

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 597 166**

21 Número de solicitud: 201530838

51 Int. Cl.:

C03C 8/20 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

16.06.2015

43 Fecha de publicación de la solicitud:

16.01.2017

56 Se remite a la solicitud internacional:

PCT/ES2016/070401

71 Solicitantes:

**TORRECID, S.A (100.0%)
Ctra. Castellón s/n.
12110 Alcora (Castellón) ES**

72 Inventor/es:

**CONCEPCIÓN HEYDORN, Carlos;
FERRANDO CATALÁ, Vicente;
CORTS RIPOLL, Juan Vicente y
RUIZ VEGA, Óscar**

74 Agente/Representante:

ARIZTI ACHA, Monica

54 Título: **COMPOSICIÓN CERÁMICA PARA EL RECUBRIMIENTO DE SUPERFICIES METÁLICAS,
MÉTODO Y CAPA CERÁMICA RESULTANTE**

57 Resumen:

Composición cerámica para el recubrimiento de superficies metálicas, método y capa resultante cerámica, referida a una composición cerámica que es sometida tras su deposición a un tratamiento térmico para generar una capa cerámica. La capa cerámica resultante presenta, entre otras características, una correcta adhesión a la superficie metálica y la propiedad de permanecer inalterable a temperaturas comprendidas entre 750°C y 950°C.

ES 2 597 166 A1

**COMPOSICIÓN CERÁMICA PARA EL RECUBRIMIENTO DE SUPERFICIES
METÁLICAS, MÉTODO Y CAPA CERÁMICA RESULTANTE**

DESCRIPCIÓN

5

La invención se refiere a nuevas composiciones cerámicas para su aplicación sobre superficies metálicas. Más particularmente sobre superficies metálicas sometidas a temperaturas de trabajo comprendidas entre 750°C y 950°C. Se refiere asimismo a un método de recubrimiento de una superficie metálica y la capa cerámica resultante de dicho procedimiento.

10

La presente invención se encuadra dentro del sector industrial de tratamientos superficiales de metales.

ESTADO DE LA TÉCNICA

15

Las superficies metálicas se emplean en la actualidad en numerosos productos y aplicaciones. Dadas las características de los sustratos metálicos, en muchos casos es necesario reforzar la superficie metálica con un recubrimiento con el fin de mejorar sus propiedades como por ejemplo la impermeabilidad, la resistencia a agentes químicos, resistencia a la corrosión, la resistencia a manchas o alimentos, entre otras. Una de las vías consiste en la deposición de fritas o composiciones inorgánicas que se aplican mediante diferentes técnicas (aerografía, serigrafía, esmaltado, deposición electrostática, recubrimiento por inmersión, etc.). Posteriormente, la superficie metálica se somete a un tratamiento térmico que confiere a la capa depositada la adecuada adhesión a la superficie.

20

25

Así la patente US5296415 describe una composición basada exclusivamente en el uso de una frita que contiene en su composición CeO_2 en un porcentaje en peso comprendido entre 2,5% y 9% con el fin de proporcionar un índice de refracción elevado, así como adherencia y resistencia a ácidos. Sin embargo la composición de frita según la patente US5296415 presenta temperaturas de reblandecimiento bajas (softening point), en torno a 500°C, tal y como se indica en el ejemplo 1 de la mencionada patente. Esto, unido al hecho de que la composición únicamente contiene frita, indica que no se puede emplear como recubrimiento de superficies metálicas sometidas a una temperatura de trabajo igual o superior a 750°C, ya que se pierden propiedades como la ausencia de porosidad, resistencia a ácidos, bases, sales fundidas, entre otras. Asimismo la patente US5296415 recoge la incorporación en la

30

35

frita de compuestos de F en un porcentaje en peso comprendido entre 0,3% y 5% para mejorar la adhesión a la superficie metálica, lo que provoca que durante la cocción se emitan compuestos ácidos perjudiciales para el medio ambiente y que deterioran los sistemas de depuración de gases.

5

Por su parte la solicitud de patente US2014/0302331A1 describe una composición de frita y aditivos que, una vez aplicada sobre la superficie metálica y realizado el tratamiento térmico, proporciona una superficie para hornos domésticos que evita la adherencia de alimentos durante el proceso de cocción. Sin embargo, la composición de la frita y la presencia de compuestos de F como aditivos, tal y como describe la solicitud de patente US2014/0302331A1, indica que la composición comienza a fundir por debajo de 600°C, por lo que no se puede emplear en superficies metálicas que requieren permanecer inalterables a temperaturas de 750°C o superiores. Además, la invención según la solicitud US2014/0302331A1 contiene como aditivos compuestos de F y NO₂, lo que provoca que durante la cocción se emitan compuestos ácidos y óxidos de nitrógeno perjudiciales para el medio ambiente y que deterioran los sistemas de depuración de gases. Finalmente cabe también destacar que la solicitud US2014/0302331A1 requiere de dos aplicaciones o capas denominadas “ground coat” y “cover coat” para conseguir las propiedades deseadas, lo que incrementa el coste frente a una única aplicación.

20

Otro ejemplo del estado de la técnica, es la solicitud de patente US2007/0265154 donde se describe un esmalte con apariencia metálica que se somete a un tratamiento térmico comprendido entre 760°C y 870°C. Dicha composición de esmalte contiene una o varias fritas con una temperatura de fusión comprendida entre 704°C y 927°C, aditivos de molturación y, opcionalmente, un pigmento. Asimismo, la composición de las fritas según la solicitud US2007/0265154, también comprende compuestos de F y NO₂. De la patente US2007/0265154 se deduce que la composición de esmalte tiene una temperatura de reblandecimiento no superior a 750°C, por lo que es inviable su uso para superficies metálicas sometidas a temperaturas de trabajo superiores a dicha temperatura. Una vez más, y como dato adicional, la presencia de compuestos de F y NO₂ provoca que durante la cocción se emitan compuestos ácidos y óxidos de nitrógeno perjudiciales para el medio ambiente y que deterioran los sistemas de depuración de gases.

35

EXPLICACIÓN DE LA INVENCIÓN

La presente invención proporciona una composición cerámica, sin compuestos de F y NO₂, destinada al recubrimiento de superficies metálicas. El recubrimiento resultante, denominado capa cerámica, presenta, entre otras características, una correcta adhesión a la superficie metálica y la propiedad de permanecer inalterable a temperaturas comprendidas entre
5 750°C y 950°C, superando de esta manera las limitaciones del estado de la técnica anterior. En este sentido, la composición cerámica objeto de la invención está especialmente destinada a aquellas aplicaciones donde se requieren superficies metálicas que resistan elevadas temperaturas de trabajo, así como, resistencia a ácidos, bases, sales fundidas, áridos y/o combustibles fósiles, entre otros. Tal es el caso de depósitos de productos
10 químicos, depósitos de sales fundidas y aceites para aplicaciones en energía termosolar, conducciones para extracción petrolífera e intercambiadores de calor, entre otras.

Según la presente invención, la composición cerámica contiene al menos una o varias fritas con una temperatura de reblandecimiento superior a 675°C y cuyo porcentaje en peso está
15 comprendido entre 40% y 82%. Asimismo la frita o mezcla de fritas comprende entre 55% y 70% en peso de SiO₂, entre 7% y 20% en peso de R₂O, entre 0% y 15% en peso de RO, entre 0% y 8% en peso de MO_x, entre 0% y 7% en peso de MO₂, entre 0,5% y 8% en peso de Al₂O₃ y entre 3% y 10% en peso de B₂O₃. La fórmula R₂O representa al menos un óxido seleccionado entre Li₂O, Na₂O y K₂O o mezcla de ellos. La fórmula RO representa al menos
20 un óxido seleccionado entre ZnO, MgO, CaO y BaO o mezcla de ellos. La fórmula MO_x representa al menos un óxido seleccionado entre CuO, MnO₂, Fe₂O₃, MoO₃, CoO y NiO o mezcla de ellos. La fórmula MO₂ representa al menos un óxido seleccionado entre TiO₂ y CeO₂ o mezcla de ellos.

25 Otro aspecto de la composición cerámica objeto de invención es que contiene al menos uno o varios compuestos refractarios con un punto de fusión superior a 1.600°C y cuyo porcentaje en peso está comprendido entre 15% y 50%. El término "compuesto refractario" tal y como se utiliza en la presente invención se refiere a todo compuesto inorgánico, presente en la naturaleza u obtenido industrialmente, que tiene la propiedad de resistir
30 elevadas temperaturas permaneciendo inalterable y sin descomponerse. El compuesto refractario según la presente invención se selecciona entre ZrO₂, Cr₂O₃, Al₂O₃, SiO₂, ZrSiO₄, Mullita, compuestos que contienen Zr y/o Cr y/o Cu, o bien mezcla de ellos. Preferentemente, el compuesto refractario según la presente invención incluye ZrO₂ y/o Cr₂O₃, solo o mezclados entre ellos o con Al₂O₃, SiO₂, ZrSiO₄, Mullita o compuestos que

contienen Zr y/o Cr y/o Cu. La presencia de ZrO_2 y/o Cr_2O_3 en la composición cerámica garantiza la estabilidad de la capa cerámica a altas temperaturas, mejorando así los recubrimientos existentes en el estado de la técnica.

- 5 Una tercera característica de la presente invención es que comprende al menos uno o varios compuestos sintéticos cuyo porcentaje en peso está comprendido entre 3% y 10% y contienen en su composición Co o Ni o Cu o Fe o Mo o Mn o Cr, o bien mezcla de ellos. El término "compuesto sintético" tal y como se utiliza en la presente invención se refiere a todo compuesto inorgánico en forma de polvo obtenido a partir de una reacción química a una
10 determinada temperatura y encontrándose los reactivos en estado sólido y/o líquido.

El método de recubrimiento de la superficie metálica para la formación de la capa cerámica comprende dos etapas. La primera etapa consiste en depositar la composición cerámica sobre la superficie metálica. En este sentido, la composición cerámica de acuerdo con la
15 presente invención se puede aplicar mediante cualquiera de las técnicas de esmaltado o recubrimiento de superficies metálicas existentes, tanto por vía seca como vía húmeda. Ejemplos de estas técnicas, a título enunciativo pero no limitativo, son aerografía, recubrimiento por inmersión (dip coating), serigrafía, inyección de tinta, tampografía, electroforesis y/o esmaltado vía seca mediante aplicación electrostática, entre otras. La
20 segunda etapa consiste en someter la superficie metálica obtenida en la primera etapa a un tratamiento térmico a una temperatura máxima comprendida entre 900°C y 980°C durante un tiempo, a dicha temperatura máxima, comprendido entre 2 y 10 minutos. Por lo tanto, el tratamiento térmico convierte la composición cerámica en una capa cerámica uniforme, que presenta una correcta adhesión al substrato metálico, una temperatura de reblandecimiento
25 comprendida entre 850°C y 960°C, un coeficiente de dilatación térmica a 300°C comprendido entre $80 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ y $100 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ y la propiedad de permanecer inalterable a temperaturas comprendidas entre 750°C y 950°C. El término "inalterable" referido a la capa cerámica, tal y como se utiliza en la presente invención, significa una capa o un recubrimiento que presenta una correcta adhesión al substrato metálico y es estable física y
30 químicamente, por lo que sus propiedades no varían

Una realización preferida de la presente invención consiste en una composición cerámica que comprende entre 60% y 70% en peso de una mezcla de dos fritas con una temperatura de reblandecimiento superior a 700°C, entre 25% y 40% en peso de dos compuestos

refractarios con una temperatura de fusión superior a 1.600°C y que contienen en su composición Zr y Cr, y entre 3% y 10% en peso de un compuesto sintético que contiene en su composición Cu, Cr y Mn. La composición cerámica se deposita sobre la superficie metálica mediante cualquiera de las técnicas de esmaltado existentes en el estado de la técnica. La cantidad depositada, expresada en gramos de sólidos, está comprendida entre 100 g/m² y 500 g/m², preferentemente entre 200 g/m² y 350 g/m². Posteriormente, se somete a un tratamiento térmico a una temperatura máxima comprendida entre 910°C y 960°C durante 3 minutos. La capa cerámica obtenida presenta una temperatura de reblandecimiento comprendida entre 870°C y 930°C y un coeficiente de dilatación térmica a 300°C comprendido entre $80 \times 10^{-7} \text{°C}^{-1}$ y $100 \times 10^{-7} \text{°C}^{-1}$.

Otra realización preferida de la presente invención consiste en una composición cerámica que comprende entre 60% y 80% en peso de una frita con una temperatura de reblandecimiento superior a 800°C, entre 25% y 40% en peso de un compuesto refractario con una temperatura de fusión superior a 1.600°C y que contiene en su composición Cr₂O₃ y/o ZrO₂, solos o mezclados con SiO₂, y entre 5% y 10% en peso de un compuesto sintético que contiene en su composición Co o Cu o Fe o Mo o Mn o Cr o bien mezcla de ellos. La composición cerámica se deposita sobre la superficie metálica mediante cualquiera de las técnicas de esmaltado existentes en el estado de la técnica. La cantidad depositada, expresada en gramos de sólidos, está comprendida entre 100 g/m² y 500 g/m², preferentemente entre 200 g/m² y 350 g/m². Posteriormente, se somete a un tratamiento térmico a una temperatura máxima comprendida entre 910°C y 960°C durante 3 minutos. La capa cerámica obtenida presenta una temperatura de reblandecimiento comprendida entre 850°C y 890°C y un coeficiente de dilatación térmica a 300°C comprendido entre $80 \times 10^{-7} \text{°C}^{-1}$ y $100 \times 10^{-7} \text{°C}^{-1}$.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones, la palabra “comprende” y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Además, la palabra “comprende” incluye el caso “consiste en”. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención.

REALIZACIONES PREFERENTES DE LA INVENCION

Los siguientes ejemplos se proporcionan a título ilustrativo, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención. Además, la presente invención cubre todas las posibles combinaciones de realizaciones particulares y preferidas aquí indicadas.

- 5 En las realizaciones de la invención que se detallan a continuación se indican los distintos componentes de la composición cerámica. En todos los casos el procedimiento consistió en preparar la correspondiente composición cerámica y depositarla mediante una determinada técnica de aplicación sobre una superficie metálica. En función de la técnica, junto con la composición cerámica, se incluyeron los componentes necesarios para su correcta
- 10 aplicación tales como disolventes y aditivos, ampliamente conocidos en el estado de la técnica. Posteriormente, la superficie metálica, junto con la composición cerámica depositada, se sometió a un tratamiento térmico para obtener la capa cerámica responsable de conferir a la superficie metálica las propiedades descritas a lo largo de la presente invención.
- 15 La evaluación de los resultados consistió en realizar una serie de ensayos sobre piezas metálicas una vez depositada la composición cerámica y realizado el tratamiento térmico, es decir, la superficie metálica con la capa cerámica, tal y como se describe en la presente invención. Los ensayos se describen a continuación.
- 20 -Determinación de la resistencia a ácido cítrico a temperatura ambiente. Según norma UNE-EN ISO28706-1:2008.
- Determinación de la resistencia a ácido sulfúrico a temperatura ambiente. Según norma UNE-EN ISO28706-1:2008.
- 25 -Determinación de la resistencia a ácido sulfúrico en ebullición. Según norma UNE-EN ISO 28706-2:2008.
- Determinación de la resistencia a ácido clorhídrico en ebullición. Según norma UNE-EN ISO
- 30 28706-2:2008.
- Resistencia a sales fundidas. Se tomó una pieza metálica y se midió el espesor y la masa inicial. Seguidamente se depositó una pastilla cilíndrica de 200 mg compuesta de una mezcla de 60% en peso NaNO_3 y 40% en peso de KNO_3 sobre dicha pieza metálica y se

dejó en contacto a 600°C durante 24 horas, seguido de un enfriamiento a 25°C de 30 minutos. Posteriormente, se lavó la pieza con agua destilada hasta que no quedaron restos de la pastilla, se secó a 100°C durante 30 minutos y finalmente se evaluó la resistencia a las manchas según la norma ISO 10545-14:1998.

5

-Adhesión al sustrato metálico. Según norma UNE-EN10209:2013.

-Resistencia térmica. Se tomó una pieza metálica y se midió la rugosidad y la masa inicial. Seguidamente se introdujo en un horno de laboratorio a 700°C durante 90 horas seguido de un enfriamiento a 25°C durante 30 minutos. Posteriormente se midió la rugosidad superficial y la masa de la pieza. Si la pérdida de peso era inferior al 0.05% y/o la rugosidad de la superficie inferior a 1 micrómetro se considera superado el ensayo.

10

-Resistencia a las manchas. Según norma ISO10545-14:1998.

15 **Ejemplo 1**

En primer lugar se fundieron dos fritas denominadas F1 y F2 cuyas composiciones en óxidos se variaron en función de las propiedades térmicas deseadas (temperatura de reblandecimiento, temperatura de ½ esfera y temperatura de fluidez). Concretamente, las composiciones en óxidos de ambas fritas, comprenden entre 55% y 70% en peso de SiO₂, entre 7% y 20% en peso de R₂O, entre 0% y 15% en peso de RO, entre 0% y 8% en peso de MO_x, entre 0% y 7% en peso de MO₂, entre 0,5% y 8% en peso de Al₂O₃ y entre 3% y 10% en peso de B₂O₃; donde R₂O representa al menos un óxido seleccionado entre Li₂O, Na₂O y K₂O o mezcla de ellos, donde RO representa al menos un óxido seleccionado entre ZnO, MgO, CaO y BaO o mezcla de ellos, donde MO_x representa al menos un óxido seleccionado entre CuO, MnO₂, Fe₂O₃, MoO₃, CoO y NiO o mezcla de ellos y donde MO₂ representa al menos un óxido seleccionado entre TiO₂ y CeO₂ o mezcla de ellos. En la Tabla 1 se muestran las propiedades térmicas de las fritas F1 y F2.

20

25

Tabla 1

	F1	F2
T. reblandecimiento (°C)	700	715
T. ½ esfera (°C)	792	876
T. fluidez (°C)	828	968

Las dos fritas se prepararon utilizando las técnicas convencionales de fusión de frita industrial. Para ello se mezclaron las distintas materias primas precursoras de los óxidos según la composición de la frita. Seguidamente dicha mezcla se fundió en un horno industrial a las temperaturas típicas de este proceso, empleando una mezcla de gas y oxígeno. La mezcla fundida se enfrió rápidamente en un baño de agua formándose la frita.

En base a las fritas F1 y F2 se prepararon tres composiciones cerámicas denominadas C1, C2 y C3. Las tres composiciones se adaptaron para su correcta aplicación mediante aerografía. En todos los casos se depositaron 250 g/m², expresado como gramos de sólidos, sobre una superficie metálica de acero AISI 316. El tratamiento térmico fue en todos los casos a una temperatura máxima de 960°C durante 3 minutos. En la Tabla 2 se muestra cada una de las composiciones así como la temperatura de reblandecimiento y el coeficiente de dilatación térmica de la capa cerámica obtenida.

15

Tabla 2

Componente	Denominación	C1	C2	C3
Frita	F1	100	28	25
Frita	F2		42	45
Compuesto refractario	Mullita	-	10	15
Compuesto refractario	Al ₂ O ₃	-	20	10
Compuesto sintético	MoO ₃	-		5
T. reblandecimiento capa cerámica (°C)		705	824	940
Coeficiente de dilatación térmica a 300°C (x10 ⁻⁷ °C ⁻¹)		96	89	90

20

En la Tabla 3 se muestran los resultados de los ensayos. Las capas cerámicas obtenidas a partir de las composiciones C1 y C2 no superaron algunos de los ensayos mientras que la obtenida a partir de la composición C3 superó todos los ensayos.

25

Tabla 3

Ensayo	C1	C2	C3
Resistencia ácido cítrico	AA	AA	AA
Resistencia ácido sulfúrico	AA	AA	AA
Resistencia ácido sulfúrico en ebullición (g/m ²)	<1,6	<1,6	<1,6
Resistencia ácido clorhídrico en ebullición (g/m ²)	<1,6	<1,6	<1,6
Resistencia a sales fundidas	1	3	5
Adhesión al substrato metálico	Clase 1	Clase 3	Clase 1
Resistencia térmica a 700°C	No	No	Sí
Resistencia a machas	1	4	5

Ejemplo 2

- 5 Se fundieron dos fritas denominadas F3 y F4 cuyas composiciones en óxidos se variaron en función de las propiedades térmicas deseadas (temperatura de reblandecimiento, temperatura de ½ esfera y temperatura de fluidez). Concretamente, las composiciones en óxidos de ambas fritas comprenden entre 55% y 70% en peso de SiO₂, entre 7% y 20% en peso de R₂O, entre 0% y 15% en peso de RO, entre 0% y 8% en peso de MO_x, entre 0% y 10 7% en peso de MO₂, entre 0,5% y 8% en peso de Al₂O₃ y entre 3% y 10% en peso de B₂O₃; donde R₂O representa al menos un óxido seleccionado entre Li₂O, Na₂O y K₂O o mezcla de ellos, donde RO representa al menos un óxido seleccionado entre ZnO, MgO, CaO y BaO o mezcla de ellos, donde MO_x representa al menos un óxido seleccionado entre CuO, MnO₂, Fe₂O₃, MoO₃, CoO y NiO o mezcla de ellos y donde MO₂ representa al menos un óxido 15 seleccionado entre TiO₂ y CeO₂ o mezcla de ellos. En la Tabla 4 se muestran las propiedades térmicas de las fritas F3 y F4.

Tabla 4

	F3	F4
T. reblandecimiento (°C)	829	755
T. ½ esfera (°C)	930	844
T. fluidez (°C)	1029	860

Se preparó una composición denominada C4. La composición C4 se adaptó para su correcta aplicación mediante recubrimiento por inmersión (dip coating) y se depositaron 250 g/m², expresado como gramos de sólidos, sobre una superficie metálica de acero AISI 310. La aplicación se sometió a un tratamiento térmico con una temperatura máxima de 940°C durante 3 minutos. En la Tabla 5 se muestra la composición C4 así como la temperatura de reblandecimiento y el coeficiente de dilatación térmica de la capa cerámica obtenida.

Tabla 5

Componente	Denominación	C4
Frita	F3	48
Frita	F4	30
Compuesto refractario	SiO ₂	7
Compuesto refractario	Cr ₂ ZrO ₅	8
Compuesto sintético	(FeCr)(CoNi) ₂ O ₄	7
T. reblandecimiento capa cerámica (°C)		940
Coeficiente de dilatación térmica a 300°C (x10 ⁻⁷ °C ⁻¹)		94

10 La Tabla 6 muestra que la capa cerámica obtenida a partir de la composición C4 superó todos los ensayos.

Tabla 6

Ensayo	C4
Resistencia ácido cítrico	AA
Resistencia ácido sulfúrico	AA
Resistencia ácido sulfúrico en ebullición (g/m ²)	<1,6
Resistencia ácido clorhídrico en ebullición (g/m ²)	<1,6
Resistencia a sales fundidas	5
Adhesión al substrato metálico	Clase 1
Resistencia térmica a 700°C	Sí
Resistencia a machas	5

Ejemplo 3

Se prepararon tres composiciones denominadas C5, C6 y C7 y se adaptaron para su correcta aplicación mediante Deposición Electroforética. En todos los casos se depositaron 200 g/m², expresado como gramos de sólidos, sobre una superficie metálica de acero AISI 310. En los tres casos se realizó un tratamiento térmico a una temperatura máxima de 955°C durante 3 minutos. En la Tabla 7 se muestra las tres composiciones así como la temperatura de reblandecimiento y el coeficiente de dilatación térmica de la capa cerámica obtenida en cada caso.

10

Tabla 7

Componente	Denominación	C5	C6	C7
Frita	F1	26	25	
Frita	F2	38	37	
Frita	F3			75
Compuesto refractario	Cr ₂ O ₃	18		15
Compuesto refractario	ZrO ₂	12		
Compuesto refractario	Cr ₂ ZrO ₅		28	
Compuesto sintético	(CuCrMn) ₂ O	6	10	10
T. reblandecimiento capa cerámica (°C)		880	900	875
Coeficiente de dilatación térmica a 300°C (x10 ⁻⁷ °C ⁻¹)		89	90	93

La Tabla 8 muestra que las capas cerámicas obtenidas a partir de las composiciones C5, C6 y C7 superaron todos los ensayos.

Tabla 8

Ensayo	C5	C6	C7
Resistencia ácido cítrico	AA	AA	AA
Resistencia ácido sulfúrico	AA	AA	AA
Resistencia ácido sulfúrico en ebullición (g/m ²)	<1,6	<1,6	<1,6
Resistencia ácido clorhídrico en ebullición (g/m ²)	<1,6	<1,6	<1,6
Resistencia a sales fundidas	5	5	5
Adhesión al substrato metálico	Clase 1	Clase 1	Clase 1
Resistencia térmica a 700°C	Sí	Sí	Sí
Resistencia a machas	5	5	5

REIVINDICACIONES

1. Una composición cerámica para el recubrimiento de superficies metálicas mediante un tratamiento térmico que comprende:
 - 5 a. Al menos una frita cuyo porcentaje en peso está comprendido entre 40% y 82%,
 - b. Al menos un compuesto refractario con una temperatura de fusión superior a 1600°C, y
 - 10 c. Al menos un compuesto sintético que contienen en su composición Co o Ni o Cu o Fe o Mo o Mn o Cr o bien mezcla de ellos.

2. La composición cerámica según la reivindicación 1 donde la composición en peso de la al menos una frita comprende entre 55% y 70% de SiO₂, entre 7% y 20% de R₂O, entre 0% y 15% de RO, entre 0% y 8% de MO_x, entre 0% y 7% de MO₂, entre 0,5% y 8% de Al₂O₃ y entre 3% y 10% de B₂O₃; donde R₂O representa al menos un óxido seleccionado entre Li₂O, Na₂O y K₂O o mezcla de ellos, donde RO representa al menos un óxido seleccionado entre ZnO, MgO, CaO y BaO o mezcla de ellos, donde MO_x representa al menos un óxido seleccionado entre CuO, MnO₂, Fe₂O₃, MoO₃, CoO y NiO o mezcla de ellos y donde MO₂ representa al menos un óxido seleccionado entre TiO₂ y CeO₂ o mezcla de ellos.
15
20

3. La composición cerámica según la reivindicación 1 donde el porcentaje en peso de la mezcla de uno o varios compuestos refractarios está comprendido entre 15% y 50%.

- 25 4. La composición cerámica según la reivindicación anterior donde la mezcla de uno o varios compuestos refractarios se selecciona entre ZrO₂, Cr₂O₃, Al₂O₃, SiO₂, ZrSiO₄, Mullita, compuestos que contienen Zr y/o Cr y/o Cu, o bien mezcla de ellos.

5. La composición cerámica según la reivindicación 1 donde el porcentaje en peso de la mezcla de uno o varios compuestos sintéticos está comprendida entre 3% y 10%.
30

6. La composición cerámica según la reivindicación 1 caracterizada porque su temperatura de reblandecimiento tras el tratamiento térmico está comprendida entre 850°C y 960°C.
35

7. La composición cerámica según la reivindicación 1 caracterizada porque su coeficiente de dilatación térmica a 300°C tras el tratamiento térmico, está comprendido entre $80 \times 10^{-7} \text{°C}^{-1}$ y $100 \times 10^{-7} \text{°C}^{-1}$.
- 5 8. La composición cerámica según la reivindicación 1 donde la al menos una frita tiene una temperatura de reblandecimiento superior a 675°C.
9. Método de recubrimiento de una superficie metálica para la formación de una capa cerámica, caracterizado porque comprende las etapas de:
- 10 - Depositar una composición cerámica según la reivindicación 1 sobre la superficie metálica, y
- Someter dicha superficie a un tratamiento térmico con una temperatura máxima de 980°C durante un tiempo máximo de 10 minutos.
- 15 10. El método, según la reivindicación 9, caracterizado porque la composición cerámica se deposita mediante la técnica de aerografía, esmaltado por cortina, inyección de tinta, deposición electrostática, deposición electroforética, serigrafía, recubrimiento por inmersión, huecografía, flexografía, tampografía o pincel.
- 20 11. La capa cerámica, según el procedimiento de la reivindicación 9 y 10, caracterizada porque comprende una temperatura de reblandecimiento de entre 850°C y 960°C.
12. La capa cerámica, según el procedimiento de la reivindicación 9 y 10, caracterizada porque comprende un coeficiente de dilatación térmica a 300°C comprendido entre
- 25 $80 \times 10^{-7} \text{°C}^{-1}$ y $100 \times 10^{-7} \text{°C}^{-1}$.