

358488

PATENTE DE INVENCION

Case No. A. 55384



Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION CONTINUA DE MATERIAL A BASE DE ACERO LAMINADO EN FORMA PLANA Y RESISTENTE A LA CORROSION"

Solicitante:

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

Esta invención se relaciona con electrolitos perfeccionados que contienen cromo y con el uso de los mismos para la producción de materiales de acero de bajo costo, libres de estaño y laminados en forma plana, dotados de acentuada resistencia a la

5.



2 ENE. '69

5. corrosión y adherencia a revestimientos protectores ulteriormente aplicados, y particularmente para la producción de material de delgado calibre para latas dotado de una delgada, pero efectiva, capa electrodepositada de cromo metálico y de una película adherente y superpuesta de óxido que contiene cromo.

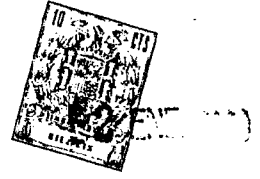
10. El acero laminado en forma plana se ha producido durante mucho tiempo con una capa superpuesta de estaño, aplicada por inmersión en caliente o, más recientemente, por electrodeposición. La capa de estaño sirve de revestimiento protector resistente a la corrosión, de particular valor cuando el acero así revestido se usa en la fabricación de latas para alimentos y bebidas y otros recipientes que requieren una superficie resistente a la corrosión. La capa de estaño facilita también la soldadura de la costura lateral ordinariamente empleada en la fabricación de tales artículos.

15. Más recientemente, tales recipientes han sido producidos mediante soldadura o por unión adhesiva de la costura lateral, permitiendo así la eliminación de la capa de estaño requerida para una efectiva soldadura. La eliminación de esta costosa capa de estaño representa naturalmente una considerable ventaja económica.

20. El material de acero laminado en forma plana y desprovisto de estaño, cuando se utiliza para la producción de latas, ha de dotarse de un revestimiento protector, tal como esmalte, laca y similares, para evitar una nociva reacción química entre

25.

30.



el contenido corrosivo de la lata y ésta última. Tales revestimientos protectores son muy frecuentemente de una variedad de composiciones, de naturaleza y misión específicas en relación con la pretendida aplicación del recipiente revestido, aplicándose preferiblemente al material metálico plano para el recipiente por el fabricante de éstos, en lugar de hacerlo el producto del acero.

5. Como el acero sin revestir y laminado en forma plana es susceptible de oxidarse durante períodos prolongados de envío y almacenamiento, y como el enmohecimiento desmerece del deseado aspecto limpio y brillante del acero y afecta también nocivamente a la adherencia de los revestimientos protectores subsiguientemente aplicados, es esencial impedir la formación de tal moho y entregar el acero al fabricante de los recipientes en condiciones adecuadas para la aplicación y retención de los necesarios revestimientos protectores incluso después de considerables períodos de almacenamiento bajo condiciones húmedas. Además, como estos últimos revestimientos son generalmente transparentes, todo tratamiento que el productor del acero realice sobre éste habrá de ser tal que no afecte al deseado aspecto metálico brillante del artículo fabricado y acabado.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

- Además, es necesario que el material metálico proporcionado al fabricante de latas sea de tal naturaleza que resista la deslaminación del revestimiento de esmalte o laca subsiguientemente aplicado durante la fabricación y asimismo que el ma
- 30.



terial resista el socavamiento de tal revestimiento protector superpuesto por la acción corrosiva del contenido de la lata en los puntos defectuosos del recubrimiento de esmalte o laca, o las grietas, cor
5. tes u otros defectos causados durante la fabricación del recipiente.

Asímismo, en el caso de recipientes provistos de una costura lateral superpuesta adhesivamente unida, el fabricante de recipientes precisa
10. que tal unión tenga una resistencia mínima a la separación de 0,4465 kg por mm. de anchura de costura para un material de acero de 24,75 a 27 kg de peso básico (aproximadamente de 0,1524 a 0,1778 mm. de espesor).

15. Ordinariamente, el acero laminado en forma plana, aceitado, limpiado y sin tratar (chapa ne gra) no satisface todos los citados requisitos.

Más recientemente, se ha dispuesto de aceros sin estaño para la fabricación de recipientes y
20. que presentan sobre la superficie de acero laminada en forma plana una delgada capa de cromo metálico electrolíticamente depositado (por ejemplo, patente estadounidense nº 3.113.845, de Uchida y colaboradores), una película de óxidos que contienen cromo
25. (por ejemplo, patente estadounidense nº 2.998.361, de Kitamura) o ambas cosas (por ejemplo, patente estadounidense nº 3.296.100, de Yonezaki y colaboradores).

30. Sin embargo, los procedimientos de electrodeposición son inherentemente costosos y para su



satisfactorio uso en la producción de material para la fabricación de recipientes es necesario que tales tratamientos electrolíticos incrementen sólo in significantemente el costo de producción de la chapa negra sin tratar.

5.

Específicamente, tales procedimientos electrolíticos, para que sean de utilidad y valor comercial máximos, han de cumplir los siguientes criterios económicos:

10.

1. El costo de los productos químicos del baño electrolítico ha de ser bajo.

15.

2. La concentración de los productos químicos citados ha de ser baja para evitar pérdidas económicas debidas a elevadas pérdidas por arrastre a las altas velocidades lineales requeridas, por ejemplo de 150 a 450 metros por minuto o superiores.

20.

3. El tiempo de tratamiento en el baño ha de ser bajo a fin de reducir a un número económicamente factible los tanques de tratamiento requeridos.

25.

4. Las necesidades de energía han de ser bajas.

5. La composición del baño ha de ser de preparación, control y mantenimiento no complicados.

6. El procedimiento ha de ser suficientemente flexible en su aplicación, de manera que puedan efectuarse sólo cambios menores en las condiciones del proceso para producir una amplia gama de materiales de características óptimas para muchas aplicaciones finales; y

30.

7. El proceso global ha de ser suscepti-



ble de un fácil y preciso control para asegurar una óptima calidad del producto sin excesivos ensayos de calidad posteriores a la producción y previos a la fabricación.

5. El arte anterior, tal como aquél al que se ha hecho referencia antes, no ofrece procedimientos que presenten todos los atributos deseables antes expuestos y que al mismo tiempo proporcionen productos dotados de todas las deseables características, en cuanto a sus propiedades, antes enunciadas. Por ejemplo, aunque la patente estadounidense nº 3.296.100 enseña la producción de artículos que comprenden una base de acero, tal como para latas laminado en forma plana, dotado de una delgada capa intermedia de cromo metálico y de una película superpuesta de óxido de cromo, mediante un procedimiento que utiliza una baja concentración (10-50 g/l) de ácido crómico más un catalizador de radicales de ácido sulfúrico, se expone al mismo tiempo
10. la necesidad de un pretratamiento del baño por electrolisis para dotar a la solución del mismo de cierta proporción de iones cromo trivalentes. La patente estadounidense nº 3.113.845 enseña la producción de una delgada capa de cromo metálico sobre el
15. acero, tal como el material para latas, por medio de un baño electrolítico en el que el contenido en ácido crómico, como es habitual en muchos baños de electrodeposición de cromo del arte anterior, es relativamente elevado, de 100 a 250 g/l. La patente
20. estadounidense nº 3.113.845 enseña la producción de una delgada capa de cromo metálico sobre el
25. acero, tal como el material para latas, por medio de un baño electrolítico en el que el contenido en ácido crómico, como es habitual en muchos baños de electrodeposición de cromo del arte anterior, es relativamente elevado, de 100 a 250 g/l. La patente
30. estadounidense nº 2.998.361 enseña la producción de



películas de óxido de cromo hidratado solamente, siendo favorecida la formación de tales películas por el uso de ácidos sulfónicos y sulfonatos aromáticos, en un baño electroquímico que contiene ácido crómico.

5.

El depósito de cromo, en delgadas capas sobre material de acero para latas, se ha efectuado también con baños electroquímicos que contienen, como catalizador o promotor de depósito de cromo metálico, ácido fosfórico, ácido bórico y ácido oxálico (patente estadounidense nº 3.032.487). La necesidad de hervir el baño que contiene ácido oxálico hasta completarse la oxidación de este último compuesto, constituye otra muestra de un procedimiento costoso y dilatado que desmerece del valor comercial de los procedimientos del arte anterior.

10.

15.

También se han usado en el arte anterior costosos compuestos, difíciles de manipular, que contienen flúor, como ácido fluorhídrico, ácido fluor-silícico y similares, conjuntamente con habituales catalizadores depositadores de cromo metálico, tales como ácido sulfúrico y sulfatos, para promover la producción de chapa de cromo brillante.

20.

La presente invención se relaciona con un método de producción continua de material a base de acero laminado en forma plana y resistente a la corrosión, caracterizado por el paso continuo de un material a base de acero laminado en forma plana a través de un baño de tratamiento electroquímico, que comprende una solución acuosa de 5 a 80 g/l aproxima

25.

30.



2 ENE 1953

damente de trióxido de cromo y de 0,25 a 5 g/l aproximadamente de un material promotor seleccionado entre cloruro cobaltoso o ácido sulfámico, al tiempo que se aplica una corriente eléctrica al material, como cátodo.

5. La presente invención se relaciona también con un baño de tratamiento electroquímico caracterizado por una solución acuosa que contiene de 5 a 80 g/l aproximadamente de trióxido de cromo y de 0,25 a 5,0 g/l aproximadamente de un promotor seleccionado entre el grupo consistente en cloruro cobaltoso y ácido sulfámico.

15. Una versión preferida de la invención comprende un baño acuoso de plaqueado de cromo que contiene de 15 a 25 gramos por litro (g/l) aproximadamente de trióxido de cromo (CrO_3) y de 0,25 a 1,0 g/l aproximadamente de cloruro cobaltoso ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), ó de 0,25 a 2,0 g/l aproximadamente de ácido sulfámico ($\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$).

20. Manteniendo tal baño a una temperatura de 21,1 a 87,8°C aproximadamente y pasando continuamente a través de él una tira de acero al carbono limpiada, como cátodo, durante un tiempo de 0,25 a 10 segundos aproximadamente, a una densidad de corriente catódica de 2,675 a 32,1 amperios por dm^2 aproximadamente, con aplicación al cátodo de 5,55 a 111,11 culombios por dm^2 aproximadamente de energía eléctrica, se obtiene una tira de acero tratada que posee sobre su superficie un revestimiento protector de

25. doble capa que comprende una de cromo metálico adhe

30.



rente a la superficie de acero y, superpuesta a la capa de cromo, una película de óxido hidratado que contiene cromo, El peso de la capa de cromo varía entre 0,01 y 0,02 mg aproximadamente de cromo metálico por dm^2 de superficie del artículo y la capa de óxido de cromo hidratado contiene de 0,01 a 3,33 mg aproximadamente de valores de cromo por dm^2 de superficie del artículo.

La presente invención proporciona un baño electroquímico acuoso y un procedimiento mediante cuyo uso en una operación sencilla, conveniente y controlable, de bajo costo, se obtiene un producto de acero laminado en forma plana y superficial tratado, adecuado para la fabricación de latas y sobre el que se hallan depositadas una capa de cromo metálico y una película superpuesta de óxido que contiene cromo.

El baño contiene trióxido de cromo (ácido crómico), CrO_3 , como constituyente fácilmente obtenible a bajo costo y que contiene cromo, en una concentración relativamente baja, concretamente de 5 a 80 g/l aproximadamente en sus límites más amplios, y preferiblemente de unos 15 a 25 g/l.

El baño de revestimiento electroquímico de la invención comprende también, como el otro único constituyente esencial, como combinado catalizador de depósito de cromo metálico y promotor de la rápida formación de una película uniforme de óxido que contiene cromo, un material seleccionado del grupo consistente en cloruro cobaltoso, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, y áci



do sulfámico, H_2NSO_3H . No se requiere ningún protra_{ta}miento de tales baños.

- Se ha observado que cuando se incorpora en el baño de tratamiento electroquímico de la inven_{ci}ón cloruro cobaltoso o ácido sulfámico, en una pro_{po}rción de 0,25 a 5,0 g/l aproximadamente, y prefe_{ri}blemente de 0,25 a 1,0 g/l de cloruro cobaltoso o de 0,25 a 2,0 g/l de ácido sulfámico, aproximadamen_{te}, tales materiales, a lo largo de la realización
5. del procedimiento de la invención, tal como más ad_{de}lante se describe, causan una vigorosa formación de un revestimiento de doble capa, de cromo y óxido de cromo hidratado, sobre la superficie de la tira de
10. acero objeto de tratamiento. Entre los técnicos en el arte del tratamiento de superficies metálicas,
15. es bién sabido que el acero de diferentes bobinas, tales como de acero laminado en forma plana con gro_{so}res apropiados para la producción de latas, por ejemplo de 0,1270 a 0,254 mm. de grosor, aún cuando
20. hayan sido ostensiblemente producidos de la misma manera y mediante el mismo equipo, presenta con fre_{cu}encia unas características superficiales completa_{me}nte diferentes, de manera que un determinado tra_{ta}miento superficial aplicado a tales bobinas produ_{ci}rá unos resultados marcadamente diferentes. Eviden_{te}mente, para que cualquier tratamiento superficial,
25. tal como un tratamiento electrolítico, produzca una alterada superficie en el acero, de las deseadas pro_{pi}edades uniformes, ha de ser capaz de una rápida y
30. precisa respuesta a tales variaciones de entradas o



2 11 1929

- incorporaciones. La acción de los baños electroquímicos de esta invención es de unos efectos tan suficientemente rápidos y de unos resultados tan suficientemente constantes, obtenidos bajo un determinado conjunto de condiciones de operación, por ejemplo la densidad de corriente, y tales condiciones son tan fácil y rápidamente cambiadas en respuesta a un cambio en la reactividad superficial del acero objeto de tratamiento, que la invención puede practicarse bajo una amplia gama de condiciones para producir una variedad de materiales de muy útil amplitud, cada uno de los cuales es de unas propiedades predeciblemente consistentes. Realmente, las condiciones de operación del procedimiento de la invención son suficientemente flexibles para que ésta pueda practicarse con las instalaciones existentes de electrodeposición continuo de tiras de acero, con solo cambios menores o ningún cambio.

- De acuerdo con el procedimiento de la invención, se somete una tira de acero, por ejemplo de chapa negra de acero al carbono corriente, a las habituales operaciones de limpieza previa al plaquado, por ejemplo tratamiento alcalino electrolítico, enjuagado, tratamiento ácido catódico y enjuagado, introduciéndose luego la tira, como cátodo, y de manera continua, entre ánodos insolubles, por ejemplo de plomo, en el baño electroquímico de la invención. El pretratamiento ácido puede omitirse.

- El tiempo total de tratamiento en este último baño está comprendido entre 0,25 y 10 segundos



aproximadamente, aunque son preferibles unos tiempos de permanencia de 3 segundos y menos por razones económicas, siendo suficientes para la aplicación de muchos revestimientos para la fabricación de latas.

5. La densidad de corriente aplicada a la tira catódica en el baño de tratamiento puede oscilar entre 2,67 y 32,10 amperios por dm^2 , puesto que, por debajo de los 2,67 amperios por dm^2 , se experimenta una insuficiente cobertura de revestimiento, no con

10. siguiéndose las mejores eficiencias en el plaqueado de cromo, unas brillantes superficies de cromo metálico y una óptima producción de óxido, a densidades de corriente superiores a 32,10 amperios por dm^2 aproximadamente.

15. El tiempo de residencia de la tira en el baño y la magnitud de la densidad de corriente aplicada se seleccionan dentro de los valores anteriormente indicados para cada uno de ellos, de tal manera que la entrada total de culombios en la tira situada en el baño sea de 5,55 a 111,11 culombios por dm^2 aproximadamente.

20. La temperatura del baño se mantiene preferiblemente entre 21,1 y 87,8°C aproximadamente, a fin de mantener la mejor eficiencia de revestimiento de la tira y un aspecto metálico brillante de la capa de plomo.

25. Como parte del pretratamiento de limpieza, el acero a tratar electroquímicamente en el citado baño puede recibir beneficiosamente un tratamiento de baño anódico antes de la entrada del artículo de

30.



- acero en el baño de revestimiento. Se ha observado que la adherencia de la película de óxido de cromo subsiguientemente producida es grandemente mejorada mediante tal tratamiento, inhibiéndose así la separación o interrupción de tal película de óxido a lo largo de las operaciones posteriores al plaqueado, o por efecto de los rodillos, etc. Tal pretratamiento anódico se realiza muy convenientemente sumergiendo la tira de acero, como ánodo, en una primera zona de paso que contiene el mismo electrolito usado para el siguiente tratamiento de plaqueado. Tal operación evita la contaminación del electrolito del baño de plaqueado y elimina la necesidad de disponer un tanque de pretratamiento separado. Sin embargo, si se desea, podrían usarse tales otros tanques y otros electrolitos, La densidad de corriente anódica aplicada no afecta a la cantidad de cromo metálico u óxido de cromo hidratado depositada en la zona del baño de revestimiento electroquímico y la magnitud y duración de tal aplicación de densidad de corriente anódica sólo necesita ser suficiente para efectuar el citado acentuamiento de la adherencia en la película de óxido.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- También pueden usarse, si se desea, varias operaciones de tratamiento posteriores al revestimiento, para comunicar unas adicionales o acentuadas características al producto, tales como mayor resistencia al enmohecimiento, por ejemplo cuando se usan muchas soluciones diluídas de trióxido de cromo en el baño de revestimiento electroquímico.
- 25.
- 30.



- Cuando se efectúa de acuerdo con las citadas condiciones, el procedimiento de la invención produce una tira de acero tratada que satisface todos los requisitos anteriormente descritos, para
5. uso en la fabricación y utilización de latas para alimentos y bebidas, etc. El revestimiento de doble capa aplicado en el baño de revestimiento electroquímico consta de una capa de cromo metálico depositada sobre la superficie de la chapa negra y una película o capa de óxidos de cromo hidratados superpuesta a la capa de cromo metálico. Como este revestimiento de doble capa se forma en una sola zona de tratamiento electroquímico, se supone que ambas capas se forman simultánea y continuamente, reduciéndose parte de los valores de cromo del baño a cromo metálico y reduciéndose incompletamente una porción, con formación de los óxidos de cromo hidratados superpuestos, aunque la invención no se limita a esta explicación propuesta.
- 10.
- 15.
20. La capa de cromo metálico así producida tiene un peso que varía entre 0,01 y 0,22 mg aproximadamente de cromo por dm^2 de superficie del artículo y la película superpuesta de óxido de cromo hidratado tiene un peso que varía entre 0,01 y 3,33 mg aproximadamente de valores de cromo (Cr^{+++}) por dm^2 de superficie del artículo. Los revestimiento preferidos consisten en aquéllos en los que la capa de cromo metálico es de 0,022 a 0,166 mg aproximadamente de cromo por dm^2 y la capa de óxido de cromo hidratado contiene de 0,22 a 1,66 mg aproximadamente
- 25.
- 30.



-2 ENE. 1954

de valores de cromo por dm^2 .

- Los revestimientos más útiles son aquéllos en los que la película de óxido de cromo hidratado es tan delgada, generalmente inferior a 1,66 mg de cromo aproximadamente por dm^2 , que la película produce un color de interferencia sobre la superficie del artículo tratado, comunicando a éste un aspecto muy agradable y bello. Variando el espesor de la película de óxido, puede producirse una amplia gama de colores. El cambio de color es muy pronunciado y sensible al espesor de la película de óxido, causando un cambio de espesor de la película óxida de solo 0,22 mg aproximadamente de Cr^{+++} por dm^2 , un cambio de color entre violeta intenso y azul claro. Así, puede comunicarse el mismo aspecto a cada bobina de acero tratada, independientemente de su original reactividad superficial, simplemente ajustando el nivel de tratamiento en culombios aplicado a cada bobina, hasta que se obtenga la deseada intensidad de color, correspondiente a un determinado espesor de la película de óxido de cromo. El deseado color puede producirse detectando cambios cromáticos en la tira tratada visualmente o mediante instrumentación óptica adecuada; pudiéndose variar entonces la entrada de culombios a la tira en el baño de revestimiento electroquímico manualmente o por medio automático, de acuerdo con los cambios de color detectados. Estos colores, que son colores de interferencia, desaparecen después de la aplicación del revestimiento de laca final por el fabricante de las latas y no
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



alteran el aspecto metálico de la capa de cromo metálico, vista a través de un revestimiento de laca transparente.

5. Los siguientes ejemplos específicos son ilustrativos de los nuevos baños de revestimiento electroquímico y de la práctica del procedimiento de la invención.

EJEMPLO 1

10. Un acero al carbono corriente comercialmente producido, reducido en frío y doble, de un peso básico de 27 kg (un espesor de 0,17016 mm), recibió un tratamiento de preelectrodeposición común para la chapa negra de calidad de electrodeposición con estaño (a excepción del decapado con ácido), es decir se limpió electrolíticamente en solución alcalina y se enjuagó con agua. Luego recibió un baño anódico, a una densidad de corriente de 18,8 amperios por dm^2 durante 0,67 segundos (12,6 culombios por dm^2) en un tanque de tratamiento electroquímico (que contenía el mismo baño electrolítico indicado a continuación). La tira limpiada fué tratada luego en un baño de revestimiento electroquímico acuoso, como sigue:

<u>Elemento del proceso</u>	<u>Especificación del elemento</u>
Trióxido de cromo, CrO_3	60 g/l
Cloruro cobaltoso, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$	0,5 g/l
Densidad de corriente catódica	18,8 amperios por dm^2



<u>Elemento del proceso</u>	<u>Especificación del elemento</u>
Tiempo de tratamiento catódico	2,0 segundos
Temperatura de la solución	48,9°C
Velocidad lineal	45 m/minuto
Culombios por dm ² (paso catódico)	37,7

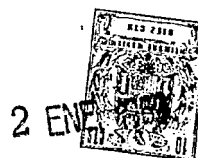
EJEMPLO 2

10. Una tira de acero similar a la del ejemplo 1 recibió el mismo pretratamiento, con la excepción de que el baño anódico se efectuó a una densidad de corriente de 9,6 amperios/dm² (6,4 culombios/dm²) y luego se trató catódicamente en un baño acuoso, como sigue:

<u>Elemento del proceso</u>	<u>Especificación del elemento</u>
Trióxido de cromo	20 g/l
Acido sulfámico	1,0 g/l
Densidad de corriente catódica	11,1 amperios/dm ²
Tiempo de tratamiento catódico	2,0 segundos
Temperatura de la solución	60°C
Velocidad lineal	45 m/minuto
Culombios por dm ² (paso catódico)	22,2

25. EJEMPLO 3

30. Una tira de acero similar a la de los ejemplos 1 y 2 recibió el mismo pretratamiento, con la excepción de que el baño anódico se efectuó durante 1,0 segundos a una densidad de corriente de 9,5 Amperios/dm² (9,5 culombios por dm²) y luego se



trató catódicamente en un baño acuoso, como sigue:

<u>Elemento del proceso</u>	<u>Especificación del elemento</u>
Trióxido de cromo	5,0 g/l
Cloruro cobaltoso	0,25 g/l
Densidad de corriente catódica	14,1 Amperios/ /dm ²
Tiempo de tratamiento catódico	3,0 segundos
Temperatura de la solución	48,9°C
Velocidad lineal	30 m/minuto
Culombios por dm ² (paso catódico)	43,3

15. En este ejemplo 3, después del tratamiento de revestimiento electroquímico, la tira revestida fué enjuagada, "alisada" y luego pasada a un baño de tratamiento químico acuoso que contenía 10 g/l de trióxido de cromo, siendo luego "alisada" de nuevo la tira y secada con aire caliente.

20. Los productos obtenidos mediante el uso de los baños y procedimientos de revestimiento electroquímico ejemplificativos antes mencionados, incluyendo pesos de las capas de cromo metálico y óxido de cromo hidratado producidas, junto con el rendimiento de estos productos al ensayarse respecto a los requisistos de propiedades para fabricación de acuerdo con ciertos procedimiento de ensayo (como más adelante se describen), se indican en la siguiente tabla I.

Ejemplo No	Cromo, mg/dm ²		Cr ⁺⁺⁺ en la capa de óxido		Resistencia a la separación, kg/mm. de anchura de costura	Ensayo de adherencia del esmalte, 1 hora (1)	Ensayo con ácido cítrico anchura lineal, mm.		Ensayo de almacenamiento, 30 días (2)		Ensayo de emmohecimiento en apilamiento, 60 días (2)			
	Parte superior	Parte inferior	Parte superior	Parte inferior			Parte superior	Parte inferior	Parte superior	Parte inferior	Parte superior	Parte inferior	Parte superior	Parte inferior
1	0,088	0,044	0,693	0,594	0,082	0	0,1	0,1	0	0	0	0		
2	0,055	0,055	0,913	0,748	0,713	0	0,1	0,1	0	0	3	3		
3	0,055	0,044	0,594	0,473	0,897	0	0,1	0,1	1	2	1	2		

(1) 0 = ningún esmalte separado;
10 = todo el esmalte separado

(2) 0 = ningún mocho;
10 = considerable emmohecimiento.

Ejemplo No	Cromo, mg/dm ²				Resisten a la sep ción, kg/ de anchu de costu Promedio las part superior inferior
	Capa de cromo metálico		Cr ⁺⁺⁺ en la capa de óxido		
	Parte superior	Parte inferior	Parte superior	Parte inferior	
1	0,088	0,044	0,693	0,594	0,082
2	0,055	0,055	0,913	0,748	0,713
3	0,055	0,044	0,594	0,473	0,897

(1) 0 = ningún esmalte separado;
10 = todo el esmalte separado

(2) 0 = ningún moho;
10 = considerable enmohecimiento.



Se verá por la tabla I que se produjo tanto una capa de cromo metálico como una capa superpuesta de óxido de cromo en el caso de cada uno de los tres procedimientos ejemplificativos anteriores de la invención, comprendiendo la capa metálica de 0,044 a 0,088 mg de Cr por dm^2 y la capa óxido de 0,473 a 0,913 mg de Cr^{+++} por dm^2 de superficie de artículo tratado.

Los productos de los citados ejemplos del procedimiento de la invención se ensayaron para determinar su conformidad con las necesarias características del producto, anteriormente descritas, para uso como recipientes para alimentos y bebidas, siendo como siguen los procedimientos de ensayo, indicándose los resultados en la anterior tabla I:

Ensayo de resistencia a la separación del adhesivo

Este ensayo se usa para medir el efecto de la superficie del material de acero sobre la resistencia de una costura lateral cementada y unida por superposición, en latas de acero sin estaño.

De acuerdo con este ensayo, se revistieron por inmersión muestras de paneles planos (101,6 x 152,4 mm.) del material de acero tratado, con una laca a utilizar como revestimiento protector sobre la lata fabricada y sobre la que había de determinarse la adherencia al material de la lata.

Tales paneles enlacados fueron secados en aire durante 10 minutos a temperatura ambiente y luego curados en horno a $212,7^{\circ}\text{C}$ durante 30 minutos.

Los paneles fueron cortados luego en ti-



- ras de 19 mm. de anchura. Se adh rieron por calor tres pastillas de nylon 11 a una de las tiras enlacadas por cada uno de los aceros tratados a ensayar, cerca de un extremo de la misma e igualmente espaciadas a través de la anchura de la tira. Se colocó otra tira sobre la primera y se envolvieron las dos en lámina de aluminio, reteniéndose entre unos cilindros calentados a 260^oC (separados de manera que mantuviesen una capa de adhesivo de 0,0762 mm. entre las tiras de ensayo unidas), elevándose la presión a 562,5 Kg/cm² manométricos y manteniéndose en este valor durante 3 segundos. Luego se retiraron las muestras y se dejaron enfriar a temperatura ambiente.
- 5.
- 10.
15. Se determinó la resistencia de la unión adhesiva resultante por medio de un dispositivo de ensayo de tracción standard provisto de un mandril separador especial a 82,2^oC y funcionando a una velocidad de 50,8 mm. por minuto.
20. Como se muestra por los datos de la tabla I, tales ensayos de los productos de los ejemplos 1 a 3, usando varios adhesivos de calidad comerciales para la producción de latas, ilustraron que las muestras tenían unas resistencias a la separación de
25. 0,663 a 0,897 Kg/mm. de anchura de muestra, bastante superior al mínimo de 0,645 Kg/mm. requerido para los aceros de tales espesores.
- Ensayo acelerado con agua salada (Adherencia del esmalte)
30. Este ensayo se usa para medir el grado de



2

- adherencia de lacas y esmaltes de revestimiento de latas al material de acero. Unas muestras de paneles de 101,6 x 152,4 mm. fueron dotadas de una laca fenólica de oro por revestimiento mediante inmersión
5. ("Gold Lacquer" nº 1457, fabricada por Interchemical Corporation, de Clifton (New Jersey, EE.UU.), adelgazándose de manera que diesen un peso de revestimiento, después de su cocción, de 0,0028 a 0,0035 mg por mm² de área superficial de los paneles.
10. Luego se secaron en aire los paneles durante 10 minutos y seguidamente curaron en un horno durante 10 minutos a 210°C.
15. Seguidamente se colocaron los paneles en una solución acuosa consistente en cloruro sódico, 30 g/l, y peróxido de hidrógeno al 30%, 10 ml/l, manteniéndose en ella a una temperatura de 65,6°C durante 1 y 2 horas. Luego se retiraron las muestras, se enjuagaron en agua fría, se secaron e inmediatamente se sometieron al "Ensayo de Cinta Scotch", en
20. el que se aplica a la muestra una cinta adhesiva sensible a las presiones y luego se retira rápida y forzosamente. Como se verá por los datos de la tabla I, las muestras de ellas, al someterse al ensayo de 1 hora, no presentaron ninguna pérdida de laca.
25. Ensayo con ácido cítrico
- Este ensayo se usa para medir la resistencia del material de acero tratado al socavamiento de una laca o esmalte de revestimiento de lata por contenidos corrosivos de la misma y simula unas condiciones socavadoras que se presentan en los puntos de
- 30.



rayaduras, grietas u orificios de la laca aplicada a latas de bebidas carbonatadas.

Se prepararon y cocieron unos paneles de igual manera que en el ensayo acelerado con agua sa
5. lada. Se tomaron muestras de 50,8 x 101,6 mm. de los paneles y se cortó la laca con un cuchillo, haciendo líneas de 0,1 mm. de anchura y extendidas (1) en la dirección de laminación del acero, (2) en sentido transversal a esta dirección y (3) diagonalmente a la misma. Luego se colocaron las muestras, con la cara cortada con líneas hacia arriba, en una bandeja esmaltada que contenía una solución de ácido cítrico al 3 % y se guardó durante 96 horas a una temperatura de 23,9 a 26,7°C. Luego se retiraron las
10. muestras, se secaron y se midió la anchura total de las líneas producidas por los cortes con una lupa de 7 aumentos que tenía una escala de 0,1 mm en su campo.
15.

Un incremento en la anchura de la línea de corte de más de 0,2 mm se considera como un socavamiento excesivamente severo.
20.

Por los datos de la tabla I, se verá que en ningún caso aumentó mediblemente la anchura de las líneas de las muestras.

25. Ensayo de resistencia al moho en almacenamiento húmedo

Este ensayo se usa para determinar la resistencia al moho del material de acero para latas durante su almacenamiento en una atmósfera húmeda, const ituyendo así una medida de la utilidad de un
30.

- 2 ENE. 1969

tratamiento superficial para inhibir el enmohecimiento durante el envío y almacenamiento, antes de la aplicación de la laca.

5. Se colocaron unos paneles sin enlazar de los aceros tratados, de 101,6 x 152,4 mm., con un ángulo de 15°, en unas repisas plásticas ranuradas, con una separación de 12,7 mm. entre paneles. Luego se colocaron las repisas en un mueble húmedo y herméticamente cerrado, a una temperatura de 37,8°C y
10. con una humedad relativa del 85 %, durante 30 días.

Un examen de los datos de la tabla I muestra que no se observó ningún moho en el caso de los productos de los ejemplos 1 ó 2 y que sólo se produjo un enmohecimiento muy ligero del producto del ejemplo 3 (baño electroquímico muy diluido, es decir de 5 g/l de CrO₃).
15.

Ensayo de resistencia al moho en apilamiento

Este ensayo de enmohecimiento es menos severo que el anteriormente explicado, pero no obstante representa unas condiciones que raramente o nunca se presentarían bajo condiciones efectivas de servicio.
20.

De acuerdo con este ensayo, se colocaron unas muestras de paneles de 101,6 x 177,8 mm. de los aceros tratados, que comprendían cinco muestras de cada material, en una pila apretada y ésta se colocó en un desecador herméticamente cerrado, mantenido a temperatura ambiente y con una humedad relativa del 100 %, durante 60 días.
25.

30. Como se muestra en la tabla I, no se obser



vó ningún enmohecimiento bajo estas severas condiciones, en el caso del producto del ejemplo 1, y sólo se produjo un enmohecimiento muy ligero en los productos de los ejemplos 2 y 3.

5. Los procedimientos de los ejemplos 1 a 3 se realizaron, y sus productos se obtuvieron, sobre la base de una línea piloto continua. Se efectuaron también adicionales ensayos a escala comercial, usando un baño de tratamiento electroquímico acuoso que
10. contenía, como catalizador y promotor de película, 1 g/l de ácido sulfámico, junto con 20 g/l de trióxido de cromo, manteniéndose el baño a una temperatura de 48,9^oC. Otros parámetros de los ensayos, junto con una caracterización de los productos obtenidos, se indican seguidamente en la tabla II.
- 15.



Contenido en cromo, mg/dm², promedio de bobinas

Ejemplo No.	Número de Bobina	Velocidad lineal m/ minuto.	Densidad de Cr ₂ O ₃ Tiempo de tratamiento, segundos				Culom bios por dm ²		Cromo metálico			Cr ⁺⁺⁺ en óxido	
			Paso Anódico	Paso Catódico	Paso Anódico	Paso Catódico	Paso Anódico	Paso Catódico	Parte Superior	Parte Inferior	Parte Superior	Parte Inferior	
55#-1	737119	183	13,8	14,8	0,49	2,46	6,8	36,8	0,066	0,055	1,089	1,122	
55#-2	737063	183	21,6	16,1	0,49	2,46	10,6	39,8	0,044	0,044	1,089	1,034	
55#-3	737064	183	13,1	9,3	0,49	2,46	6,4	23,1	0,044	0,044	0,627	0,528	
55#-4	737125	183	14,3	13,9	0,49	2,46	7,1	33,7	0,055	0,044	0,858	0,814	

Ejemplo No.	Número de Bobina	Velocidad lineal m/ minuto.	Densidad de corriente Amp/dm^2		Tiempo de tratamiento, segundos		Culombios por dm^2	
			Paso Anódico	Paso Catódico	Paso Anódico	Paso Catódico	Paso Anódico	Paso Catódico
55#-1	737119	183	13,8	14,8	0,49	2,46	6,8	36,8
55#-2	737063	183	21,6	16,1	0,49	2,46	10,6	39,8
55#-3	737064	183	13,1	9,3	0,49	2,46	6,4	23,1
55#-4	737125	183	14,3	13,9	0,49	2,46	7,1	33,7



Contenido en cromo, mg/dm², promedio de bobinas

Paso Catódico	Paso dm ²	Cromo metálico		Cr ⁺⁺⁺ en óxido	
		Parte Superior	Parte Inferior	Parte Superior	Parte Inferior
0,8	36,8	0,066	0,055	1,089	1,122
0,6	39,8	0,044	0,044	1,089	1,034
0,4	23,1	0,044	0,044	0,627	0,528
0,1	33,7	0,055	0,044	0,858	0,814



Se verá por la tabla II que, en el caso de cada ejemplo, se depositó una capa de cromo metálico sobre la tira de aceto en rápido desplazamiento, variando el peso de tal capa entre 0,044 a 0,066 mg/dm² de superficie del artículo. Se produjo también una capa de óxido de cromo hidratado en cada caso, cuyo peso variaba entre 0,528 y 1,122 mg de Cr⁺⁺⁺ por dm² de superficie del artículo.

Los resultados de los ensayos de propiedades, en todos los aspectos tal como anteriormente se describen, obtenidos sobre los otros ejemplos de la tabla II, se indican en la tabla III.



Ejemplo No.	Resistencia a la separación Kg/mm Promedio de Bobinas	Ensayo de adherencia del esmalte, 1 hora (1)		Ensayo con ácido cítrico, anchura lineal, mm.		Ensayo de almacenamiento húmedo, 30 días (2)		Ensayo de enmohecimiento en pilas, 60 días (2)	
	Partes superior e inferior	Promedio de Bobinas Parte Superior	Promedio de Bobinas Parte Inferior	Promedio de Bobinas Parte Superior	Promedio de Bobinas Parte Inferior	Promedio de Bobinas Parte Superior	Promedio de Bobinas Parte Inferior	Promedio de Bobinas Parte Superior	Promedio de Bobinas Parte Inferior
55#-1	0,506	0	0	0,1	0,1	3	2	2	2
55#-2	0,575	0	0	0,1	0,1	1	1	1	1
55#-3	0,828	0	0	0,1	0,1	1	2	2	2
55#-4	0,629	0	0	0,1	0,1	1	1	4	4

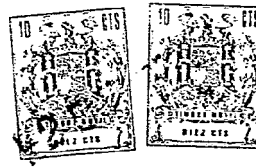
(1) 0 = ningún esmalte separado;
10 = todo el esmalte separado

(2) 0 = ningún moho;
10 = intenso enmohecimiento

Ejemplo No.	Resistencia a la separacion Kg/mm	Ensayo de adherencia del esmalte, 1 hora		Ensayo c. trico, a neal, mm
	Promedio de Bobi nas.	(1) Promedio de Bobinas		
	Partes superior e inferior	Parte Superior	Parte Inferior	Promedio Parte Superior
55#-1	0,506	0	0	0,1
55#-2	0,575	0	0	0,1
55#-3	0,828	0	0	0,1
55#-4	0,629	0	0	0,1

(1) 0 = ningún esmalte separado;
10 = todo el esmalte separado

(2) 0 = ningún moho;
10 = intenso enmohecimiento



Ensayo con ácido cí- trico, anchura li- neal, mm.		Ensayo de almacena- miento húmedo, 30 días (2)		Ensayo de enmoheci- miento en pilas, 60 días (2)	
Promedio de Bobinas		Promedio de Bobinas		Promedio de Bobinas	
Parte Superior	Parte Inferior	Parte Superior	Parte Inferior	Parte Superior	Parte Inferior
0,1	0,1	3	2	2	2
0,1	0,1	1	1	1	1
0,1	0,1	1	2	2	2
0,1	0,1	1	1	4	4



- Como en el caso de los ejemplos de la tabla I, los de la tabla II exhibieron, como se muestra por los datos de la tabla III, unos buenos resultados en cada ensayo, indicando la adecuación de tales productos para la fabricación de recipientes destinados a alimentos y bebidas.
- 5.

NOTA

- 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 corresponde a una solicitud de Patente presentada en Norteamérica, con fecha 29 de septiembre de 1967 y bajo el número Ser. No. 671.577; 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 LA PRODUCCION CONTINUA DE MATERIAL A BASE DE ACERO LAMINADO EN FORMA PLANA. Y RESISTENTE A LA CORROSION"; caracterizándose por lo siguiente:
- 10.
- 15.
- 20.
25. 1ª.- Procedimiento para la producción continua de material a base de acero laminado en forma plana y resistente a la corrosión, caracterizado porque comprende pasar continuamente un material a base de acero laminado en forma plana a través de
30. un baño de tratamiento electroquímico, que compren-

de una solución acuosa de 5 a 80 g/l aproximadamente de trióxido de cromo y de 0,25 a 5 g/l aproximadamente de un material promotor seleccionado del grupo consistente en cloruro cobaltoso y ácido sulfámico, mientras se aplica una corriente eléctrica al material, como cátodo.

10. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la corriente eléctrica se aplica al material en el baño a una densidad de 2,7 a 33,3 amperios por dm^2 aproximadamente y durante un tiempo suficiente para proporcionar una entrada de energía eléctrica al material de 5,5 a 111,1 culombios por dm^2 aproximadamente.

15. 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª ó 2ª, caracterizado porque como material se trata una chapa negra de acero al carbono limpia y libre de estaño.

20. 4ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque como promotor se emplea de 0,25 a 1,0 g/l de cloruro cobaltoso.

25. 5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque como promotor se emplea de 0,25 a 2,0 g/l de ácido sulfámico.

6ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque el baño de tratamiento electroquímico se mantiene a una temperatura de 21,1 a 87,8°C aproximadamente.

30. 7ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque



2 ENE. 1959

comprende proveer el material con un revestimiento protector que comprende una capa de cromo metálico adyacente a la superficie del material y una capa de óxido de cromo hidratado superpuesta a la capa de cromo metálico; determinar las variaciones de color de la capa de óxido de cromo hidratado a partir de un color predeterminado deseado y ajustar la entrada de culombios al material en la zona de tratamiento electroquímico en respuesta a dichas variaciones de color determinadas, controlándose así el espesor de la capa de óxido de cromo hidratado de acuerdo con un espesor predeterminado deseado.

8ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizado porque el material se somete a un tratamiento anódico electroquímico en una primera zona de tratamiento, antes del tratamiento del material, como cátodo,

9ª.- Procedimiento según la reivindicación 8ª, caracterizado porque el tratamiento anódico se efectúa sumergiendo el material en un baño de la misma composición usada en el tratamiento del material, como cátodo.

10ª.- Procedimiento para la producción continua de material a base de acero laminado en forma plana y resistente a la corrosión; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 31 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

UNITED STATES STEEL CORPORATION.

J. GOMEZ ARBELO Y BODAS
R. D. Firmador: E. Escobar de Rada

- 2 ENE. 1959