacia el recubrimiento de la superficie del hierro con metales no férricos, tales como níquel o cobalto. Se ha hallado ahora, sorprendentemente, que el mismo hierro puede formar una adecuada barrera entre la pieza y el recubrimiento superficial. - -

10. El procedimiento puede realizarse electrodepositando una capa substancialmente continua de hierro substancialmente puro sobre una pieza de hierro rico en carbono, tal como hierro laminado en frío, a partir de un medio líquido que contiene iones de hierro, al tiempo que se utiliza la pieza como cátodo. Preferentemente, el hierro se electrodeposita en una operación que comprende dos etapas; en
15. primer lugar se electrodeposita como una capa densa y no porosa y después se electrodeposita como una capa porosa. La polaridad del electrodepósito se invierte a continuación para eliminar algo del hierro depositado y producir una superficie expuesta fisurada en la capa de hierro substancialmente continua. Después de ello se aplica convencionalmente un
20. recubrimiento superficial. Debido a que el recubrimiento superficial halla sólo la capa de hierro substancialmente puro, la intercara metálica de hierro de recubrimiento se comporta como si toda la pieza estuviera compuesta por hierro
25. puro o por acero de muy bajo contenido de carbono. - - - -

Se ha descubierto que la deposición inicial de una capa continua de hierro sobre una pieza de hierro rico en carbono puede efectuarse también por adherencia a presión en vez de por electrodeposición. Si se desea, la deposición de la capa de hierro puede realizarse también en una operación en dos etapas; primero se deposita a la manera de una capa no porosa obtenida por adherencia a presión y después a la manera de una capa porosa sobre la capa no porosa obtenida por electrodeposición. Los procesos son, por lo demás, substancialmente iguales, incluyendo la eliminación electrolítica de algo del hierro depositado en la deposición, en una etapa o en dos etapas, del hierro para dejar una superficie fisurada. - - - - -

La etapa simple de depositar hierro substancialmente puro sobre la pieza substituye muchas de las técnicas de preparación anteriores, especialmente las etapas de decapado y de mordentado, que se realizaban usualmente a temperaturas elevadas. Por ello el presente procedimiento elimina mucho del trabajo que se realizaba anteriormente para aplicar ya sea un recubrimiento básico-recubrimiento superficial o, directamente, un recubrimiento superficial. - - -

Se obtienen resultados aún mejores en la presente invención si la eliminación electrolítica de algo del hierro depositado se realiza en un medio ácido. La eliminación conjunta de hierro y la acción simultánea de mordentado proporcionada por el medio ácido produce una superficie más verdaderamente fisurada que es incluso más adecuada para recibir

un recubrimiento superficial con una unión fuerte y adheren-
te. - - - - -

DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

- Una serie representativa de las etapas de trata-
miento de una pieza, que define una forma del presente pro-
cedimiento, incluye: - - - - -
1. Limpio. - - - - -
 2. Eliminación del óxido. - - - - -
 3. Enjuagado. - - - - -
 10. 4. Electrodeposición o adherencia a presión sobre la pieza
de una capa de hierro substancialmente puro. - - - - -
 5. Aumento del área superficial del hierro depositado, por
eliminación electrolítica de algo del hierro. - - - - -
 6. Enjuagado a temperatura ambiente. - - - - -
 15. 7. Aplicación de un recubrimiento metálico intermedio. - -
8. Enjuagado a temperatura ambiente. - - - - -
 9. Secado. - - - - -
 10. Aplicación de recubrimiento cerámico. - - - - -

20. Para la invención sólo son críticas las etapas 4
y 5 y es permisible una considerable variación de estas eta-
pas así como de las otras etapas no críticas. Considerando
con mayor detalle estas etapas, dadas a título de ejemplo,
las etapas 1 a 3 están principalmente destinadas a limpiar

la superficie de la pieza rica en carbono. Si la pieza ya está suficientemente limpia para aceptar la electrodeposición o la adherencia a presión, pueden eliminarse las etapas 1 a 3. Sin embargo, normalmente, una pieza procedente del almacén contiene aceite, óxido, cascarilla, suciedad, etc., esparcidos por su superficie. - - - - -

Las etapas de limpieza y de eliminación del óxido pueden realizarse una a una o simultáneamente por cualesquiera medios adecuados. - - - - -

10. La electrodeposición o adherencia a presión de la etapa 4 es crítica para la invención. La electrodeposición forma una capa substancialmente continua de hierro substancialmente puro sobre la pieza de hierro rico en carbono a partir de un medio líquido que contiene iones de hierro, mientras se utiliza la pieza como cátodo. La obtención de un depósito de hierro substancialmente puro se realiza por deposición de iones del metal. El medio de electrorrecubrimiento puede ser cualquier líquido capaz de transportar iones de hierro bajo una fuerza electromotriz y puede incluir líquidos orgánicos, tales como benceno, xileno, alcoholes de peso molecular superior, tales como etilenglicol y propilenglicol, y similares. Sin embargo, el medio líquido preferido es el agua debido a su fácil disponibilidad, a su falta de toxicidad y a su posibilidad de servir como disolvente de muchos compuestos ionizables de hierro. - - - - -

Puede utilizarse cualquier compuesto de hierro

- que proporcione iones en el medio líquido. Por ejemplo pueden utilizarse sales de hierro ionizables, solubles en agua, como sulfato de hierro, cloruro de hierro, acetato de hierro, bromuro de hierro, carbonato de hierro, yoduro de hierro, nitrato de hierro, sus mezclas y similares. No es crítica la concentración del compuesto de hierro en el medio de electrorecubrimiento dado que puede hacerse variar el tiempo de deposición para que se deposite una cantidad suficiente del hierro substancialmente puro. Como norma, la deposición catódica de hierro substancialmente puro prosigue hasta que se han depositado de unos 55 gramos por metro cuadrado a unos 200 gramos por metro cuadrado sobre el área de la pieza. De manera similar, la densidad de corriente no es crítica y puede ser, por ejemplo, del orden de unos 110 amperios por metro cuadrado a unos 440 amperios por metro cuadrado durante de unos 5 minutos a unos 30 minutos. - - - -
- 5.
- 10.
- 15.

- Por medio de la expresión "adherencia a presión" y derivadas de la misma se designa la adherencia de una capa de hierro substancialmente puro a una pieza por medio de una presión suficiente para introducir una plasticidad temporal en la superficie de una de las partes apretables y obtener por ello una unión metalúrgica entre las dos partes que persiste al aliviar la presión. Opcionalmente, la etapa de adherencia a presión va acompañada de calentamiento de calentamiento de por lo menos una de las partes; y también opcionalmente la operación de adherencia se realiza en una atmósfera no oxidante. Una forma preferida de adherencia a
- 20.
- 25.

presión es la adherencia con rodillos, aunque también pueden utilizarse formas modificadas de adherencia a presión, tales como soldadura a fricción. - - - - -

5. La capa de hierro substancialmente puro depositada por adherencia a presión según la presente invención puede prepararse de cualquier manera conveniente. Por ejemplo, la capa o lámina de hierro puede producirse por separado mediante reducción con rodillos a partir de planchas de hierro substancialmente puro. O la capa de hierro puede fabricarse por electrodeposición a partir de una disolución de recubrimiento de hierro a base de cloruro ferroso u otra.
10. El hierro se deposita en un tambor rotativo que actúa como cátodo y posteriormente se desprende, preferentemente como hoja continua. Tal lámina puede ser producida con espesores que varían de unos 0,025 mm a unos 0,15 mm o de unos 200 gramos a unos 1.200 gramos por metro cuadrado. - - - - -
- 15.

20. La capa de hierro puede adherirse a la pieza sólo por presión en un proceso de soldadura en estado sólido, como por ejemplo por medio de arietes accionados hidráulicamente. En este caso, sólo se necesita utilizar la presión suficiente para impartir un estado de plasticidad a la interfase de entre las partes prensadas. En algunos casos, una o ambas de las partes a adherir pueden calentarse antes de la operación de prensado para lograr más rápidamente el estado plástico y/o para reducir la presión que, de otra forma, se requeriría. La aplicación de calor fomenta la difusión entre la superficie correspondiente de las
- 25.

partes a adherir. Cualquier temperatura de calentamiento, hasta el punto de fusión del hierro, proporciona ciertas ventajas. El hierro se funde a unos 1.535°C. De acuerdo con esto, si bien sólo se requiere una plasticidad superficial, es útil cualquier temperatura desde aproximadamente la ambiente a tan elevada como de unos 1.450°C. Sin embargo, normalmente, no se utilizan las temperaturas más altas debido a las dificultades de trabajo con tales temperaturas. Un orden más práctico de temperaturas de calentamiento es de unos 500°C a unos 800°C. Como regla empírica, el hierro puede calentarse hasta que aparece un color rojizo, a lo que sigue la operación de prensado. Las presiones empleadas están sólo limitadas por el aparato utilizado para realizar esta etapa pero usualmente son del orden de unas 7 atm a unas 350 atm. - - - - -

Aunque con la adherencia con rodillos calientes una capa eventual de óxido tiende a desintegrarse, a veces la formación de una película de óxido sobre la capa de hierro o la pieza hace más difícil una operación de adherencia a presión. La oxidación de las partes antes de la adherencia especialmente cuando se utiliza precalentamiento, puede reducirse substancialmente o eliminarse de la intersuperficie de la capa de hierro y de la pieza por adherencia a presión en una atmósfera no oxidante. Esto puede lograrse realizando la adherencia en un recinto que se ha evacuado o que, por el contrario, contiene una atmósfera no oxidante, tal como de hidrógeno, helio, argón y similares. - - - - -

- La adherencia por rodillos es la forma preferida de adherencia a presión y, preferentemente, es precedida por calentamiento de la capa de hierro, de la pieza o de ambas. Normalmente sólo se calienta la pieza. Tanto la capa como la pieza a adherir se limpian normalmente primero por ejemplo en una disolución detergente alcalina, se enjuagan con agua caliente y se secan con aire caliente y seco. Op-
5. cionalmente, las superficies a adherir pueden también tratarse con un cepillo rotativo de alambre o mordentarse. Después de las etapas de limpieza, la capa, la pieza o ambas
10. pueden calentarse a una temperatura deseada y entonces someterse conjuntamente a los rodillos de presión, de forma inmediata. Ejemplos de las técnicas de adherencia por rodillos que pueden utilizarse se revelan en las patentes U.S.
15. 3 381 364, 3 381 365 y 3 632 456. - - - - -

- Como modificación que proporciona mejores resultados, la capa de hierro se deposita preferentemente según una operación en dos etapas en la que una capa inicial, densa y no porosa es depositada por electrodeposición o por adherencia a presión y una capa porosa de hierro substancialmente puro es depositada luego sobre aquella por electrodeposición, utilizando la pieza como cátodo. La razón por la
20. cual una operación en dos etapas ofrece mejores resultados no se conoce exactamente pero se cree que la capa densa impide más eficazmente la migración de óxidos, carburos, etc., indeseados a través de la capa de hierro hasta alcanzar el recubrimiento superficial aplicado después, con efectos per
25.

judiciales; mientras que la capa porosa exterior tiene mayor área superficial, lo que fomenta una mejor adhesión con un recubrimiento superficial. - - - - -

- Una técnica que ha tenido mucho éxito, utilizada para hacer variar la porosidad de la capa de hierro depositada es hacer variar la densidad de la corriente de electrorecubrimiento. Así, se deposita una capa densa y no porosa con densidades de corriente relativamente bajas, mientras que se deposita una capa porosa con densidades de corriente relativamente altas. Como ejemplo, puede depositarse una capa de hierro no porosa con una densidad de corriente de unos 110 amperios por metro cuadrado a unos 440 amperios por metro cuadrado y puede depositarse una capa porosa con una densidad de corriente superior, de unos 440 amperios por metro cuadrado a unos 1.100 amperios por metro cuadrado. Cuando se utiliza una capa doble de hierro como se acaba de describir, la capa densa y no porosa y la capa porosa se depositan ambas de la manera descrita a razón de unos 22 gramos por metro cuadrado a unos 132 gramos por metro cuadrado de área de la pieza. El uso de disoluciones calientes de electrorecubrimiento tiene cierto valor para reducir los tiempos requeridos para lograr una capa de hierro del espesor deseado. Sin embargo, es una ventaja de la presente invención el que sea posible obtener buenos resultados con respecto a la adherencia de un recubrimiento superficial cuando la disolución de electrorecubrimiento se utiliza a temperatura ambiente. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

- Con independencia de si se aplican como se ha descrito uno o dos recubrimientos de hierro substancialmente puro es necesario, a fin de obtener los resultados previstos por la presente invención, aumentar el área superficial de la capa de hierro depositada por medio de la eliminación electrofítica de algo de la misma colocando la pieza en un medio electroconductor y utilizando la pieza como ánodo. Como regla, la corriente utilizada tiene una densidad tal y se aplica durante unos tiempos tales que se eliminan de unos 11 gramos a unos 110 gramos por metro cuadrado de la capa de hierro substancialmente puro. El medio electroconductor puede ser la misma disolución descrita para la electrodeposición de una capa de hierro aunque pueden utilizarse también otros medios o disoluciones electroconductores. El efecto de la inversión de corriente es fomentar la formación de una superficie externa texturada, fisurada y rugosa a la que se debe por lo menos parcialmente la buena adherencia de un recubrimiento superficial aplicado después. - - -
- 5.
- 10.
- 15.

- Si se desea, el medio electroconductor puede estar caliente (por encima de 80°F, es decir aprox., 27°C) durante la eliminación electrofítica de algo de la capa de hierro, pero es una ventaja de la presente invención el que sean posibles resultados aceptables incluso cuando el medio electroconductor se utiliza a temperatura ambiente. - - -
- 20.

- Se han observado mejores resultados si, durante la eliminación electrofítica, el medio o disolución electroconductora tiene un pH ácido, por ejemplo un pH de unos 2 a
- 25.

unos 6. Se prefiere un pH de 3 a 5. El pH del baño puede ajustarse añadiendo cualquier material adecuado que no introduzca materiales indeseables en el baño. Los ejemplos de tales materiales son ácido sulfúrico para reducir el pH y polvo de hierro para elevar el pH. - - - - -

5.

La eliminación anódica del hierro de la capa de hierro substancialmente puro es esencial para una adherencia satisfactoria de un recubrimiento superficial aplicado después. - - - - -

10.

La capa de hierro depositada obtenida como se ha descrito anteriormente (ya sea con uno o con dos recubrimientos de hierro) sirve para dos funciones básicas. En primer lugar, la capa de hierro actúa como barrera entre, por una parte, los carbureros y otras impurezas reactivas del

15.

substrato de la pieza y, por otra parte, el oxígeno y los compuestos oxidantes presentes en el esmalte que se aplica posteriormente o en la atmósfera. De esta manera, se impiden el desprendimiento de productos gaseosos de reacción y los defectos en los recubrimientos superficiales producidos

20.

normalmente por aquéllos. En segundo lugar, la superficie más externa, que se ha hecho rugosa electrofílicamente y que es preferentemente porosa, de la capa de hierro proporciona una gran área superficial por área unitaria de la pieza, fomentando así la adherencia. - - - - -

25.

Según otra modificación, destinada a mejorar los resultados, puede depositarse un recubrimiento relativamen-

te delgado del metal intermedio sobre la capa de hierro substancialmente puro antes de aplicar un recubrimiento superficial. El metal intermedio no es necesario en la invención y su utilidad para proporcionar mejores resultados disminuye incluso, si se utilizan como se ha descrito anteriormente una capa no porosa de hierro y una capa porosa de hierro. Los metales útiles que pueden definir el intermedio incluyen níquel, cobalto, cobre y manganeso. Se prefiere el níquel. El recubrimiento metálico intermedio es relativamente delgado, pareciendo un recubrimiento "instantáneo" ("flash"), por ejemplo de hasta unos 3,3 gramos por metro cuadrado y preferentemente de unos 0,33 gramos a unos 1,1 gramos por metro cuadrado. - - - - -

El recubrimiento metálico intermedio puede aplicarse a la capa de hierro de cualquier manera conveniente, preferentemente después de enjuagar la pieza con agua después de la etapa de aumentar el área superficial de la capa de hierro depositada. Se prefiere la deposición electrolítica. Pueden utilizarse similarmente sales y particularmente sales solubles en agua de los otros metales revelados, cobalto, cobre y manganeso. - - - - -

Después de enjuagar la pieza que sigue a la aplicación del recubrimiento metálico intermedio, puede ser adecuadamente secada. La pieza está entonces lista para la aplicación de un recubrimiento superficial exactamente igual que si fuera de acero con bajo contenido de carbono. El recubrimiento superficial puede aplicarse de manera con-

vencional y puede comprender cualquier composición conocida de frita para acero. - - - - -

5. La frita se aplica directamente a la capa de hierro substancialmente puro (o sobre el recubrimiento metálico intermedio si es que se utiliza) de cualquier manera conveniente y entonces la pieza se seca y cuece finalmente. El recubrimiento es uniforme y no contiene defectos superficiales. El recubrimiento superficial tiene buena adherencia a la superficie metálica subyacente. - - - - -

10.

EJEMPLO

15. A continuación se describe en detalle una forma de realización de la presente invención. Se utilizó una muestra de plancha de acero laminada en frío que contenía 0,08% de C, 0,35% de Mn, 0,005% de P, 0,025% de S y hasta el 100% de hierro. La muestra medía 10 cm por 15 cm y tenía un espesor de unos 0,75 mm. En vez del acero laminado en frío, podrían haberse utilizado acero laminado en caliente, acero calado, acero semicalado, acero parcialmente desoxidado y otros aceros menos caros, no mejorados, que contienen cantidades apreciables de carbono por encima de por lo menos 0,03%. - - - - -

20.

25. La pieza se limpió y se desengrasó electrolíticamente con una disolución acuosa al 7% en peso de ácido sulfúrico, a temperatura ambiente, utilizando la pieza como ánodo. Se aplicó corriente eléctrica a una densidad de 726

amperios por metro cuadrado durante cinco minutos. Para piezas fuertemente ensuciadas, este tiempo puede alargarse según las necesidades. La pieza se descascarilló a continuación utilizando la misma disolución que para la etapa de limpieza y desengrasado pero invirtiendo la corriente de modo que la pieza fuera el ánodo. La circulación de corriente se mantuvo a 726 amperios por metro cuadrado durante cinco minutos, después de lo cual la pieza se enjuagó con agua a temperatura ambiente en ausencia de corriente eléctrica. -

10. En este ejemplo se utilizaron, para definir la capa de hierro substancialmente puro, tanto una capa densa y no porosa de hierro como una capa porosa de hierro. - - - -

Según la invención existen dos procesos para aplicar una capa continua y densa de hierro substancialmente puro. En el primer proceso esta capa se electrodepositó sobre la pieza a partir de una disolución acuosa mantenida a temperatura ambiente y que contenía 40 gramos por litro de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y 100 gramos por litro de NH_4Cl . La disolución tenía un pH de 2 a 3. Con la pieza como cátodo, la electrodeposición se realizó a una densidad de corriente de 200 amperios por metro cuadrado durante 15 a 20 minutos. En el segundo proceso, la pieza se calentó en una estufa a unos 370°C - 430°C y se colocó una capa de hierro substancialmente puro que tenía un espesor de 0,15 mm sobre la superficie de 10 x 15 cm y se prensó contra aquélla por medio de un arriete a una presión de unas 700 atm para efectuar una unión de la pieza con la capa. - - - - -

Se electrodepositó a continuación una capa porosa de hierro substancialmente puro sobre la capa densa, utilizando la misma disolución de electrodeposición que la mencionada anteriormente. Esta electrodeposición se realizó con una densidad de corriente de 726 amperios por metro cuadrado durante cinco minutos, utilizando la pieza como cátodo. - - - - -

Se aumentó entonces el área superficial de la cara externa de la capa porosa de hierro invirtiendo la corriente para eliminar algo del hierro electrodepositado. Esta operación se realizó utilizando la misma disolución de electrodeposición excepto que la pieza se utilizó como ánodo. Se utilizó una densidad de corriente de 400 amperios por metro cuadrado durante dos minutos. - - - - -

Después de enjuagar la pieza con agua a temperatura ambiente en ausencia de corriente eléctrica, se electrodepositó un recubrimiento "instantáneo" de níquel sobre la capa porosa de hierro utilizando la pieza como cátodo. El baño de electrodeposición se mantuvo a temperatura ambiente y estaba compuesto por una disolución acuosa de 75 gramos por litro de NiCl_2 y 30 gramos por litro de NH_4Cl . Tenía un pH de unos 7. La corriente se aplicó a una densidad de 100 amperios por metro cuadrado durante 30 segundos. Después de enjuagada una vez más la pieza con agua a temperatura ambiente en ausencia de corriente eléctrica, la pieza se secó al tacto por circulación de aire caliente sobre la superficie tratada. - - - - -

20. Después de enjuagar la pieza con agua a temperatura ambiente en ausencia de corriente eléctrica, se electrodepositó un recubrimiento "instantáneo" de níquel sobre la capa porosa de hierro utilizando la pieza como cátodo. El baño de electrodeposición se mantuvo a temperatura ambiente y estaba compuesto por una disolución acuosa de 75 gramos por litro de NiCl_2 y 30 gramos por litro de NH_4Cl . Tenía un pH de unos 7. La corriente se aplicó a una densidad de 100 amperios por metro cuadrado durante 30 segundos. Después de enjuagada una vez más la pieza con agua a temperatura ambiente en ausencia de corriente eléctrica, la pieza se secó al tacto por circulación de aire caliente sobre la superficie tratada. - - - - -

25. Después de enjuagar la pieza con agua a temperatura ambiente en ausencia de corriente eléctrica, se electrodepositó un recubrimiento "instantáneo" de níquel sobre la capa porosa de hierro utilizando la pieza como cátodo. El baño de electrodeposición se mantuvo a temperatura ambiente y estaba compuesto por una disolución acuosa de 75 gramos por litro de NiCl_2 y 30 gramos por litro de NH_4Cl . Tenía un pH de unos 7. La corriente se aplicó a una densidad de 100 amperios por metro cuadrado durante 30 segundos. Después de enjuagada una vez más la pieza con agua a temperatura ambiente en ausencia de corriente eléctrica, la pieza se secó al tacto por circulación de aire caliente sobre la superficie tratada. - - - - -

5. La pieza estaba entonces lista para la aplicación del recubrimiento superficial. Se aplicó convencionalmente una frita sobre la superficie tratada de la pieza a partir de una suspensión acuosa. La pieza se calentó entonces para evaporar el agua y luego se coció a una temperatura de unos 700°C durante unos 3,5 minutos a unos 4,5 minutos para fundir la frita y formar un recubrimiento superficial, después de lo cual la pieza se sacó del horno y se dejó enfriar. -

10. Aunque lo anterior describe varias realizaciones de la presente invención, debe entenderse que la invención puede ponerse en práctica según otras formas, que caen dentro del alcance de las siguientes reivindicaciones. - - - -

N O T A

15. Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - -

REIVINDICACIONES

20. 1.- Procedimiento para el recubrimiento directo de piezas con cerámica o esmalte de porcelana, particularmente de piezas de hierro que contienen por lo menos 0,03% de carbono, caracterizado porque antes de depositar el recubrimiento superficial se procede al - - - - -

a) aplicar una capa substancialmente continua de hierro substancialmente puro sobre dicha pieza de hierro, - - - - -

b) colocar la pieza y la capa de hierro aplicada en un medio líquido electroconductor, y - - - - -

5. c) eliminar electrolíticamente algo del hierro depositado utilizando la pieza como ánodo para producir una superficie externa fisurada en dicha capa substancialmente continua. - - - - -

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha capa de hierro substancialmente puro es aplicada por electrodeposición a partir de un medio líquido que contiene iones de hierro, en una cantidad de unos 55 gramos por metro cuadrado a unos 220 gramos por metro cuadrado. - - - - -

15. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha capa de hierro substancialmente puro se aplica por adherencia a presión y tiene un peso de unos 200 gramos por metro cuadrado a unos 1.200 gramos por metro cuadrado. - - - - -

20. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho medio líquido es una disolución acuosa electroconductora y tiene un pH ácido para proporcionar un mordentado al metal simultáneamente con dicha eliminación de metal. - - - - -

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la etapa c) elimina de dicha capa de hierro

rra substancialmente puro una cantidad de unos 11 gramos por metro cuadrado a unos 110 gramos por metro cuadrado. - - -

5. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha etapa a) comprende aplicar primero una capa no porosa de hierro substancialmente puro y electrodepositar entonces sobre aquélla una capa porosa de hierro substancialmente puro. - - - - -

10. 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la etapa a) comprende aplicar primero una capa no porosa de hierro substancialmente puro y electrodepositar entonces sobre la misma una capa porosa de hierro substancialmente puro con una densidad de corriente de unos 440 amperios por metro cuadrado a unos 1.100 amperios por metro cuadrado. - - - - -

15. 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque incluye aplicar una película de un metal de recubrimiento elegido del grupo formado por níquel, cobalto, cobre y manganeso a dicha superficie fisurada. - - -

20. 9.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque dicha adherencia a presión incluye calentar dicha capa de hierro substancialmente puro o dicha pieza de hierro o ambas en una atmósfera no oxidante a una temperatura dentro del orden de aproximadamente la temperatura ambiente a unos 1.450°C y entonces prensar la capa y la pieza conjuntamente en una atmósfera no oxidante con una fuer-

25.

za de unas 7 atm a unas 3.50' atm para determinar dicha
unión. - - - - -

10.- "PROCEDIMIENTO PARA EL RECUBRIMIENTO DIRECTO
DE PIEZAS CON CERAMICA O ESMALTE DE PORCELANA". - - - - -

5. Todo ello conforme se describe y reivindica en la
Presente memoria que consta de veintidos hojas, foliadas y
mecanografiadas por una sola de sus caras.

MADRID, 28 NOV. 1975

P. A. M. CORRAL SUÑOL
[Handwritten signature]

maf.