



P- 32.473

"Nickel Coating of Steel III"

328537

328537

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud de

CERTIFICADO DE ADICION

formulada el 30 de junio de 1.966 con el nº 328.537

en

E S P A Ñ A

a nombre de International Nickel Limited, entidad británica, establecida en Thames House, Millbank, Londres, Inglaterra, por: MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 300.689 expedida el 20 de octubre de 1.964 por " Un método de formar un revestimiento resistente a la corrosión sobre chapa de acero".

=====

5

En la Memoria descriptiva nº 300.689 se ha descrito un procedimiento en el que se forma un revestimiento resistente a la corrosión sobre una chapa de acero, aplicando a la chapa una capa de una suspensión acuosa que contiene polvo de níquel ( o una mezcla de polvo de níquel y de cobre, que contiene hasta 90% de cobre), secando la capa de suspensión sinterizando la capa seca densificado el revestimiento resultante, y repitiendo las operaciones de sinterización y de densificación. La densificación se efectúa laminando la chapa,

328537



y, después de la segunda laminación, la chapa se puede recocer, para mayor ventaja, para reforzar su resistencia a la corrosión.

5           Mediante este procedimiento se puede producir acero que tiene un revestimiento de níquel de densidad sustancialmente igual al 100%, es decir, un revestimiento de níquel que tiene casi la densidad teórica máxima (y por tanto nada de porosidad). Esta gran densidad es lo que comunica resistencia a la corrosión, y para producirla por el procedimiento descrito en la Memoria anterior se requiere cuatro operaciones, concretamente sinterización, laminación, nueva sinterización y nueva laminación.

15           Se ha hecho ahora el sorprendente descubrimiento de que no es necesario sinterizar la capa de suspensión seca. Según la presente invención se compacta la capa seca por laminación de la chapa a temperatura elevada, aunque menor que la temperatura de sinterización de la chapa, se recuece la chapa revestida, y luego se somete a laminación, para conseguir la densificación final del revestimiento. Esta operación de compactar la chapa seca, por laminación a temperatura menor que la temperatura de sinterización, se puede denominar convenientemente compactación en caliente.

20           Se verá que el procedimiento anterior ha sido modificado por sustitución de las operaciones de sinterización, laminación y nueva sinterización por dos operaciones, las de compactación en caliente y recocido.

25           En términos generales, la sinterización tiene lugar a temperaturas de aproximadamente 700°C y más, de forma que la compactación en caliente se ha de efectuar a temperaturas menores que ésta; la temperatura puede ser muy baja, por

30

328537



ejemplo no mayor de 200°C, pero preferiblemente es ~~mayor~~ más alta que esto. Sin embargo, por encima de 500°C tendrá lugar oxidación en el aire, y a esta temperatura, o mayor, la compactación en caliente se ha de efectuar en atmósfera protectora o reductora. Un intervalo de temperaturas adecuado para la compactación en caliente es el comprendido entre 250 y 650°C en atmósfera reductora.

Se halla que se se aplica una presión suficiente durante la compactación en caliente, y la temperatura es lo suficientemente alta, las partículas de polvo serán unidas entre sí y a la chapa, aunque si la presión es demasiado alta se agrietará el revestimiento, aún cuando se adhiere a la chapa. La presión requerida depende del espesor de la chapa y del tamaño de los rodillos, variando sustancialmente según la raíz cuadrada de tanto el espesor de la chapa como el diámetro de los rodillos, y se puede determinar fácilmente por ensayo.

El recocido de la chapa revestida se efectúa preferiblemente a de 600 a 700°C, es decir, por debajo de la temperatura a la que tiene lugar una sinterización significativa.

La laminación, para efectuar la densificación, es preferiblemente en frío.

Esta laminación en frío se puede efectuar, si se desea, en dos o más operaciones, recociéndose la chapa revestida entre las sucesivas laminaciones. En una primera operación, por ejemplo, el revestimiento se puede compactar hasta de 70 a 85% de la densidad máxima teórica, y en una segunda operación hasta la máxima densidad.

La operación de laminación en frío introduce inevitablemente tensiones en el revestimiento superficial de la chapa y es bien sabido que un material sometido a tensiones es más

328537



vulnerable a ataque por corrosión que el material no so-  
metido a tensiones. Por tanto, se prefiere someter la cha-  
pa de acero revestida a una operación final de recocido,  
para eliminar cualquier tensión del revestimiento, y re-  
forzar más, de esta forma, la resistencia de la chapa re-  
vestida a la corrosión.

Mediante la invención se evita la necesidad de ca-  
lentar la chapa hasta la temperatura de sinterización. De  
todas formas, el recocido se puede efectuar a mayor tempe-  
ratura, por ejemplo de hasta 800°C, pero entonces también  
habrá sinterización, y se perderá la ventaja económica de  
trabajar a las menores temperaturas. Análogamente, la chapa  
se puede laminar en caliente en vez de laminar en frío, si  
se desea, pero para producir una densidad sustancialmente  
igual al 100 % es innecesario calentar la chapa por encima  
de 700 °C, en ninguna de las operaciones.

La chapa de acero revestida producida por la in-  
vención tiene buenas propiedades de resistencia a la corro-  
sión; sin embargo, se ha hallado que se pueden perfeccio-  
nar estas propiedades, todavía más, si la chapa que lleva  
la capa de suspensión seca se calienta a una temperatura  
comprendida entre 500 y 650°C, es decir, lo más alta posi-  
ble, pero por debajo de la temperatura de sinterización de la  
capa seca, antes de la operación de compactación en calien-  
te.

La composición de la suspensión y las formas en que se  
puede aplicar a la chapa, pueden ser las mismas que en la  
Memoria anterior. Igual que antes, primero se ha de secar la  
suspensión a baja temperatura, y es importante que no hierva  
durante el secado. Más preferiblemente, la suspensión con-

328537



tendrá un aglutinante, no solo para aglutinar el polvo de níquel en la capa de suspensión formada sobre la chapa, sino también para ayudar a formar la suspensión de polvo en la suspensión, y este aglutinante puede ser convenientemente metilcelulosa. Si hay metilcelulosa presente en la suspensión, la capa seca de la suspensión, sobre la chapa, se ha de calentar para eliminarla; esto se puede hacer en el transcurso del calentamiento de la chapa antes de la operación de compactación en caliente, siendo adecuada una temperatura de 250 a 450°C en atmósfera reductora. El calentamiento de la capa seca a de 500 a 650°C, igual que en el procedimiento preferido según la invención, asegura también la total eliminación de la metilcelulosa, y además reduce el contenido de carbono residual en la chapa. Parece que esta purificación de la capa de níquel asegura que el revestimiento de la chapa de acero tiene una resistencia a la corrosión superior a la obtenida hasta ahora.

A continuación se darán algunos ejemplos.

Ejemplo I

Se formó una suspensión cremosa que tenía la siguiente composición:

Agua	100 ml
Polvo de níquel	275 g
Metilcelulosa	0,75 g
Polialcoholénglicol polioxialcoholado (tensoactivo)	0,75 ml

La densidad aparente del polvo de níquel fue igual a 1,8 g/cc, y el tamaño de partícula fue de 4 a 4 micras.

La suspensión se aplicó a una chapa de acero suave

328537



recocido, laminado en frío, y desengrasado, de 7,6 cm de anchura y 0,158 cm de espesor, formando una capa de aproximadamente 0,23 mm de espesor. La chapa revestida se secó a aproximadamente 60°C al aire, se calentó durante 5 min. a una temperatura de 380°C, en atmósfera reductora de amoniacoco craqueado, y luego se compactó en caliente, laminando al aire entre rodillos adyacentes al horno. Se halla que hay una caída de temperatura de 10 a 20°C durante la transferencia del horno a los rodillos, de forma que la temperatura real de laminación fué de 360 a 370°C. El diámetro del rodillo fué de 20,3 cm, y la carga aplicada a los rodillos fué de aproximadamente 3,4 ton/cm de anchura de la chapa.

Luego se recogió la chapa compactada, durante 1 hora a 700°C en amoniaco craqueado, se dejó enfriar y luego se laminó en frío, hasta un espesor de 0,76 mm. El espesor final del revestimiento sobre la chapa, que tenía un acabado bueno, fué de 0,038 mm de espesor. Una muestra de la chapa revestida se sumergió en agua hirviendo durante 6 horas; el revestimiento fué sustancialmente impermeable, presentando una porosidad despreciable.

### Ejemplo 2

Se preparó una suspensión cremosa que tenía la siguiente composición:

Agua	200 ml
Metilcelulosa	1,5 g
Níquel	525 g
Polialcoholenglicol polioxialcoholado.	1,5 ml
Emulsión antiespumante de silicona	1,5 ml
Amoniaco 0,880	1 ml

328537

27 AGO



La suspensión se pulverizó sobre tres muestras de la misma chapa, igual que en el ejemplo 1, dando una capa de 0,30 a 0,33 mm de espesor. Luego se secaron las chapas al aire, se calentaron a de 381 a 385°C en amoniaco craqueado, y se compactaron en caliente, por laminación al aire entre rodillos adyacentes al horno, como en el Ejemplo 1. Las cargas de laminación estuvieron comprendidas entre 2,83 y 3,06 ton/cm de anchura de la chapa.

Después se recocieron las chapas compactadas, durante 1 hora a 700°C, en amoniaco craqueado, se dejaron enfriar, y se laminaron en frío hasta al 50 % de su espesor, con trementina mineral (white spirit) como lubricante. Las chapas se cromaron electrofíticamente, de la forma usual, con 0,25 micras de cromo, y se sometieron a un ensayo PSAC (ensayo de pulverización de sal de ácido acético, acelerado con cobre, según la norma británica 1224:1965 apéndice F). Después de 16 horas de exposición, las muestras de las tres chapas tenían clasificaciones de protección iguales a 9 expresadas según las clasificaciones dadas por Bigge en Plating, vol. 47, parte 2ª, pág. 1263.

### Ejemplo 3

Se preparó una suspensión cremosa con los siguientes materiales:

Polvo de níquel	475 g
Agua	200 ml
Metilcelulosa	2 g
Polialcoholénglico polioxialcoholado	1,5 ml

Esta suspensión se aplicó dejando que la suspensión corriese por un vertedero hasta una chapa de acero laminado en caliente, de 10,2 cm de anchura y 1,42 mm de espesor,

328537



previamente decapada por  $\text{HNO}_3$  al 10 % para separar la cascarilla. El espesor de la capa de suspensión fué de 0,36 a 0,38 mm.

5 La chapa se secó al aire, se calentó a 419°C en amoniacado craqueado, se transfirió a rodillos adyacentes al horno, como en el Ejemplo I, y se compactó en caliente, al aire. La carga de laminación fué de aproximadamente 3,68 ton/cm de anchura de la chapa. Después se recoció la chapa durante 1 hora a 700°C, en amoniacado craqueado, se dejó en -  
10 friar, y luego se redujo su espesor al 50%, por laminación en frío con trementina mineral como lubricante. La chapa revestida fué cromada electrolíticamente con 0,25 micras de cromo, y se sometió al ensayo PSAC, como en el ejemplo 2.  
Después de 16 horas de exposición, la muestra ensayada de  
15 la chapa tenía una clasificación de protección igual a 9.

#### Ejemplo 4

20 Se preparó una suspensión cremosa que tenía la siguiente composición:

Agua	100 ml
Polvo de níquel	237,5 g
Metilcelulosa	1 g
25 Polialcoholenglicol polioxialcohilado.	0,75 ml

La suspensión se aplicó a dos muestras de chapa de acero laminado en frío y recocido, de 7,6 cm de anchura y 1,58 mm de espesor, que había sido previamente desengrasada, decapada con  $\text{HNO}_3$  al 10% durante 30 seg. y luego enjuagada.  
30 El objeto de decapar la chapa fué para hacer rugosa su super-

328537



ficie, y aumentar así la adhesión del revestimiento de níquel a formar sobre ella. Después de secar al aire a aproximadamente 60°C, el espesor de la capa resultante fué de 0,43 a 0,48 mm.

5                   Luego se calentaron las muestras en amoniaco craqueado, hasta una temperatura de 600  $\pm$  5°C, durante un periodo de 1<sup>u</sup> min, y luego se dejaron enfriar hasta 410°C, se transfirieron a un tren de laminación con rodillos de 20,3 cm de diámetro, y se compactaron al aire, bajo cargas de laminación de 3,52 a 4,04 ton/cm respectivamente, a velocidad de 3 m/min. Luego se recocieron las chapas compactadas, durante 1 hora a 700°C, en amoniaco craqueado, y se laminaron en frío, usando trementina mineral como lubricante, para reducir su espesor al 50 %.

10

15                   Después se cromaron electrofíticamente ambas muestras de chapa con 0,25 micras de cromo, y se sometieron a un ensayo con sal acética según la norma británica 1224:1965 apéndice H. Este ensayo es menos drástico que el ensayo PSAC, equivaliendo 16 horas de PSAC a 96 horas del ensayo con sal acética. La clasificación de protección de ambas muestras, expresada según las clasificaciones de Biggeffué igual a 9, al cabo de 120 horas de ensayo con sal acética, es decir después de una exposición a una acción más corrosiva que la de las chapas de los ejemplos 1 a 3. Así se muestra el efecto beneficioso del calentamiento antes de la compactación en caliente.

20

25

30                   Esta solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña el 1 de Julio de 1.965, n° 27925/65 y 14 de Marzo de 1.966 N° 11.084/66 se acoge a los beneficios del art° 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

328537



N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de certificado de adición en España son los siguientes:

5 1º.-Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 300.689, expedida el 20 de octubre de 1964, por: "Un método de formar un revestimiento resistente a la corrosión sobre chapa de acero, que comprende aplicar una capa de una suspensión acuosa que contiene polvo de níquel (o una mezcla de polvo de níquel y cobre que contiene hasta 90% de cobre) 10 a la chapa, secar la capa de suspensión, compactar la capa seca por laminación de la chapa a una temperatura elevada pero inferior a la temperatura de sinterización de la capa, recocer la chapa recubierta y densificar el recubrimiento por laminación.

15 2º.- Mejoras según la reivindicación 1, en las cuales la chapa que soporta la capa de suspensión seca es calentada a una temperatura del orden de 500°C a 650°C antes de que la chapa sea laminada.

20 3º.-Mejoras según las reivindicaciones 1 ó 2, en las cuales la compactación de la capa de suspensión seca se lleva a cabo en el intervalo de temperatura de 250 a 650°C en una atmósfera reductora.

25 4º.- Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en las cuales el recocido se efectúa en un intervalo de temperatura de 500 a 700°C.

5º.-Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en las cuales la laminación para efectuar la densificación es en frío.

328537 27



6.- Mejoras según las reivindicaciones 1 a 3 en las cuales la laminación en frío se efectúa en dos o más etapas siendo recocida la chapa recubierta entre laminaciones sucesivas.

5 7.-Mejoras según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en las cuales la chapa recubierta es recocida después del laminado en frío final.

10 8.- Mejoras según una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en las cuales la suspensión acuosa contiene una metil celulosa como aglutinante.

9.-Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal Nº 300.689, expedida el 20 de octubre de 1.964 por: "Un método de formar un revestimiento resistente a la corrosión sobre chapa de acero.

15 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

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

Madrid,

P. A.

27 AGO 1960

Alberto de Eizaburu  
Por Poder