



PATENTE DE INVENCION  
=====

Case No. M-54223.

329707

329707

*Memoria Descriptiva*

*sobre*

"Procedimiento para el decapado de superficies ferrosas."



*Solicitante:*

UNITED STATES STEEL CORPORATION, entidad norteamericana, residente en: 525 William Penn Place, Pittsburgh, Estado de Pensilvania, EE. UU. de A.

=====

Este invento se refiere a la desoxidación ó decapado. Más especialmente se refiere a una composición para la desoxidación ó decapado y a un método para aplicar este tipo de limpieza al metal ferroso; la denominación "metal ferroso" se utiliza

5.



en ésta Memoria para referirse al hierro, a sus aleaciones y al acero.

Para preparar las planchas, tiras, etc., de metal ferroso con vistas al tratamiento posterior, es frecuentemente conveniente eliminar la capa de óxido que se forma en la superficie durante la fabricación. La presencia de capa de óxidos, denominada "incrustación ó escoria" se presta a objeciones cuando el material ha de someterse a tratamiento posterior. Así, por ejemplo, la incrustación ó escoria de óxido ha de eliminarse con objeto de obtener una superficie limpia, si han de obtenerse buenos resultados con las planchas ó tiras ó flejes laminados en frío, en cualquier operación que implique la deformación del producto. Análogamente, el acero preparado para el estirado, ha de tener una superficie limpia y la eliminación de la incrustación de óxido del mismo es esencial, dado que la escoria tiende a reducir la duración de matrices y troqueles y a destruir la suavidad y lisura de la superficie del producto terminado. La eliminación del óxido de las planchas, tiras ó flejes, es también necesaria antes de las operaciones de revestimiento, para permitir la aleación ó adherencia del revestimiento a la tira ó plancha de metal ferroso. Antes de la reducción en frío, es necesario que el óxido formado durante el laminado en caliente se elimine por completo para impedir las irregularidades superficiales y permitir una reducción uniforme de la pieza a trabajar.

El proceso químico utilizado para eliminar el óxido de las superficies metálicas, se denomina "decapado". Los procedimientos típicos para llevarlo a cabo, implican



el empleo de soluciones ácidas acuosas, generalmente de ácidos inorgánicos en las que se sumerge el artículo metálico. La solución ácida reacciona con los ácidos para formar hidrógeno y una sal del ácido. Un problema co

5.

rriente en éste proceso, es el "sobredcapado" que es una condición resultante cuando el metal ferroso permanece en una solución de decapado después de separarse la escoria ó incrustación de óxido de la superficie, y la solución de decapado reacciona con la base de metal ferroso. Una dificultad adicional en los resultados del decapado es la de que el hidrógeno liberado es absorbido por la base metálica y dá lugar a la fragilidad ó acri

10.

tud por absorción de dicho gas. Para evitar los problemas citados en el decapado, ha sido costumbre añadir inhibidores a la solución de decapado. Aunque muchos inhibidores en la actualidad empleados son eficaces para evitar el sobredcapado, muchos de ellos no impiden la absorción de hidrógeno y la fragilidad ó acri<sup>ctud</sup> consi<sup>guiente</sup> a la absorción de éste gas. Varios inhibidores conocidos, tales como algunos compuestos orgánicos que contienen azufre, se ha comprobado que fomentan realmen

20.

te la fragilidad por absorción de hidrógeno.

25.

Este invento evita los problemas antes indica dos en el decapado de artículos de metal ferroso, y proporciona una composición de decapado que reduce al míni mo el so bredcapado y la acritud por absorción de hidrógeno. Así, los inhibidores de decapado descritos a con tinuación no sólo impiden la disolución excesiva de la base de metal ferroso, sino que además limitan eficazmen te, la cantidad de absorción de hidrógeno por dicho me-

30.



5.  
10.  
15.  
20.

tal durante el decapado. De acuerdo con éste invento, una composición proporcionada de decapado para metal ferroso contiene un ácido de decapado tal como ácido sulfúrico o clorhídrico y una cantidad pequeña y eficaz de un compuesto de anillo pirrólico del grupo constituido por pirrol, pirrolidina, 1-metilpirrol, 2,5-dimetilpirrol, indol, indolina y 2-metilindol, 2-5-dimetilindol ó 3-pirrolina, para inhibir a la vez, la disolución del metal y la fragilidad por absorción de hidrógeno. Los artículos de metal ferroso, se desoxidan por contacto de su superficie (corrientemente por inmersión en la solución de decapado) con una composición de decapado tal como se describe, para separar el óxido de su superficie con una disolución mínima y una mínima fragilidad por absorción de hidrógeno, y lavando a continuación el metal ferroso para eliminar del mismo la composición de decapado.

La efectividad de los inhibidores de desoxidación ó decapado, se mide por la capacidad para reducir al mínimo la disolución del metal-base (en el sobredecapado) y para limitar la absorción de hidrógeno. Se han ideado las relaciones siguientes, como medio para la medición de la efectividad relativa de los inhibidores en éstas dos categorías. Las relaciones son las siguientes:

$$I = 100 \frac{\text{Cambio de peso de la muestra en ácido no inhibido} - \text{Cambio de peso de la muestra con inhibidor}}{\text{Cambio de peso de la muestra en ácido no inhibido}}$$

$$I = 100 \frac{\text{Concentración de hidrógeno en mezcla, ácido sin inhibidor} - \text{Concentración de hidrógeno en mezcla con inhibidor}}{\text{Concentración de hidrógeno en mezcla, ácido no inhibido}}$$



Las ecuaciones anteriores dan una indicación de la inhibición presente (I) y porcentaje de limitación de absorción de hidrógeno (L). El cambio de peso en la muestra en el ácido sin inhibidor se refiere al cambio del peso de la muestra debido a la disolución por el ácido. El cambio de peso de la muestra con inhibidor, se refiere al cambio de peso de la mezcla en una solución ácida que contenga el inhibidor de decapado que se especifica. Todas las mediciones se realizan después de un período de tiempo de la misma duración, y en los datos a continuación indicados, se utilizó un período normal de 4 horas. En la segunda ecuación, la "concentración de hidrógeno en la mezcla, ácido sin inhibir" se refiere a la cantidad de hidrógeno expulsado por extracción en caliente de la muestra, ó sea calentando a 160-165°C durante 16 horas. El valor utilizado en ésta ecuación es en "cc de hidrógeno/100 g de muestra". Análogamente la "concentración de hidrógeno en la muestra, con inhibidor" se refiere a la cantidad de hidrógeno obtenida del mismo modo (ó sea por "extracción en caliente") de la muestra en contacto con composición ácida de decapado dotado de un inhibidor especificado de decapado; también en éstos casos para la misma unidad de tiempo, por ejemplo 4 horas).

Si no se presenta pérdida de peso cuando una muestra se sumerge en un ácido con inhibidor, entonces  $I = 100$ , que es la mayor efectividad posible del inhibidor, para una combinación dada de inmersión en ácido y tiempo. Análogamente, si no existe absorción de hidrógeno por muestras sumergidas durante una unidad de tiempo en un ácido con inhibidor, entonces,  $L = 100$ . A menudo un in



hibidor será eficaz para limitar las pérdidas de peso durante el decapado, y menos eficaz ó completamente ineficaz para impedir la absorción de hidrógeno por las muestras de metal ferroso. Para un inhibidor que aumente la pérdida de peso, I es negativo y para uno que aumente la absorción de hidrógeno, I es negativo.

5.  
10.  
15.

Los resultados de una serie de ensayos de distintos inhibidores de decapado, incluidos los previstos por este invento, figuran en las Tablas I y II siguientes. Las muestras utilizadas eran de láminas de acero de bajo contenido de carbono, normalizado y endurecido por laminación en frío, comercialmente asequibles, de la composición siguiente: 0,022 % carbono, 0,14 % manganeso, 0,007 % fósforo, 0,017 % de azufre, 0,004 % silicio, 0,015 % de cobre, <0,002 % de níquel, 0,010 % de cromo, <0,002 % de aluminio siendo el resto hierro esencialmente.

20.  
25.

Las muestras tenían 50,8 x 9,53 mm. y 0,914 mm. de espesor y antes del uso se desengrasaron con tricloroetileno en vapor. Todas las muestras se decaparon a 37,8°C por inmersión en solución de ácido clorhídrico 2N, con y sin inhibidores (Tabla I) ó solución de ácido sulfúrico 2N, con y sin inhibidores (Tabla II). Las muestras se posaron antes del decapado en el caso del ensayo de absorción de hidrógeno, después de extraer el hidrógeno absorbido durante el decapado. La concentración de hidrógeno en las muestras de acero decapadas, se determinó por extracción en caliente siguiendo el método descrito por R.M. Hudson y otros, Journal American Ceramic Society, 41, 23 (1958).

30.

Las Tablas I y II siguientes indican la efecti-



vidad de inhibidores presentes en distintas concentraciones. Para algunos, el aumento de la cantidad de inhibidores no proporciona un aumento proporcional de la efectividad; para otros el aumento de la cantidad de inhibidores acrecienta su efectividad. Así, para algunos materiales aparecen valores I notablemente aumentados con un aumento de concentración, mientras que la efectividad de los mejores inhibidores no depende en gran parte de la concentración.

5.



2 Bis



acero de bajo contenido de carbono, en solución  
8°C (inmersión, 4 horas).

Absorción de hidrógeno.

<u>% de inhibición, I</u>	<u>Hidrógeno absorbido, cc/100 g.</u>	<u>% limitación absorción hidrógeno, L.</u>
93	0.7	84
91	0.6	87
94	0.8	82
68	2.3	48
61	2.3	49
84	1.2	74
54	3.1	30
57	2.6	42
67	2.1	53
93	0.4	91
89	0.8	82
96	0.2	96
91	0.9	81
91	0.6	87
93	0.5	89
97	0.1	98
97	0.3	93
99	0.1	97

T A B L A

Efectividad de inhibidores para el decaimiento  
2N de ácido clorhídrico

Compuesto	Concentración usada %	Inhibición
		Pérdida de peso mg/cm <sup>2</sup> .
Pirrol	0.05 vol	0.3
"	0.1 vol	0.3
"	0.2 vol	0.2
3-Pirrolina	0.05 vol	1.1
"	0.1 vol	1.4
"	0.2 vol	0.6
Pirrolidina	0.05 vol	1.6
"	0.1 vol	1.5
"	0.2 vol	1.2
1-Metilpirrol	0.05 vol	0.2
"	0.1 vol	0.4
"	0.2 vol	0.1
2,5-Dimetilpirrol	0.05 vol	0.3
"	0.1 vol	0.3
"	0.2 vol	0.2
Indol	0.05 Wt.	0.1
"	0.1 Wt.	0.1
"	0.2 Wt.	0.03

T A B L A

Efectividad de inhibidores para el deca  
2N de ácido clorhídrico

Inhibición

<u>Compuesto</u>	<u>Concentración usada %</u>	<u>Pérdida de peso mg/cm<sup>2</sup>.</u>
Indolina	0.05 Vol	0.9
"	0.1 Vol	0.3
"	0.2 Vol	0.5
2-Metilindol	0.05 Wt.	0.7
"	0.1 Wt.	0.7
"	0.2 Wt.	0.2
3-Metilindol	0.05 Wt.	
"	0.1 Wt.	3.0
"	0.2 Wt.	
2,5-Dimetilindol	0.05 Wt.	1.1
"	0.1 Wt.	1.2
"	0.2 Wt.	0.6
Carbazol	0.05 Wt.	
"	0.1 Wt.	3.1
"	0.2	
	Inhibido	3.5

9 Bis



I (Continuación)

de acero de bajo contenido de carbono, en solución  
a 7,8°C (inmersión, 4 horas).

Absorción de hidrógeno.

<u>% de inhibición</u> <u>I</u>	<u>Hidrógeno absorbido,</u> <u>cc/100 g.</u>	<u>% limitación absorción</u> <u>hidrógeno, L.</u>
74	0.5	45
91	0.6	87
87	1.1	76
81	1.6	64
80	1.3	71
95	0.4	91
14	(Sin ensayar) 4.3	4
69	2.3	48
66	2.5	44
82	1.7	63
11	(Sin ensayar) 4.4	2
0	4.5	0

10 Bis



de acero de bajo contenido de carbono, en solución  
a 1,8°C (inmersión, 4 horas),

Absorción de hidrógeno.

% de inhibición I	Hidrógeno absorbido, cc/100 g.	% limitación absorción hidrógeno, L.
89	1.6	77
88	0.9	87
91	1.4	79
20	(Sin ensayar) 6.8	0
36	6.7	1
41	5.8	15
53	5.6	18
89	1.0	85
86	1.4	79
92	1.6	77
80	2.4	65
80	2.4	65
86	1.6	76
79	2.5	64
97	0.7	90
97	0.9	87

T A B L A

Efectividad de inhibidores para el deca  
2N de ácido clorhídrico

Compuesto	Concentración usada %	Inhibición	
		Pérdida de peso mg/cm2.	
Pirrol	0.05 Vol.	0.8	
"	0.1 Vol.	0.9	
"	0.2 Vol.	0.7	
3-Pirrolina	0.05 Vol.	6.1	
"	0.1 Vol.	6.1	
"	0.2	6.1	
Pirrolidina	0.05 Vol.	4.9	
"	0.1 Vol.	4.5	
"	0.2 Vol.	3.6	
1-Metilpirrol	0.05 Vol.	0.9	
"	0.1 Vol.	1.1	
"	0.2 Vol.	0.6	
2,5-Dimetilpirrol	0.05 Vol.	1.5	
"	0.1 Vol.	1.5	
"	0.2 Vol.	1.1	
Indol	0.05 Wt.	1.6	
"	0.1 Wt.	0.2	
"	0.2 Wt.	0.2	

T A B L A

Efectividad de inhibidores para el decaimiento  
2N de ácido clorhídrico

Compuesto	Concentración usada %	Inhibición
		Pérdida de peso, mg/cm <sup>2</sup> .
Indolina	0.05 Vol.	3.0
"	0.1 Vol.	1.2
"	0.2 Vol.	1.0
2-Metilindol	0.05 Wt.	2.9
"	0.1 Wt.	4.2
"	0.2 Wt.	1.6
3-Metilindol	0.05 Wt.	
"	0.1 Wt.	7.0
"	0.2	
2,5-Dimetilindol	0.05 Wt.	
"	0.1 Wt.	6.7
"	0.2 Wt.	
Carbazol	0.05 Wt.	
"	0.1 Wt.	7.7
"	0.2 Wt.	
	Inhibido	7.6

14 Bis



1966

II (Continuación)

acero de bajo contenido de carbono, en solución  
82C (inmersión, 4 horas).

Absorción de hidrógeno.

% de Inhibición I	Hidrógeno absorbido, cc/100 g.	% limitación absorción hidrógeno, L.
61	4.4	36
84	1.3	81
87	1.4	80
61	4.8	30
45	4.2	38
78	1.6	76
8	(Sin ensayar)	
	6.6	3
	(Sin ensayar)	
12	6.4	6
	(Sin ensayar)	
-1	(Sin ensayar)	
	8.5	-25
	(Sin ensayar)	
0	6.8	0



Como puede verse, los inhibidores de decapado difieren en alto grado en su efectividad, ó sea, en los valores I y L asociados con el inhibidor. Además, los datos indican la imposibilidad de predecir la efectividad del inhibidor, dado que, como puede verse, algunos compuestos de anillo pirrólico no son comercialmente útiles siéndolo otros.

5.

Si se desea la máxima protección contra el sobredacapado, para una aplicación dada, pueden preferirse inhibidores que presenten valores I de 80 ó superiores. Para muchas aplicaciones, sin embargo, el tiempo de permanencia del acero en el baño de decapado, es relativamente corto y pueden considerarse útiles inhibidores que presente valores I reducidos, por ejemplo I - 40. En la práctica comercial corriente, se utilizará una concentración de inhibidor del orden de 0,1 volúmen o peso por ciento, en solución ácida. Como se indica en las Tablas I y II muchos inhibidores pueden utilizarse al 0,05 % en volúmen ó peso. Generalmente conviene utilizar la menor cantidad de inhibidor que proporcione los resultados deseados.

10.

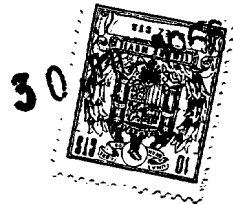
15.

20.

Es también sabido que muchos materiales eficaces para limitar la disolución del metal, son relativamente ineficaces para limitar la absorción de hidrógeno, así como existen muchas circunstancias en las que los valores elevados de I se acoplan con valores reducidos ó bajos de L. Los inhibidores con valores L mínimos de 40 a 50, son aceptables para muchas aplicaciones. Para aplicaciones en las que el hidrógeno absorbido durante el decapado no tiene oportunidad para el escape

25.

30.



antes del tratamiento posterior, la necesidad de un valor elevado de  $L$  es mayor que en los casos en que el período de tiempo después de la operación de decapado, es más prolongado. Así, cuando las tiras o flejes de acero se revisten electroquímicamente inmediatamente después del decapado y aclarado, el retraso temporal es ligero, y deben usarse inhibidores de decapado dotados de valores  $L$  relativamente elevados.

La cantidad de inhibidores usada, está relacionada con la concentración del ácido de decapado. Por ejemplo, si 0,1 volúmen ó peso % de concentración del inhibidor es para una solución ácida 2N, entonces 0,05 volúmen ó peso % de inhibidor ha de ser una concentración adecuada para una solución ácida 1N. Del mismo modo 0,2 en volúmen ó en peso % del inhibidor, ha de ser adecuado para una solución ácida 4N.

#### N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental; también se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Norteamérica, con fecha 2 de agosto de 1965, nº 476.708, acogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA EL DECAPADO DE SUPERFICIES FERROSAS"; caracterizándose



por lo siguiente:

5. 1.- Procedimiento para el decapado de superficies ferrosas, caracterizado porque comprende el poner en contacto dichas superficies con una composición que contenga un ácido de decapado del grupo constituido por ácido sulfúrico y ácido clorhídrico, y una pequeña cantidad de un compuesto de anillo pirrólico del grupo constituido por pirrol, pirrolidina, 1-metilpirrol, 2,5-dimetilpirrol, indol, indolina, y 2-metilindol, 2,5-dimetilindol y 3-pirrolina; y lavar dicho metal ferroso para separar la composición de decapado.

10. 2.- "Procedimiento para el decapado de superficies ferrosas"; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

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

Madrid, 30 JUL 1966

UNITED STATES STEEL CORPORATION,

J. GOMEZ ACEDO Y MODESTO

En p. Firmado: F. Hernández Ruiz