

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

473095

(10) ES	(11) NUMERO	473.095	(10) AT
	(22) FECHA DE PRESENTACION	5-9-1978	

23 FEB. 1979

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
77/09807	6-9-1977	Holanda
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(52) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C23D	
(54) TITULO DE LA INVENCION		
"UN PROCEDIMIENTO PARA EL ESMALTADO PARCIAL DE OBJETOS DE ACERO INOXIDABLE"		
(71) SOLICITANTE (ES)		
1) APPARATENFABRIEK ATAG B.V. y 2) FRIEDR. BLASBERG GMBH & CO., KG. (Ke/rr/19 SP)		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
1) Bongersstraat 20, 7071 CN Uift, Holanda y 2) Merscheiderstrasse 165, 5650 Solingen, R.F.A.		
(72) INVENTOR (ES)		
Eberhard Knaak, Christel John de Richter, Ehsan-ul-Hag Sheikk y Johannes Bernardus Theodorus Manschot		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE		
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-69.915)		

jga

El invento concierne a un procedimiento para el esmal-
tado parcial de objetos de acero inoxidable, los cuales jun-
to a zonas de superficies esmaltadas de modo firmemente
adherente tienen superficies metálicas no recubiertas con
5 esmalte, con aspecto decorativo.

De las dificultades que aparecen en tal caso se ocupa
por ejemplo la memoria de patente de los Estados Unidos
2.869.265. Se trata en tal caso de solventar un gran núme-
ro de problemas, que se deben a diferentes causas. Un pri-
10 mer problema consiste en garantizar la deseada firme adhe-
rencia elevada del esmalte sobre el material de base de ace-
ro inoxidable. Un proceso de corrosión o de capado habi-
tual no es suficiente para la deseada adherencia del esmal-
te sobre acero inoxidable, por lo que, por ejemplo, en la
15 mencionada memoria de patente de los Estados Unidos se ha
prescrito un tratamiento mecánico previo para asperizar la
superficie metálica, por ejemplo mediante tratamiento con
chorro de arena o mediante amolado grueso. La adherencia
del esmalte, que ha de establecerse con ello, sobre el subs-
20 trato de acero inoxidable resulta ciertamente mejorada, pe-
ro tal tratamiento previo sólo puede emplearse de modo li-
mitado y tiene en especial importantes desventajas preci-
samente para la fabricación de objetos de acero inoxidable
sólo parcialmente esmaltados. Dependiendo del diseño de la
25 deseada capa de aplicación decorativa de esmalte puede ser,
en efecto, difícil excluir del tratamiento mecánico previo
los lugares del material de partida de acero inoxidable
que a fin de cuentas deben presentarse como lugares metá-
licos despejados en el producto terminado. Si bien en ca-
30 sos especiales - por ejemplo en el caso de las bandejas

mencionadas en la citada patente de los Estados Unidos - también es posible dicha separación en partes que han de ser asperizadas y en partes que no han de ser asperizadas, sin embargo se puede comprender inmediatamente que, por ejemplo, en el caso de la aplicación de un diseño decorativo de esmalte sobre un substrato plano aparecen considerables dificultades para realizar una asperización sólo parcial de la superficie de acero inoxidable. Como resultado se presenta en lugar de ello una superficie en conjunto suficientemente asperizada, sobre la cual se aplica y se seca en estufa el diseño de esmalte, de manera que a continuación existe la necesidad de alisar las zonas metálicas asperizadas ahora despejadas, y por ejemplo pulimentarlas a estado lustroso. Para ello, de acuerdo con el estado de la técnica se proponen el amolado y la pulimentación mecánicos. Es evidente que tal procedimiento no sólo es costoso en cuanto al material y al trabajo, sino que sólo en casos especiales será posible este trabajo de pulimentación mecánica posterior con el acero inoxidable esmaltado de modo decorativo, sin perjudicar a la calidad superficial deseada de las zonas esmaltadas de la superficie.

Para mejorar la resistencia de adherencia de capas de esmalte sobre substratos de hierro y de acero, incluido el acero inoxidable, se han efectuado numerosas propuestas para la aplicación de capas intermedias adherentes. En primer término se proponen en este caso capas intermedias metálicas cerradas o incluso no cerradas, las cuales con frecuencia deben ser depositadas por vía galvánica. Así, la memoria de patente alemana 688.058 pretende mejorar la

resistencia de adherencia de revestimientos de esmalte sobre aceros al carbono no aleados o aceros aleados, aplicando primero sobre el substrato de hierro una capa adherente a base de hierro de máxima pureza, por ejemplo hierro electrolítico, mediante chapado o mediante directa electrolisis. Una resistencia de adherencia de la capa de esmalte que corresponda a los requisitos hoy día establecidos, no puede ser establecida y ajustada del modo expuesto en esta publicación.

Es conocido además tratar previamente aceros inoxidables, por ejemplo acero al cromo o acero al cromo-níquel u otros aceros aleados con estructura ferrítica y austenítica mediante activación con soluciones que contienen níquel, preferiblemente fuertemente ácidas, de manera tal que se eliminan en la superficie del acero inoxidable los fenómenos de pasividad que disminuyen la resistencia de adherencia. Este tratamiento previo puede efectuarse tanto por vía química como también por vía electrolítica. En tal caso se deposita simultáneamente en los lugares activos un metal que protege respecto de nueva pasivación a la superficie de acero inoxidable. En tal caso, por lo general, la deposición de metal no se efectúa en forma de capa coherente. Resulta más bien una base de adherencia, por ejemplo de níquel, cobalto o cobre, que puede contener los metales aplicados de modo distribuido caóticamente sobre la superficie del acero inoxidable. Ya cantidades pequeñísimas de estos metales influyen mejorando la adherencia, por lo que ha de suponerse que ya unas pocas capas atómicas del metal aplicado actúan mejorando la adherencia. Usualmente, las capas intermedias adherentes metálicas de este

tipo tienen un espesor de como máximo 1 a 2 μ . Baños de este tipo son empleados en la práctica para dorar y platear cubiertos de acero inoxidable, así como por ejemplo para el tratamiento de piezas de máquinas, piezas constructivas de aviones, y en tales casos eventualmente también para el recubrimiento parcial. De la bibliografía especializada se remite por ejemplo, a W. Pfanhauser "Handbuch für Galvanotechnik" 1941, tomo I, página 542. Tales capas intermedias adherentes, especialmente a base de níquel o cobalto, son empleadas en la práctica también para el esmaltado por toda la superficie de aceros pobres en carbono o de aleaciones de acero - por ejemplo en la fabricación de aparatos domésticos, tales como fogones, máquinas lavadoras o limpiadoras y neveras. Sin embargo, se ha mostrado que tales capas intermedias adherentes a base de níquel, cobalto o cobre conducen también a resistencias de adherencia insuficientes para el subsiguiente esmaltado de aceros inoxidables. Esto sirve especialmente para objetos esmaltados parcialmente, sometidos a elevadas sollicitaciones, a base de acero inoxidable como material de base, en los cuales las zonas superficiales esmaltadas deben resistir una considerable sollicitación mecánica. Tales casos se presentan por ejemplo en aparatos domésticos, tales como por ejemplo cubas de fregadero, que son fabricadas de modo convencional de acero inoxidable, las cuales sin embargo deben estar provistas ahora parcialmente con un revestimiento de esmalte. Sectores adecuados de utilización son por ejemplo placas de fogones u otros objetos de uso en la vida diaria.

Para la fabricación de tales objetos sólo parcialmen-

te esmaltados a base de acero inoxidable, que además de zonas superficiales esmaltadas de modo firmemente adherente, deben tener especialmente superficies metálicas no cubiertas por esmalte con aspecto decorativo, resulta otro problema con otro origen enteramente diferente. Las masas de esmalte necesarias para una elevada resistencia química y mecánica exigen temperaturas de secado en estufa comparativamente altas, que usualmente se encuentran en el margen superior a 750°C, o preferiblemente superior a 800°C, por ejemplo en el margen entre 820 y 850°C. Por razones de fabricación también en el caso del esmaltado parcial de tales objetos se debe someter a toda la pieza metálica con sus zonas superficiales cubiertas por masa de esmalte y sus zonas no cubiertas por masa de esmalte a las necesarias temperaturas elevadas. Estas temperaturas conducen, no obstante, no sólo a la deseada fluidez por fusión y por consiguiente a la extensión y aplicación del esmalte sobre el acero inoxidable, sino que, de modo indeseable, son fuertemente enroñadas al mismo tiempo las zonas de superficie no cubiertas por la masa de esmalte. Reacciones con consecuencias especialmente graves para el efecto decorativo de estas superficies exentas de esmalte pueden ser provocadas por deposiciones metálicas que proceden de etapas de trabajo precedentes, por ejemplo de la aplicación de capas intermedias adherentes. Con el fin de dar a las zonas de superficie no esmaltadas del objeto el deseado aspecto lustroso y pulido decorativo, o con el fin de preparar estos lugares para un acabado y ennoblecimiento decorativo adicional, por ejemplo para una subsiguiente deposición de un metal, tal como dorado o plateado, se

deben eliminar la capa de roña y eventuales residuos de capas intermedias metálicas. Esta limpieza debe ser en tal caso lo más ahorrativa posible de material y trabajo, y debe conducir directamente a una superficie de acero inoxidable lo más alisada posible, para que el necesario consumo de trabajo subsiguiente para la pulimentación y/o el alisado pueda ser mantenido lo más pequeño que sea posible.

Por consiguiente, puede verse que el planteamiento de misión según el invento de la fabricación de objetos a base de acero inoxidable, los cuales, junto con zonas de superficie esmaltadas de modo firmemente adherente, deben tener superficies metálicas no recubiertas con esmalte con aspecto decorativo, produce un gran número de problemas. El invento se ha establecido la misión de desarrollar un procedimiento que domine los problemas expuestos de una forma lo más ahorrativa posible de material y energía, y reuna objetos parcialmente esmaltados a base de acero inoxidable con los deseados valores de resistencia mecánica y con la elevada calidad de las superficies metálicas decorativas.

De modo correspondiente es objeto del invento un procedimiento del tipo mencionado al comienzo, el cual está caracterizado porque al menos las zonas superficiales del acero inoxidable que han de ser esmaltadas, después del desengrasado, son provistas con una capa intermedia adherente de níquel, cobalto o cobre y luego son provistas con una capa de hierro aplicada por vía galvánica, y porque después del secado en estufa del esmalte, las zonas superficiales no esmaltadas son limpiadas y en caso deseado son elaboradas y transformadas de modo decorativo.

Se ha puesto de manifiesto con sorpresa que en la com-

binación de delgadas capas intermedias adherentes de níquel, cobalto o cobre y de capas adherentes de hierro aplicadas galvánicamente sobre aquellas, estriba una solución técnicamente sencilla y segura del problema de llevar a realidad las exigidas elevadas resistencias de adherencia del esmalte sobre el substrato de acero inoxidable. Para el esmaltado decorativo exigido de acuerdo con el invento, con zonas de superficie esmaltadas y zonas de superficie no esmaltadas situadas unas junto a otras sobre el mismo objeto, se han comprobado no obstante dificultades especiales adicionales que son resueltas en formas preferidas de realización del invento del modo que seguidamente se expone. Un primer problema es proporcionado precisamente por la capa intermedia de hierro aplicada por vía galvánica que activa la resistencia de adherencia. Si se aplica esta capa adherente de hierro, sólo muy delgada por lo general, sobre la superficie de la pieza de acero inoxidable que ha de ser esmaltada sólo parcialmente, entonces por lo general se manifiestan repercusiones indeseables durante la cocción del esmalte. Tal como ya se ha expuesto, durante la cocción del esmalte se enroñan las zonas superficiales no recubiertas por esmalte. Sobre la capa adherente de hierro depositada por vía galvánica se forman óxidos en estas zonas. Presumiblemente, a causa de los coeficientes de dilatación, muy diferentes entre sí, del acero inoxidable y de la capa adherente de hierro enroñada en la zona superficial no esmaltada aparecen tensiones entre el material de base de acero inoxidable y la capa adherente de hierro enroñable aplicada, por lo que ésta puede desconcharse en forma de copos y es puesta en turbulencia por el mo-

vimiento de aire que no puede impedirse en el horno de cocción. Estas partículas de hierro o de óxido de hierro caen sobre la superficie reblandecida de modo vítreo del esmalte caliente, se adhieren allí y/o forman allí coloraciones sucias indeseables.

En la forma preferida de realización el procedimiento conforme al invento prevé correspondientemente que las zonas superficiales exentas de esmalte estén ampliamente libres, por lo menos durante la cocción del esmalte, de la capa adherente de hierro. Esto puede realizarse manteniendo de antemano exentas de hierro a estas zonas - por ejemplo mediante cubrición apropiada de las zonas superficiales que no han de ser esmaltadas durante la aplicación galvánica de hierro -, o también, en el caso de una aplicación por toda la superficie de la capa adherente de hierro, eliminando el hierro nuevamente, de manera apropiada, desde las zonas superficiales que no han de ser esmaltadas, antes del secado en estufa del esmalte.

Ahora bien, se ha puesto de manifiesto además no obstante - y aquí se encuentra un importante elemento preferido para el invento - que convenientemente no se renuncia totalmente a la presencia de cantidades limitadas de la capa de adherencia de hierro en las zonas superficiales exentas de esmalte. En este caso se trata de los siguientes elementos conformes al invento: convenientemente, la capa adherente de hierro, por lo menos antes de la cocción de la masa de esmalte aplicada, debería sobresalir lateralmente con un estrecho borde de las superficies revestidas con esta masa, dentro de las zonas superficiales exentas de esmalte. Por las razones antes expuestas, se trabaja aquí, no

obstante, intencionadamente sólo con un estrecho borde sobresaliente de la capa adherente de hierro. Por lo general la anchura de este borde sobresaliente de la capa adherente de hierro asciende por lo menos a aproximadamente 0,5 y convenientemente por lo menos a aproximadamente 1 mm. Por lo general, este borde sobresaliente de la capa adherente de hierro no es más ancho de aproximadamente 10 mm y preferiblemente no es más ancho de 5 mm. Un borde sobresaliente de la capa adherente de hierro en el margen de aproximadamente 1 a 3 mm - o, según el espesor de la capa de esmalte, también sólo de 1 a 2 mm - puede ser especialmente conveniente. La importancia de este elemento de la enseñanza según el invento puede deducirse de lo que se expone seguidamente.

En el caso del esmaltado decorativo parcial según el invento de superficies de acero inoxidable, las zonas superficiales esmaltadas y las zonas superficiales no esmaltadas colindan entre sí. Durante el uso en la práctica de los artículos terminados, por ejemplo en el caso de cubetas de fregadero, placas de fogón o similares, son sometidas entonces a intensas sollicitaciones de modo muy especial las zonas de borde de las regiones superficiales esmaltadas. Por lo tanto, de acuerdo con el invento, debe estar garantizado que se presenten valores absolutamente dignos de confianza de resistencia de adherencia de la masa de esmalte sobre el substrato de acero inoxidable, precisamente en especial en la zona de borde de la región superficial revestida con masa de esmalte. Con el fin de impedir un entremezclado oxidativo de estas zonas superficiales especialmente expuestas al enroñarse las capas metálicas durante el

secado en estufa del esmalte, es preferido de acuerdo con el invento por lo tanto hacer avanzar la capa adherente de hierro un poco en la zona en sí no cubierta por la masa de esmalte. Además, ha de tomarse ciertamente en consideración también el siguiente fenómeno: durante el proceso de secado en estufa la masa de esmalte fluye limitadamente hacia fuera especialmente por aplanamiento de las zonas de borde y se propaga por consiguiente de modo limitado. Sorprendentemente se ha comprobado que con la medida, preferida de acuerdo con el invento, del estrecho borde sobresaliente de la capa de adherencia de hierro es posible garantizar la exigida resistencia de adherencia de elevado valor, precisamente de las zonas de borde de las regiones superficiales esmaltadas, sin que en tal caso aparezcan efectos secundarios indeseables - por ejemplo coloraciones indeseadas en la zona de borde exterior -.

Dentro del marco del tratamiento según el invento puede ser conveniente mantener a las zonas superficiales exentas de esmalte también ampliamente libres de la capa intermedia adherente a base de níquel, cobalto o cobre. Convenientemente, se trabaja, tanto para ello como para la subsiguiente aplicación, limitada en cuanto a la superficie, de la capa de adherencia de hierro, con medios en sí conocidos de la técnica de cubrición. Así, las zonas de la superficie de acero inoxidable que no han de ser metalizadas, son cubiertas mediante un barnizado apropiado, haciéndolas antiadherentes con cintas adhesivas o con hojas adhesivas, o mediante máscaras previamente formadas, apretadamente aplicadas.

Las etapas sucesivas del procedimiento de acuerdo con

el invento son explicadas en particular en lo que sigue en el orden de sucesión, habiéndose comprobado de acuerdo con el invento, especialmente en relación con la etapa de trabajo correspondiente, características adicionalmente preferidas según el invento.

En una primera etapa de procedimiento, el objeto de acero inoxidable que ha de ser parcialmente esmaltado es desengrasado y limpiado de acuerdo con procedimientos en sí conocidos. En tal caso, puede ser especialmente apropiada la siguiente secuencia de etapas de procedimiento:

a) Desengrasado por cocción con un agente limpiador alcalino a 70-90°C, tiempo de tratamiento alrededor de 5 minutos.

b) Desengrasado por vía anódica en un electrolito alcalino a 40-60°C, 4 - 8 A/dm², tensión 6 - 10 V, tiempo de tratamiento alrededor de 2 minutos.

c) Enjuagado en frío, alrededor de 30 segundos.

d) Decapado en ácido clorhídrico 1 : 1, temperatura ambiente, 0,5 - 1 minutos.

e) Tratamiento ulterior directo en estado húmedo en un baño de activación electrolítico. En el caso de la activación con una deposición de níquel inductora de adherencia, se puede emplear un baño de cloruro de níquel en las siguientes condiciones de procedimiento:

Composición: en cada caso 50 g/litro de cloruro de níquel; 100 ml/litro de ácido clorhídrico.

Condiciones del procedimiento:

Temperatura de trabajo:	Temperatura ambiente:
Densidad de corriente	5 - 10 A/dm ²
Tensión	4 - 10 V
Valor de pH	menor de 1.
Duración	1 - 2 minutos

5

En una subsiguiente etapa de procedimiento tiene lugar la deposición electrolítica de la capa adherente de hierro. El espesor de capa medio de la capa de hierro depositada se encuentra convenientemente en el margen de aproximadamente 5 a 20 μ m. La capa de hierro sirve como soporte para el subsiguiente esmaltado. Preferiblemente, esta capa de hierro es depositada en forma especialmente pura, es decir está libre de metales ajenos y compuestos orgánicos, y especialmente también está libre de carbono. Estos requisitos para la capa de hierro pueden hacer deseable la utilización de electrolitos especiales. Son apropiados especialmente para ello electrolitos de fluoborato o también electrolitos de sulfato de hierro exentos de aditivos. Se emplea preferiblemente, de acuerdo con el invento un electrolito de fluoborato, que se distingue por su especial estabilidad. Electrolitos de hierro de este tipo son fundamentalmente conocidos. Para ello se remite por ejemplo a Dettner-Elze "Handbuch der Galvanotechnik", tomo II, 1966, páginas 444 y siguientes, especialmente páginas 449 y 450.

10

15

20

25

Como ejemplo de un electrolito especialmente apropiado dentro del marco del procedimiento según el invento, y de las condiciones de trabajo que preferiblemente han de ser mantenidas con este electrolito, se dan los siguientes datos:

30

Composición:

840 g/l de solución de fluoborato ferroso

35 g/l de cloruro de sodio

10 g/l de ácido bórico

5 0,1 - 0,5 g/l de agente humectante fluorado aniónica
 mente activo

Parámetros del procedimiento:

Densidad de corriente 10 - 20 A/dm²

Tensión 8 - 15 V

10 Temperatura 65 - 75 °C

Movimiento del baño: movimiento del electrolito

Tiempo de tratamiento 5 - 15 minutos

15 Estos datos numéricos han de entenderse en el presente
 caso como valores medios y son adaptados en cada caso indi-
 vidual a las circunstancias que en cada caso se presenten.

20 En una forma preferida de realización del invento, el
 esmalte no es aplicado directamente sobre la capa de hierro
 depositada del modo mencionado, sino que en lugar de ello
 se prevé una modificación adicional, eventualmente de va-
 rias etapas, de la capa de hierro.

25 En una primera forma preferida de realización, la capa
 de hierro purísimo depositada por vía galvánica, es some-
 tida primeramente a una corrosión. La corrosión puede efec-
 tuarse en tal caso por vía química y/o por vía electrolí-
 tica. En particular puede trabajarse por ejemplo del si-
 guiente modo:

30 La pieza de trabajo que resulta de la galvanización con
 hierro purísimo es enjuagada preferiblemente en frío y lue-
 go en la subsiguiente etapa es sometida a la corrosión quí-
 mica y/o electrolítica para la asperización de la capa de

hierro formada previamente. Como líquido corrosivo es apropiado, por ejemplo, ácido sulfúrico acuoso. Si se corroe con un ácido sulfúrico acuoso al 10%, pueden encontrarse utilización aquí los siguientes parámetros de procedimiento:

5

a) Por vía química Temperatura de trabajo 75°C

Tiempo de tratamiento 5 minutos

Cantidad sustraída 20 - 40 g/m² de hierro

10

b) Por vía electrolítica Temperatura de trabajo 40 - 60°C

Tiempo de tratamiento 1 minuto

Densidad de corriente 10 - 20 A/dm²

Tensión 5 - 10 V

Cantidad sustraída 20 - 40 g/m² de hierro.

15

Después de terminada la corrosión se enjuagan de nuevo las piezas de material.

20

En la forma preferida de realización del procedimiento conforme al invento, después de la corrosión de la capa de hierro se aplica nuevamente otra capa intermedia adherente, preferiblemente a base de níquel o cobalto, y sólo a continuación se aplica la capa de esmalte, o también se puede aplicar directamente sobre la capa de hierro corroida, de manera en sí conocida, una primera capa de esmalte de imprimación, que posteriormente es cubierta con un esmalte de cubrición. Estas dos alternativas del tratamiento ulterior pueden ser también reunidas entre sí.

25

Si sobre la capa de hierro corroida se aplica primero nuevamente una capa intermedia adherente metálica, pueden emplearse en tal caso especialmente baños de níquel y/o cobalto, y se puede escoger un modo de trabajo no electro-

30

lítico, o también un modo de trabajo electrolítico. Para el modo de trabajo no electrolítico con níquel es especialmente apropiado por ejemplo el siguiente baño, con los siguientes parámetros de procedimiento:

5 Composición de la solución:

10 g/l de sulfato de níquel

pH 2,5 ajustado con ácido sulfúrico

Parámetros de procedimiento:

Temperatura 70 - 75°C

10

Tiempo de inmersión 5 - 8 minutos

Cantidad depositada de níquel 0,5-1,5 g/m²

En lugar de este baño de niquelado por intercambio pueden encontrar utilización también baños electrolíticos de níquel o cobalto, o asimismo baños de níquel y cobalto por reducción.

15

Junto con o en lugar de estas capas intermedias adherentes metálicas, puede aplicarse de manera en sí conocida un esmalte de imprimación sobre la capa de hierro corroída, a la que se han añadido óxidos adherentes, especialmente por lo tanto óxido de níquel y/u óxido de cobalto.

20

Las piezas así tratadas previamente son provistas finalmente, de modo conocido, con la masa de esmalte de cubrición y son secadas en estufa. Las temperaturas de secado en estufa se encuentran usualmente por encima de 800°C.

25

En este caso aparece el intenso enroñamiento, que antes se ha mencionado, de las zonas superficiales de acero inoxidable no esmaltadas.

30

Para proporcionar las deseadas zonas superficiales decorativas no esmaltadas es necesario ahora primeramente el desenroñamiento de las superficies no esmaltadas. En tal caso es misión del invento realizar este desenroñamiento

y esta limpieza de modo ahorrativo de trabajo y material, y garantizar al mismo tiempo que ya el desenroñamiento de aquellas proporcione una superficie de acero lo más alisada posible.

5 Si lo admite la disposición de las zonas de superficie no esmaltadas que han de ser estructuradas decorativamente, el desenroñamiento y el tratamiento de estas zonas puede efectuarse por vía mecánica, por ejemplo por amolado y en caso deseado por subsiguiente pulimentación.

10 En otra forma de realización del invento especialmente preferida, el desprendimiento del recubrimiento enroñado y de eventuales residuos de capas intermedias metálicas de adherencia en las zonas no esmaltadas se lleva a cabo no obstante por vía química y/o galvánica. En tal caso, es
15 especialmente apropiada una combinación de medidas químicas y galvánicas, que se explica en lo que sigue de modo particular.

El desenroñamiento y la limpieza de las zonas se efectúa en este caso mediante una corrosión en varias etapas, realizándose convenientemente una combinación de corrosión
20 electrolítica y de corrosión química. En el presente caso la corrosión electrolítica puede llevarse a cabo anódicamente y/o catódicamente, a elección con corriente alterna y/o con corriente continua con corriente alterna superpuesta.
25 Se ha manifestado como especialmente apropiada una corrosión que se realiza en tres etapas, llevándose a cabo en una primera etapa una corrosión anódica electrolítica, a la que sigue en una subsiguiente etapa una corrosión química, después de lo cual finalmente se trabaja por vía electrolítica
30 alternadamente de modo anódico y catódico.

Como líquidos de corrosión son apropiadas en lo esencial mezclas consistentes en ácido sulfúrico y ácido fosfórico. Una composición especialmente apropiada puede ser una mezcla acuosa al 10 hasta 15% de ácido sulfúrico y ácido fosfórico (por ejemplo 10% en peso de ácido sulfúrico por 4% en peso de ácido fosfórico). Cuando se trabaja con tal solución de corrosión sirven entonces, por ejemplo, los siguientes parámetros de procedimiento:

En esta solución se corroe primeramente por vía electro-lítica anódicamente durante 2 minutos a 60°C, con 10 a 20 A/dm², 5 - 15 V. Seguidamente, en la misma solución se corroe químicamente durante 5 minutos a 60°C, y en la tercera etapa se corroe electrolíticamente durante 10 minutos, también en la solución de la misma composición, a 60°C, 10 - 20 A/dm², 5 - 15 V alternadamente de modo anódico y catódico, pudiendo cambiar la polaridad de los artículos cada 10 a 20 segundos.

Después de esta corrosión las piezas son enjuagadas y sometidas al ulterior tratamiento decorativo. Para ello se puede emplear de acuerdo con el invento, por ejemplo, una pulimentación electrolítica, por ejemplo la pulimentación anódica en sí conocida. Baños conocidos de este tipo pueden estar constituidos a base de ácido crómico y/o ácido sulfúrico-ácido fosfórico, o a base de ácido perclórico y anhídrido de ácido acético. Para la bibliografía especializada se remite a Dettner-Elze "Handbuch der Galvanotechnik", tomo 1, parte II, Carl Hanser-Verlag, Munich 1964, páginas 876, 912 y 913 así como 925 y siguientes, así como a H. Benninghoff "Elektrolytisches Polieren der Metalle in der Industrie", Eugen G. Leuze Verlag 1953.

Por ejemplo, se puede trabajar en un baño de pulimentación anódica con la siguiente composición:

	Acido sulfúrico, densidad = 1,84	35 - 50 kg
	Acido fosfórico, al 85%	40 - 60 kg
5	Alcoholaminas	10 g/l

Parámetros de procedimiento:

Temperatura 60°C

Densidad de corriente 15 - 20 A/dm²

Tensión 10 - 12 voltios

10 Movimiento de los artículos

Tiempo de tratamiento 10 - 20 minutos.

15 Junto o en lugar de tal pulimentación electrolítica, las zonas superficiales no esmaltadas pueden ser provistas con otras capas metálicas adicionales y/o pueden ser teñidas. Así, por ejemplo es posible, mediante tratamiento galvánico usual, depositar oro, plata, cromo, cromo negro, cobre, latón, bronce y otras capas metálicas. También es posible la deposición de aluminio con subsiguiente coloración de la superficie de aluminio o de óxido de aluminio.

20 La corrosión en tres etapas, escogida de acuerdo con el invento, hace posible con frecuencia, en todos estos procedimientos de acabado y ennoblecimiento, lograr sobresalientes efectos directamente sobre la superficie corroida de acero inoxidable, como base para una subsiguiente galvanización y/o coloración, sin que se necesite de la pulimentación electrolítica antes explicada.

25 Dentro del objeto del invento caen además los objetos parcialmente esmaltados de acero inoxidable fabricados según el procedimiento explicado, los cuales junto con las zonas de superficie esmaltadas de modo firmemente adheren-

30

te tienen superficies metálicas no cubiertas con esmalte, con aspecto decorativo.

5

- REIVINDICACIONES -

10

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15

1ª.- Un procedimiento para el esmaltado parcial de objetos de acero inoxidable, los cuales junto con zonas de superficie esmaltadas de modo firmemente adherente tienen superficies metálicas no cubiertas con esmalte, con aspecto decorativo, y por lo menos en las zonas a esmaltar son sometidos a un tratamiento previo con el fin de aumentar la resistencia de adherencia del esmalte, caracterizado por que por lo menos las zonas superficiales a esmaltar, después del desengrasado, son provistas con una capa intermedia adherente a base de níquel, cobalto o cobre y luego son provistas con una capa de hierro aplicada por vía galvánica, y porque después del secado en estufa del esmalte las zonas de superficie no esmaltadas son limpiadas y en caso deseado son elaboradas y transformadas decorativamente.

20

25

30

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque las zonas superficiales exentas de esmalte están ampliamente libres de la capa adherente de hierro por lo menos durante la cocción del esmalte.

3^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a y 2^a, caracterizado porque la capa adherente de hierro, por lo menos antes de la cocción del esmalte, sobresalen lateralmente con un estrecho borde de las superficies revestidas con masa de esmalte.

5

4^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a a 3^a, caracterizado porque el estrecho borde sobresaliente de la capa adherente de hierro, antes de la cocción del esmalte, tiene por lo menos una anchura de aproximadamente 1 mm, pero preferiblemente no mayor de aproximadamente 5 mm y especialmente de aproximadamente 1 a 3 mm.

10

5^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a a 4^a, caracterizado porque las zonas superficiales exentas de esmalte son también mantenidas ampliamente libres de la capa intermedia adherente a base de níquel, cobalto o cobre.

15

6^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a a 5^a, caracterizado porque después de la aplicación por vía galvánica de la capa intermedia adherente, preferiblemente a base de níquel, sobre el acero inoxidable, es aplicada por galvanización la capa adherente de hierro en un espesor medio de capa de 5 a 20 μ m, preferiblemente a partir de un electrolito de fluoborato.

20

7^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a a 6^a, caracterizado porque la capa adherente de hierro es corroída antes de la aplicación de esmalte, pudiéndose trabajar por vía química y/o por vía electrolítica.

25

8^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a a 7^a, caracterizado porque después de la corrosión de la capa de hierro, para la subsiguiente aplicación de esmalte se aplica sobre la capa de hierro otra capa intermedia adherente,

30

preferiblemente a base de níquel, y/o una capa de esmalte de imprimación que contiene óxidos adherentes.

5 9ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 8ª, caracterizado porque después del secado en estufa del esmalte, las zonas superficiales no esmaltadas son limpiadas por corrosión y a continuación son elaboradas decorativamente, de modo preferible mediante pulimentación electrolítica y/o deposición galvánica de metal.

10 10ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 9ª, caracterizado porque en la etapa de corrosión del objeto esmaltado también son eliminadas las porciones de las capas adherentes aplicadas todavía existentes eventualmente en las zonas superficiales no esmaltadas, dejando despejada la superficie del acero inoxidable, trabajándose preferible
15 mente con una solución de corrosión consistente en lo esencial en ácido sulfúrico y ácido fosfórico.

20 11ª.- Procedimiento según la reivindicación 10ª, caracterizado porque el despejamiento de las zonas de superficie no esmaltadas se efectúa en varias etapas mediante una combinación de corrosión electrolítica y de corrosión química, trabajándose preferentemente primero por vía electrolítica de manera anódica, luego por vía química, y finalmente por vía electrolítica alternadamente de modo anódico y catódico.

25 12ª.- "UN PROCEDIMIENTO PARA EL ESMALTADO PARCIAL DE OBJETOS DE ACERO INOXIDABLE".

Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede, y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 20.OCT.1978

P.A.

Alberto de Elizaburu
Por Poder.



VGT/.