

345028

P-36.014

20.603 L-DB/BF

14 SEP. 1968

345028

Memoria descriptiva



para solicitar

PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de SOCIETE ANONYME METALLURGIQUE D'ESPERANCE-
LONGDOZ

entidad ~~xx de nacionalidad~~ belga

con domicilio en 60 rue d'Harscamp, Lieja, Bélgica

por: "UN PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE UNA CHAPA DE ACE
RO EXTRADULCE" (Clase Internacional C22c).

5.9.1968

- 1 -



El presente invento se refiere a una chapa de acero extradulce que ha sufrido una descarburación por recocido en una corriente de hidrógeno húmeda y destinada, especialmente, al esmaltado.

5 Productos de chapa destinados al esmaltado se fabrican desde hace mucho tiempo ya a partir de chapas de acero extradulce de estructura efervescente, en las cuales el contenido en carbono varía de 0,025% a 0,060%, el de manganeso de 0,20 a 0,40%, estando limitados ge-
10 neralmente los contenidos en fósforo, en azufre y otras impurezas, como es bien sabido, para todas las chapas que han de sufrir operaciones, en embutición severas.

 Sin embargo, el carbono es fuente de graves inconvenientes. Por una parte, en el momento de la fusión
15 del esmalte, no se puede evitar que el carbono reaccione con los óxidos que existen en el esmalte para dar origen a productos gaseosos tales como el CO y el CO₂ que provocan serios defectos de esmaltado en forma de burbujas y puntos negros. Estos defectos, ya desagradables
20 en el esmalte tradicional con capa de fondo, se hacen inaceptables en el esmaltado en una capa y principalmente en el esmaltado en blanco directo.

 Por otra parte, el carbono provoca una transformación alotrópica del hierro, conocida desde hace mu-
25 cho tiempo y que, en el momento del recalentamiento de la chapa, y para los contenidos de carbono de los aceros efervescentes, comienza a una temperatura que coincide con las temperaturas utilizadas en los hornos de esmaltado. Esta transformación alotrópica provoca deformacio-
30 nes permanentes de la chapa esmaltada y, más particular-



mente, el alabeo de las piezas esmaltadas.

Este defecto se suprime modificando la composición del acero con objeto de elevar la temperatura a la cual comienza la transformación austenítica.

5 Para hacer ésto, un medio consiste en reducir considerablemente el contenido en manganeso cuyo efecto austenitizante es conocido desde hace tiempo. Otro medio, todavía más eficaz y también conocido, es reducir el contenido en carbono. El diagrama F-C muestra, en
10 efecto, que la temperatura del comienzo de austenitización sube en cerca de 150°C cuando el contenido en carbono pasa de 0,025% a 0%.

15 Por las razones citadas, parece que existe interés en reducir lo más posible el contenido en carbono en las chapas de esmaltado, lo que puede ser hecho de dos maneras posibles en la práctica industrial.

20 En primer lugar, al acero líquido de que se fabrica la chapa, se pueden añadir elementos que, como el titanio, el niobio, el cromo, retiran el carbono de la solución ferrítica formando con él compuestos muy estables que impiden que el carbono reaccione por difusión con los óxidos del esmalte. En este caso, se emplean, de preferencia, chapas cuyo contenido en titanio es de tres a cinco veces más elevado que el contenido en carbono;
25 estas chapas permiten realizar esmaltados correctos en blanco directo.

30 Se pueden utilizar también chapas de muy bajo contenido en carbono. Desde hace mucho tiempo se conoce el interés que presenta el hierro electrolítico y el hierro denominado Armco. Este último, que incluye los con-



tenidos en carbono más bajos que sea posible conseguir por una sobreoxidación a fondo del baño de acero líquido, ha sido utilizado en una gran escala en las aplicaciones con vistas al esmaltado.

5 Por otro lado, se sabe que, por un recocido en el hidrógeno húmedo, es posible descarburar chapas de estructura efervescente, por lo demás idénticas a las chapas de esmaltado corriente. Es bien conocido, por lo menos después de las pruebas de LOW y GENSAMER (AIMNE
10 Technical Publication número 1644 - diciembre 1943), que se puede reducir por este procedimiento el contenido en carbono de una chapa de éstas hasta contenidos extremadamente bajos, por ejemplo de 0,002% - 0,003%, para los cuales el carbono no es ya susceptible de salir de su
15 solución en la ferrita para llegar a ser una fuente sensible de envejecimiento de la chapa.

Se ha propuesto ya especialmente fabricar chapas de esmaltado pobres en carbono por un recocido de la chapa en horno continuo, que incluye un tratamiento
20 por el hidrógeno húmedo. Sin embargo, tal procedimiento no es económicamente aplicable porque, si permite, efectivamente, conseguir los contenidos muy bajos en carbono obtenidos en laboratorio por LOW y GENSAMER, exige una velocidad de paso de la chapa en el horno continuo excesivamente lenta; LOW y GENSAMER han mostrado, en efecto,
25 que para los grosores de chapa generalmente utilizados, es necesario un tiempo de tratamiento de aproximadamente dos horas para conseguir una descarburación completa por el hidrógeno húmedo.

30 Mas recientemente ha aparecido el procedimiento

9.9.1967

- 4 -

345028



LEE WILSON de recocido de las chapas en bobinas con es-
piras no contiguas, denominadas bobinas expandidas u
"open coil"; según este procedimiento, y gracias a un
ventilador, se hace circular, durante el recocido, ga-
ses neutros o activos entre las espiras de la bobina ex-
5 pandida; en este caso, los gases están en contacto direc-
to en la totalidad de la superficie de chapa. Por este
procedimiento, es posible efectuar durante el recocido
todas las reacciones posibles entre el metal y los gases
10 utilizados y, por ejemplo, reacciones de desoxidación o
de oxidación, de carburación o de descaburación, de ni-
truración o de desnitruración, de cromización, etc...

Así, desde la aparición de este procedimiento
se ha puesto gran interés desde distintos lados, en fa-
bricar chapas de esmaltado por descaburación en open-
15 oil o bobina expandida de chapas de acero efervescente
de calidad corriente. De esta manera, se obtiene una cha-
pa de estructura efervescente que, aparte de un pequeño
contenido en carbono, posee un contenido en manganeso
20 idéntico al de las chapas corrientes y contenidos en im-
purezas generalmente cualesquiera, que están sometidos
a las mismas limitaciones que en las chapas corrientes,
principalmente por motivos de aptitud para la formación.

El invento concierne exclusivamente a chapas
25 de esmaltado fabricadas según este procedimiento, y tra-
ta de mejorar el comportamiento de estas chapas en las
líneas de esmaltado, más particularmente durante el es-
maltado en directo, es decir, sin capa de fondo.

Sin embargo, no basta reducir el contenido en
30 carbono hasta el valor más bajo para conseguir una chapa



que ofrezca completa satisfacción durante el esmaltado. Estando destinadas principalmente las chapas de muy bajo contenido en carbono al esmaltado sin capa de fondo, importa que la velocidad de decapado sea mantenida dentro de límites muy estrechos, porque es preciso que, para el tiempo de mantenimiento de las chapas en la solución ácida de decapado previsto en las líneas de esmaltado, la pérdida de hierro esté comprendida entre dos límites. En efecto, se sabe que para una chapa de composición determinada, la adherencia del esmalte se pierde si la pérdida en peso durante el decapado es inferior a un mínimo dado, mientras que aparecen defectos de superficie cuando la pérdida en peso rebasa de un máximo determinado. Además, las pérdidas en peso de las chapas para el esmaltado directo deben ser superiores a las pérdidas en peso realizadas en el esmaltado tradicional, y deben ser obtenidas, pues, gracias a una velocidad de decapado superior, si se quiere asegurar la productividad de las líneas industriales.

En la práctica industrial del esmaltado tradicional, es decir, con capa de fondo, se retira por decapado de 2 a 6 gr. de hierro por m^2 de superficie tratada, y que en líneas automáticas de esmaltado, se prevé para esta operación un tiempo de mantenimiento en el baño ácido de aproximadamente cinco minutos.

En el esmaltado directo sin capa de fondo, las pérdidas de peso a realizar por decapado son, para las mejores chapas, superiores a 20 gr. por m^2 , y los fabricantes desean que los tiempos de decapado permanezcan tan breves como sea posible y, de cualquier modo,



inferiores a dos veces cinco minutos.

Se ha buscado ya un remedio a estas dificultades modificando el procedimiento de decapado, y, más particularmente, añadiendo a los líquidos ácidos sales férricas que aceleran considerablemente la velocidad de decapado, es decir, la pérdida en peso por minuto de mantenimiento en la solución de decapado. Pero esto origina una sucesión de operaciones complejas que aumentan sensiblemente el precio de las líneas de esmaltado.

Es, pues, preferible, buscar un medio que permita utilizar las soluciones de decapado tradicionalmente empleadas en el esmaltado y, más particularmente, las que hacen uso, o bien de una solución de ácido sulfúrico que contiene 18% de H_2SO_4 en peso, y que se encuentran a una temperatura de 70-80°C, o bien de una solución de ácido fosfórico que contiene 30% de H_3PO_4 en peso y que se encuentran a una temperatura de 70°C.

El objeto del invento concierne a una chapa de muy bajo contenido en carbono, y obtenida a partir de un acero efervescente por una descarburación con hidrógeno húmedo, asociada a una desnitruración, por lo menos parcial, y cuya velocidad de decapado es acelerada actuando sobre la composición química, de manera que dicha chapa puede ser utilizada en las líneas de esmaltado automáticas con los baños ácidos tradicionales, y dar lugar, para tiempos de decapado constantes, compatibles con una buena productividad, a pérdidas en peso por m^2 mantenidas entre los límites de 20 gr. a 38 gr.

Las indicaciones que se encuentran en la bi-



bliografía que concierne a la influencia de los elementos constitutivos del acero sobre la velocidad de decapado, son muy imperfectas y, en cualquier caso, hasta ahora, no se encuentra en parte alguna una ley cualquiera que relacione la velocidad de decapado, con la composición química de una chapa efervescente descarburada, es decir, que tenga el contenido habitual en oxígeno y un pequeño contenido en carbono.

La finalidad del invento es determinar tal ley como resultado de las investigaciones experimentales que han recaído sobre un gran número de chapas de composiciones variadas. Después de análisis, las chapas sometidas a las pruebas han sufrido un decapado en condiciones determinadas mantenidas cuidadosamente constantes, y se ha medido la pérdida de peso. El decapado se ha efectuado durante un período de 8 minutos, en una solución acuosa que contiene 354 gr de H_3PO_4 por litro, y menos de 0,2 gr de hierro ferroso por litro, y mantenida a la temperatura de 70°C. Se han establecido luego las correlaciones múltiples que existen entre la pérdida en peso y los diferentes contenidos en elementos distintos del hierro.

Los resultados han mostrado que es posible clasificar los elementos presentes en el acero en dos categorías.

La primera categoría comprende el cobre, el arsénico, el fósforo y el manganeso cuya influencia se ha revelado con mucho preponderante sobre la velocidad de decapado.

La segunda categoría comprende el níquel, el azufre, el cromo y el estaño, cuya influencia sobre la



velocidad de decapado es menor, en tanto que sus contenidos obedecen a una relación dada.

Según el invento, la suma de los contenidos de estos últimos elementos expresada en milésimas de porcentaje, ha de ser inferior a 100 milésimas de porcentaje, es decir, que los contenidos deben satisfacer la desigualdad siguiente:

$$(C_{Ni} + C_S + C_{Cr} + C_{Sn}) < 100 \quad (1)$$

desigualdad en la cual los términos C_{Ni} , C_S , C_{Cr} y C_{Sn} representan, respectivamente, los contenidos expresados en milésimas por ciento en níquel, en azufre, en cromo y estaño.

Si esta desigualdad (1) es respetada, la pérdida en peso medida está relacionada según una excelente correlación con los contenidos de los elementos de la primera categoría por la fórmula:

$$P \text{ gr/m}^2 = 74,38 - 1,028 C_{Cu} + 0,0689 C_{Mn} + 0,658 C_P - 0,929 C_{As}$$
fórmula en la cual P es la pérdida en peso expresada en gramos por m^2 y en las condiciones de la prueba, mientras que los términos C_{Cu} , C_{Mn} , C_P y C_{As} representan los contenidos en cobre, en manganeso, en fósforo y en arsénico expresados en milésimas de porcentaje.

La figura aneja, que es un diagrama en coordenadas rectangulares, ilustra la correlación entre las pérdidas en peso reales medidas por pesaje, y las pérdidas en peso calculadas por la fórmula anterior para un gran número de muestras de composiciones muy variadas; se ve la excelencia de la correlación. Las pruebas han sido efectuadas sobre aceros cuyo contenido en carbono



es inferior o igual a 0,003% y la de nitrógeno menor o igual a 0,0012%, y que han sido obtenidas por una decarburación combinada con una desnitruración en el hidrógeno húmedo que contiene menos de 10% de nitrógeno.

5 En el diagrama de esta figura, se ha llevado a las ordenadas las pérdidas de hierro en mgr. por m² de superficie, en las condiciones de decapado citadas más arriba, a las abscisas los pesos calculados por la fórmula precedente.

10 Se ve que los puntos representativos de cada chapa probada se agrupan alrededor de la recta a 45° sin que exista aparición de diferencias sistemáticas.

Las rectas horizontales a y b representan, respectivamente, los límites inferiores y superiores de las 15 pérdidas en peso que en las condiciones de las pruebas han de imponerse a las chapas para esmaltados sin capa de fondo.

Si se quieren obtener chapas que aseguran en condiciones clásicas de decapado una pérdida de peso 20 mantenida entre 20 y 38 gr/m² para 4 minutos de decapado, o sea entre 40-75 gr/m² para 8 minutos, valores que convienen muy bien a la vez a la calidad del esmaltado directo y a la productividad de las líneas automáticas actuales, es necesario, según el invento, que las desi- 25 gualdades siguientes sean respetadas.

$$75 \searrow 74,38 - 1,028 C_{Cu} + 0,0689 C_{Mn} + 0,658 C_P - 0,929 C_{As} \searrow 40$$

es decir:

$$34,38 \searrow 1,028 C_{Cu} + 0,929 C_{As} - 0,0689 C_{Mn} - 0,658 C_P \searrow 0,62 (2)$$

además, las impurezas tomadas individualmente deben sa- 30 tisfacer las limitaciones generalmente impuestas para



satisfacer las exigencias de efervescencia, de laminabilidad en caliente y de formabilidad en frío.

Si entran en el ámbito del invento aceros de diversas composiciones, se pueden citar a título no limitativo el acero que tiene la composición siguiente:

C = 0,002%	As = 0,025
N = 0,0010	Cr = 0,013
P = 0,018	Sn = 0,010
Mn = 0,280	S = 0,017
Cu = 0,030	Mi = 0,030

La aplicación de las desigualdades (1) y (2) a este acero, da las relaciones siguientes:

$$a) 30 + 17 + 13 + 10 = 70 < 100$$

$$b) 1,028 \times 30 + 0,929 \times 25 - 0,0689 \times 280 - 0,658 \times 18 = 22,929$$

$$34,38 \triangleright 22,9 \triangleright 0,62$$

Se ve así que este acero es conveniente para el esmaltado:

Las prescripciones según el invento han servido durante largos meses al inventor para fabricar cantidades industriales de chapas de esmaltado, y han conducido siempre a buenos resultados en esmaltado tradicional, así como en esmaltado en blanco directo sin capa de fondo.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Bélgica, con fecha 14 de septiembre de 1966, bajo el nº 41.071, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

345028



N O T A

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

5 1.- Un procedimiento de fabricación de una chapa de acero extradulce destinada especialmente al esmal-
tado en una capa, en el cuál se somete una chapa de ace-
ro efervescente en forma de bobina de espiras abiertas
a un tratamiento con hidrógeno húmedo para provocar una
10 descarburación hasta que el contenido en carbono sea in-
ferior a 0,003% y una desnitruración para que el conteni-
do en nitrógeno sea inferior a 0,0012% y después, con el
fin de acelerar la velocidad de decapado de dicha chapa,
se actúa sobre su composición química para que los conte-
15 nidos en cobre, arsénico, manganeso y fósforo satisfagan
las desigualdades

$34,38 \sqrt{1,028 C_{Cu} + 0,929 C_{As} - 0,0689 C_{Mn} - 0,658 C_p} > 0,68$
20 mientras que los contenidos en níquel, azufre, cromo y
estaño son en total inferiores a 100 milésimas de porcen-
taje, estando expresados todos los contenidos C_{Cu} , C_{As} ,
 C_{Mn} , C_p , así como los contenidos en níquel, azúfre, cromo
y estaño, en milésimas de porcentaje, estando constituí-
do el resto por hierro.

25 2.- Un procedimiento de fabricación de una cha-
pa de acero extradulce.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-

5.9.1968

- 12 -

345028



tecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

La presente Memoria consta de 13 hojas escritas a máquina por una sola cara,

14 SEP. 1966

Madrid,

P.A.

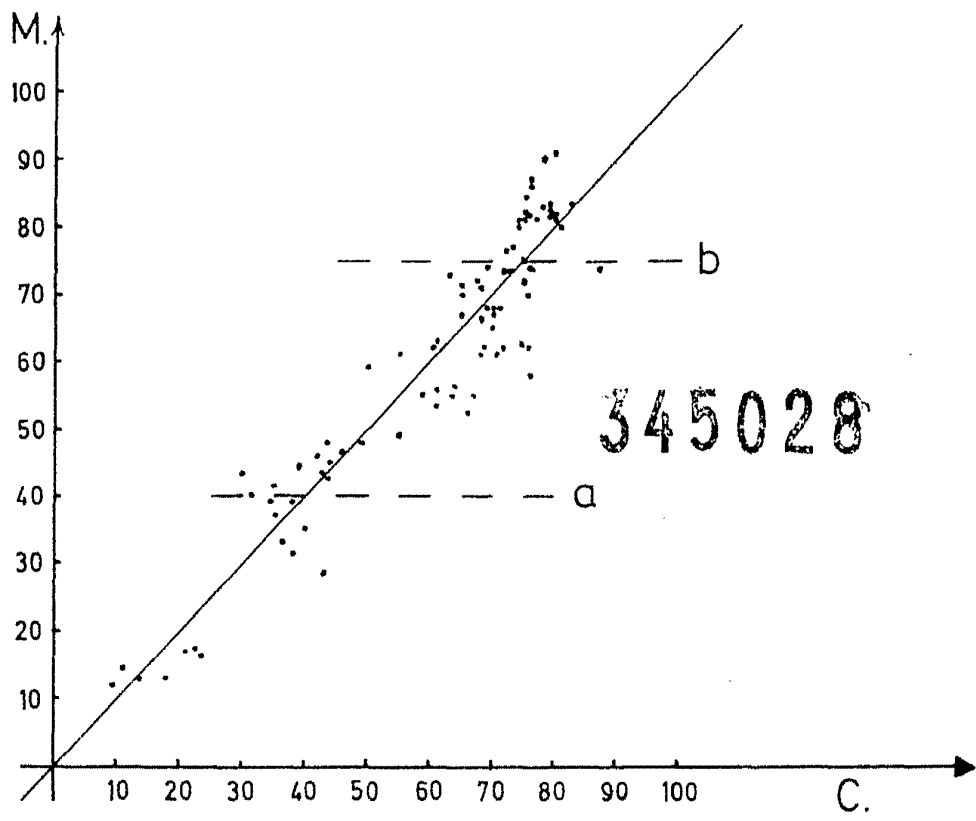
Alfonso de Caceres
Ingeniero

RM

345028

5.9.1968

- 13 -



Arise