



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 310 026**

51 Int. Cl.:
C03C 8/14 (2006.01)
C23D 5/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **99123342 .0**
96 Fecha de presentación : **23.11.1999**
97 Número de publicación de la solicitud: **1103529**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.05.2001**

54 Título: **Esmaltado de superficies de aleaciones de aluminio.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.12.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.12.2008

73 Titular/es: **Pemco Brugge N.V.**
Pathoekeweg 116
8000 Brugge, BE

72 Inventor/es: **Leveaux, Marc;**
Lips, Koen;
Crevits, Nancy y
Humez, Sebastien

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 310 026 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 310 026 T3

DESCRIPCIÓN

Esmaltado de superficies de aleaciones de aluminio.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para el esmaltado de superficies de aleaciones de aluminio que contienen una cantidad relativamente alta de Mg y/o Cu.

10 Las aleaciones de aluminio con contenidos de Mg y de Cu relativamente altos tienden a ser susceptibles de desconcharse. El desconchado en el sentido de la invención significa el desprendimiento del sustrato de aluminio, de lascas o de esquirlas de la capa de esmalte vítrea después de la cocción, destruyendo de esta forma las calidades estéticas y/o funcionales de la superficie esmaltada. La norma ISO/DIS 13805 (1998) describe un método para comprobar la resistencia al desconchado de una superficie de aluminio esmaltada. Según la técnica anterior, se sabe que las aleaciones de aluminio sin cantidades de Mg > 50 ppm y/o Cu > 0,2% en peso, son ciertamente susceptibles de desconcharse debido a la inhibición de la adherencia.

15 En lo que respecta al magnesio en las aleaciones de aluminio, se sabe que este metal, que no está inmovilizado como Mg₂Si, precipita, emigra a la superficie durante la cocción de la capa de esmalte vítreo aplicada a ella, y más tarde forma MgO. Debido al hecho de que el MgO es a penas soluble en los esmaltes de aluminio, se forma una capa intermedia entre la superficie de la aleación de aluminio y la capa de esmalte, cuando tiene lugar la difusión del magnesio durante la cocción. Después de la difusión, el magnesio se puede oxidar fácilmente debido al contacto con el oxígeno y a las altas temperaturas durante la cocción. El cambio $Mg + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow MgO$ induce a un aumento del volumen (gran cambio en el parámetro de red). Esta capa intermedia, con alto contenido de MgO, que casi no puede ser mojada por el esmalte vítreo y que crece ligeramente, proporciona finalmente una muy pobre adherencia entre la aleación de aluminio y la capa de esmalte. Durante la exposición a la intemperie o al ataque químico o a los cambios
25 térmicos de estas superficies esmaltadas, la capa intermedia se corroe, e induce al desconchado mediante tensiones en la interfase.

Con el fin de mejorar la adherencia de las capas de esmalte vítreo sobre las superficies de aluminio que son susceptibles de desconcharse, se han propuesto los siguientes métodos:

- 30
- Cromatación de la superficie de la aleación de aluminio antes de esmaltar (en el presente, esta es la técnica más usada).
 - Anodización de la superficie de la aleación de aluminio antes de esmaltar, según se describe en los documentos US-A-3.222.266, EP 0.611.834 A1 y EP 0.648.863 B1.
 - Evitar la migración del Mg a la superficie inmovilizando todo el Mg en la aleación de aluminio como Mg₂Si: documentos GB-A-840.469 y US-A-2.932.584.
 - Añadir óxido de hierro a la suspensión acuosa del esmalte vítreo (durante la molienda) para mejorar la adherencia: documento EP 0.686.609 A1.

40 El documento SU 1616865 A describe la adición de CuO para el esmalte de bajo punto de fusión.

45 El documento EP 0522401 A1 describe una composición de esmalte que comprende polvo de CuO.

Esto también está descrito en los documentos EP 0453897 A1 y EP 0931772 A1.

50 Se ha encontrado que ninguna de las referencias de la técnica anterior es adecuada para proporcionar la adherencia suficiente de la capa de esmalte vítreo a una superficie de una aleación de aluminio que contiene una cantidad de Mg > 50 ppm, y/o una cantidad de Cu > 0,2% en peso.

55 El problema anteriormente mencionado se ha resuelto según la presente invención en una primera realización, mediante un procedimiento para el esmaltado de superficies de aleaciones de aluminio, en las que el contenido de Mg de la aleación es al menos de 50 ppm, y/o en la que el contenido de Cu de la aleación de aluminio es al menos el 0,2% en peso, caracterizado por el uso de un esmalte vítreo que tiene un contenido de CuO en el intervalo de 0,5 a 20% en peso.

60 Se ha descubierto que la adición de CuO o bien directamente a la composición de una frita del esmalte vítreo estándar, adecuada para esmaltar sobre aluminio, o bien a la suspensión acuosa del esmalte vítreo preparada usando una frita estándar adecuada para esmaltar sobre aluminio, mejora la adherencia entre la superficie de la aleación de aluminio y el esmalte vítreo después de la cocción.

65 Según la presente invención llega a ser posible esmaltar aleaciones de aluminio con contenidos más altos de Mg y/o Cu sin necesidad de un tratamiento previo especial de la superficie (cromatación, anodización), y sin que se requiera tener una relación especial de Mg/Si con el fin de precipitar el Mg completamente. También se demostró que la adición de CuO es mucho más eficaz que la adición de óxido de hierro, según se describe en el documento EP 0686609 A1 de la técnica anterior. Como se puede ver a partir de los ejemplos preparados durante la investigación

ES 2 310 026 T3

para la presente invención, existen superficies de aleaciones de aluminio que no se pueden esmaltar con éxito, con una suspensión acuosa de esmalte vítreo estándar que únicamente contiene 1-10% en peso de óxidos de hierro como agentes de molienda, pero que se puede esmaltar con éxito con una suspensión acuosa de esmalte vítreo hecha de fritas que contienen CuO y/o mediante el uso de CuO como adición de molienda.

5

Usar CuO en el sentido de la presente invención incluye el uso de algunos compuestos que pueden dar como resultado la formación de CuO, en particular durante la cocción de la frita. Por eso, la presente invención no se limita a la adición directa de CuO como tal.

10

Según la presente invención, ahora es posible esmaltar superficies de aluminio o de aleaciones de aluminio, en las que la capa superficial es una aleación fundida de aluminio, una aleación forjada de aluminio, una aleación de aluminio bañada en caliente o una aleación de aluminio chapado. Dicho material puede estar conectado a otros sustratos.

15

En una realización preferida, la presente invención permite esmaltar superficies como las definidas anteriormente, en las que el contenido de Mg de la aleación de aluminio es superior a 50 ppm, en particular superior a 100 ppm. Un límite superior del contenido de Mg no es importante.

20

La cantidad de cobre en la superficie de la aleación de aluminio puede ser, por ejemplo, al menos del 0,2% en peso, en particular al menos del 0,4% en peso. La presente invención permite esmaltar estas superficies.

25

Aunque la presente invención permite el esmaltado de superficies de aleaciones de aluminio como las anteriormente definidas, sin un tratamiento previo específico, ni que decir tiene que se puede usar, según la presente invención, un tratamiento previo de la superficie, como se hace en la técnica anterior. Un tratamiento previo simplificado de la superficie puede incluir únicamente el desengrasado y decapado.

30

La cantidad de CuO en el esmalte vítreo se puede variar en un amplio intervalo. Un intervalo preferido del contenido de CuO en la composición de esmalte vítreo según se aplica al sustrato es de 2 al 10% en peso.

35

Además del CuO, se pueden usar otros óxidos metálicos para aumentar más la adherencia. En particular, se pueden usar óxidos de Ni, Fe, Co, Mn, Sb, Bi y Cr, así como de Ti. A este respecto, se prefiere en particular el uso de 0,5 a 10% en peso de uno o más de los óxidos de Ni, Fe, Co, Mn, Sb, Bi y Cr. Por otro lado, la cantidad de TiO₂ además del CuO en los esmaltes vítreos usados según la presente invención, puede variar en un intervalo del 10 al 40% en peso.

40

Se ha descubierto que la adición de dichos óxidos adicionales de Ti, Fe, Mn, Ni, Co, Sb, Bi y Cr, mejora la adherencia, pero mucho menos que el CuO. Por eso, la adición combinada de CuO y uno o más de los óxidos de Ti, Fe, Mn, Ni, Co, Sb, Bi y Cr, mejora más la adherencia del esmalte vítreo sobre las superficies de aleaciones de aluminio.

45

Hay, en principio, diferentes formas de añadir los óxidos de Cu, Ti, Ni, Fe, Co, Mn, Sb, Bi y Cr al esmalte vítreo. En una primera realización preferida, esos óxidos se añaden, parcialmente o completamente, a la frita del esmalte vítreo durante la fusión de la composición de la frita. Por eso, dichos óxidos se añadirán a los otros componentes que se funden juntos.

50

En una realización más preferida, los óxidos se pueden añadir, parcialmente o completamente, durante la preparación de la emulsión acuosa del esmalte vítreo, en particular durante la molienda.

55

Debido a la adición de CuO y uno o más de los óxidos de Ti, Fe, Mn, Ni, Co, Sb, Bi y Cr a la frita o a la emulsión acuosa, no es, por supuesto, posible conseguir colores blancos o brillantes en un recubrimiento de una única capa, debido a que el esmalte vítreo resultante aparece como al menos gris oscuro durante la cocción. Sin embargo, se pueden conseguir colores blancos o brillantes en un recubrimiento multicapa como se sabe, *per se*, a partir del documento EP 0556456 A1. Dicha técnica de dos recubrimientos/una cocción, que se usa con frecuencia para esmaltar acero, se puede usar con éxito en el presente campo del esmaltado de superficies de aluminio. Los óxidos promotores de la adherencia se incorporan a la capa de esmalte molido y sobre la parte superior de esta capa, se aplica una segunda capa de esmalte coloreado blanco o brillante. Ambas capas se secan primero y luego se cuecen juntas.

60

La técnica anterior de esmaltado de aleaciones de aluminio de alta resistencia requiere una cromatación o una anodización. Usando el método según la presente invención, se hace posible, sin embargo, esmaltar las mismas aleaciones sin un tratamiento previo semejante, caro y peligroso (en la cromatación).

65

Para los que actualmente están esmaltando aleaciones de aluminio de baja resistencia con bajos contenidos de Mg y/o Cu, usando el método según la presente invención, se hace posible cambiar a aleaciones de aluminio de resistencia más alta. Haciendo esto, se puede obtener la misma resistencia de una cierta pieza de un utensilio con espesores de láminas más delgados, lo que significa una reducción de peso, reducción de volumen y reducción de precio.

Para los propios productores de aleaciones de aluminio que tienen problemas al obtener el límite bajo de 50 ppm de Mg, con el fin de obtener buena adherencia, el uso del método según la presente invención hace posible cambiar las tolerancias para el contenido máximo de magnesio. De esta forma, se hará que la producción sea más fácil de controlar, más segura y menos cara.

ES 2 310 026 T3

La invención se ilustrará ahora mediante los ejemplos no limitadores.

Ejemplos

5 La siguiente tabla da los resultados del ensayo de desenchado (ISO/DIS 13805) de superficies de aleaciones de aluminio esmaltadas.

Las aleaciones de aluminio forjadas usadas se pueden conseguir comercialmente en Hoogovens Aluminium N.V. (Bélgica, Duffel).

TABLA 1

Aleación	1050*	3003*	4917•	5005•	5555•	6082*	6061*
% de Mg	<0,01	<0,01	0,04	0,8	2,45	1,01	0,47
% de Cu	0,07	0,01	0,2		0,4	0,01	0,06
% de Mn	0,2	0,9	1,3	0,01	1,0	0,2	0,5
% de Si	1,0	0,2	1,4	0,1	1,0	0,1	0,9

*: Aleaciones de aluminio según el Internacional Registration Record.

•: Aleaciones de aluminio según la designación interna de Hoogovens Aluminium

TABLA 2

La composición básica del esmalte vítreo del ejemplo está en % en peso:

	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Li ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂	TiO ₂	V ₂ O ₅
Esmalte A	1	12	1	20	2	33	22	9

Ejemplos 1 y 2, Ejemplos comparativos 1 a 3

TABLA 3

La adición de CuO (Ejemplos 1 y 2) durante la preparación de la emulsión acuosa mejora la adherencia. Los ejemplos se basan en la composición A del esmalte.

(como agente de molienda añadido a las fritas con el componente básico)								
Ejemplos	Aleación	1050	3003	4917	5005	5555	6082	6061
Ejemplo comp. 1	Comp. básico	MB	MB	MALA	----	----	----	MALA
Ejemplo comp. 2	+ 6% de Fe ₂ O ₃	MB	MB	MALA	MALA	MB	B	MALA
Ejemplo comp. 3	+ 12% de Fe ₂ O ₃	MB	B	MALA	MALA	MB	B	MALA
Ejemplo 1	+ 2% de CuO	MB	MB	B	B	B	B	B
Ejemplo 2	+ 5% de CuO	MB	MB	B	MB	MB	MB	B

ES 2 310 026 T3

Ejemplos 3 a 6, Ejemplo comparativo 1

TABLA 4

5 La adición de CuO (Ejemplos 3 a 6) durante la producción de la frita mejora la adherencia. Los ejemplos se basan en la composición A del esmalte.

10 (análisis de la frita - cambia respecto a la frita con componente básico)

15	Ejemplos	Aleación	1050	3003	4917	5005	5555	6082	6061
15	Comp.	Comp.							
15	Ej.1	básico	MB	MB	MALA	----	----	----	MALA
20	Ejemplo 3	+ 2,5%* de CuO	MB	MB	B	MB	B	B	B
25	Ejemplo 4	+ 3,25%* de CuO	MB	MB	B	MB	MB	MB	B
25	Ejemplo 5	+ 4%* de CuO	MB	MB	B	MB	MB	MB	B
30	Ejemplo 6	+ 5%* de CuO	MB	MB	MB	MB	MB	MB	MB

*% = % en peso

35

Caracterización de la adherencia:

- MB = muy buena = (no hay desconchado)
- 40 - B = buena = (desconchado > 1 mm)
- MALA = (superficie completamente desconchada)
- 45 - ---- = (esmalte con completo desprendimiento de esquirlas después la cocción).

50

55

60

65

ES 2 310 026 T3

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para el esmaltado de superficies de aleaciones de aluminio, en el que el contenido de Mg de la aleación es al menos de 50 ppm y/o en el que el contenido de Cu de la aleación de aluminio es al menos del 0,2% en peso, **caracterizado** por el uso de un esmalte vítreo que tiene un contenido de CuO en el intervalo de 0,5 al 20% en peso.
- 10 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que la capa superficial es una aleación fundida de aluminio, una aleación forjada de aluminio, una aleación de aluminio bañada en caliente o una aleación de aluminio chapado.
3. Un procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que el contenido de Mg de la aleación de aluminio es al menos de 100 ppm.
- 15 4. Un procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que el contenido de Cu de la superficie de aleación de aluminio es al menos el 0,4% en peso.
5. Un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** por un tratamiento previo de la superficie que incluye el desengrasado y decapado.
- 20 6. Un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** por un tratamiento de conversión de la superficie de la aleación de aluminio antes del esmaltado.
7. Un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** por usar un esmalte vítreo que tiene un contenido de CuO en el intervalo del 2 al 10% en peso.
- 25 8. Un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** por añadir CuO, parcialmente o completamente, durante la fusión de la fritada.
- 30 9. Un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** por añadir CuO, parcialmente o completamente, durante la preparación de la suspensión acuosa del esmalte.
10. Un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** por usar un esmalte vítreo que contiene además de CuO, de 0,5 a 10% en peso de uno o más de los óxidos de Ni, Fe, Co, Mn, Sb, Bi y Cr.
- 35 11. Un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado** por usar un esmalte vítreo que contiene además de CuO, de 10 a 40% en peso de TiO₂.
- 40 12. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 11, en el que los óxidos de Ti, Ni, Fe, Co, Mn, Sb, Bi y Cr, se añaden, parcialmente o completamente, a la fritada del esmalte vítreo durante la fusión de la composición de la fritada.
13. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 12, en el que los óxidos de Ti, Ni, Fe, Co, Mn, Sb, Bi y Cr, se añaden, parcialmente o completamente, a la suspensión acuosa del esmalte vítreo durante la preparación de la suspensión acuosa.
- 45 14. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 13, para la preparación de capas de esmalte vítreo blancas y oscuras como un recubrimiento de una única capa o como la primera capa de un recubrimiento multicapa, con un espesor de la capa que está en el intervalo de 0,5 a 100 μ m, respectivamente.
- 50
- 55
- 60
- 65