



SECCION TECNICA
 CLASIFICACION M.C.
 CLAS. D 07 B 29
 SUBCLAS. B H

PATENTE DE INVENCION

Cas 286

38029

Memoria Descriptiva

sobre:

388220

PERFECCIONAMIENTOS EN CABLES DE ACERO, DESTINADOS PARA REFORZAR
 ARTICULOS DE CAUCHO.-

Solicitante MICHELIN & CIE (Compagnie Générale des Etablissements
 Michelin), residente en 63-Clermont-Ferrand, Puy-de-
 Dôme, Francia.-

La presente invención se refiere a hilos y cables
 de acero destinados a la fabricación de neumáticos o de
 cualquier otro tipo de artículo de caucho armado.

5. Los cables de acero utilizados para confeccionar
 la armadura de neumáticos son hechos por medio de hilos

388220



- muy finos y de acero recubiertos de un revestimiento en metal no férreo. Este revestimiento está constituido de una capa muy delgada, de un espesor del orden de 0,1 ó 0,2 micrones, y de cobre, cinc o la mayoría de las veces de latón. Asegura una doble función. En primer lugar, facilita el trefilado del acero al diámetro muy reducido, comprendido entre 0,08 y 0,40 mm y la mayoría de las veces entre 0,15 y 0,26 mm, que es necesario para fabricar cables flexibles y resistentes, como deben serlo los cables que sirven para reforzar los neumáticos. En segundo lugar, asegura la adhesión de los hilos y cables a la mezcla a base de caucho, en el que estos hilos y cables son revestidos, como consecuencia de transformaciones que se producen durante la vulcanización del caucho.
- 5.
- 10.
15. Se observa que en ciertas circunstancias, los hilos de acero latonados presentan deficiencias e insuficiencias molestas. El revestimiento de latón no asegura en efecto más que una protección insuficiente del acero, cuando los hilos son colocados o están sometidos a esfuerzos en un medio corrosivo, incluso débilmente corrosivo, como han puesto en evidencia los ensayos llevados a cabo en laboratorio o las observaciones sobre los neumáticos.
- 20.
25. Tal es así que los hilos o cables en acero latonados incorporados en probetas de caucho vulcanizado que se coloca en agua a 55°C que contiene 0,5% de sal, presentan bastante rápidamente una corrosión estática del acero y una pérdida de adhesión entre el metal y el caucho. El grado de corrosión y pérdida de adhesión depende bien entendido del tiempo de estancia de las probetas
- 30.

388220



- en el agua salada. El fenómeno es sin embargo suficientemente intenso y rápido para que en algunas horas el efecto sea ya nocivo. El examen microscópico muestra por lo demás que la corrosión del acero y la pérdida de adhesión al caucho no son más que aspectos diferentes del mismo fenómeno: es la corrosión del acero la que provoca la separación del acero y del revestimiento en latón y por consiguiente la pérdida de adherencia del acero al caucho.
5. Otra observación, todavía más sorprendente, en la siguiente: un cable de acero latonado sometido a esfuerzos mecánicos cíclicos ve su duración de vida disminuir considerablemente en función de la elevación del grado de humedad relativo del aire ambiente. Un grado de humedad del 30% produce ya un efecto revelante. Al 60% de humedad, lo que es una proporción corriente, se comprueba una reducción estadística considerable de la duración de vida de los hilos y cables en acero latonado, siendo el porcentaje de hilos rotos para un número de ciclos determinado de modo muy significativo mucho más elevado que en el caso de un ensayo en un ambiente perfectamente seco. Se trata aquí, sin ninguna duda de un fenómeno de fatiga-corrosión. Las rupturas de hilos en aceros latonados, para un número de ciclos dado, tanto más numerosos cuanto que el grado de humedad aumenta, son rupturas por fatiga características: rupturas planas, sin contracción del metal en el punto de ruptura. Pueden estar acompañadas de signos visibles de corrosión, tales como la presencia de óxidos metálicos, cuando el número de ciclos es muy elevado.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

30. Las observaciones hechas en laboratorio, son

388220



- confirmadas por observaciones directas sobre neumáticos reforzados por medio de hilos y cables en acero recubiertos de latón. En efecto, en un neumático, los hilos o cables de armadura no están jamás completamente aislados del medio exterior. El caucho que les recubre y les rodea no es jamás perfectamente estanco y puede además ser el objeto de cortes o fisuras provocadas por las condiciones más o menos severas de uso. Efectivamente, se comprueba en los neumáticos rupturas de hilos en acero
5. latonados, rupturas que son provocadas por fatiga y que son acompañadas de signos de corrosión.
- 10.

- Parece evidentemente deseable aumentar la resistencia a la corrosión y a la fatiga-corrosión de los hilos de acero elementales que constituyen los cables de refuerzo de los neumáticos. Unicamente se puede alcanzar una mejora de la duración de servicio de los neumáticos, especialmente cuando éstos son empleados en medios ambientes corrosivos o simplemente en países donde la atmósfera está frecuentemente cargada o incluso saturada de humedad.
- 15.

- La presente invención trata de mejorar la resistencia a la corrosión estática y a la fatiga-corrosión de los hilos de acero, así como la permanencia de la adherencia acero-caucho, en el caso especialmente de los hilos muy finos del tipo de los utilizados para confeccionar cables y montajes destinados al refuerzo de neumáticos y otros artículos en caucho armado. A este efecto, la invención prevé revestir los hilos de acero de un revestimiento de tipo especial y nuevo y ello según un procedimiento particular.
- 20.
- 25.

- Los hilos de acero según la invención, provistos de un modo de por sí conocido de un revestimiento de metal
- 30.



388220

no férreo se caracterizan porque dicho revestimiento metálico está constituido por una aleación que contiene del 20 al 100%, y de preferencia de 60 a 80% de níquel, siendo batido el citado revestimiento.

5. Según disposiciones particulares de la invención:
- a) la aleación de níquel contiene cobre como elemento principal de aleación asociado al níquel; puede contener, pero no necesariamente, otros metales tales como el estaño, cobalto, cinc;
10. b) el revestimiento en aleación de níquel es colocado directamente sobre el acero; se puede sin embargo interponer entre el acero y el níquel o la aleación de níquel, una capa de otro metal o aleación de elevado punto de fusión (superior a 900 ó 1.000°C), como por ejemplo, una
15. capa de cobre;
- c) el revestimiento en níquel o en aleación de níquel puede, pero no necesariamente, ser recubierto de una capa de un metal -especialmente de cobre-, o de una aleación -especialmente de latón- destinado a mejorar la
20. adhesión del hilo de acero al caucho. Cuando el hilo está recubierto de una capa de níquel puro, esta capa es preferentemente recubierta de una capa de latón;
- d) el espesor de la capa de níquel o de aleación a base de níquel está comprendido entre 1/50 y 1/5.000 y de preferencia entre 1/200 y 1/1.000 del diámetro del hilo;
25. la cantidad de níquel o de aleación de níquel es así preferentemente del orden de 0,5 a 2,5% del peso del hilo.
- Como se ha indicado, el revestimiento en níquel o a base de níquel del hilo de acero debe ser batido. Este
30. punto es particularmente importante por diversas razones.

388220




- En primer lugar, si es teóricamente posible revestir un hilo muy fino de un depósito metálico, esta operación no sería satisfactoria ni desde un punto de vista técnico, ni desde un punto de vista económico. Desde el
5. punto de vista técnico, la reducida resistencia mecánica del hilo debida a su poco diámetro hace delicadas las operaciones de revestimiento (rupturas de hilo, espesor de depósito irregular, etc.). Desde el punto de vista económico, la capacidad de producción de una línea de revestimiento sería muy reducida, y la operación sería por consiguiente muy onerosa, habida cuenta de las velocidades posibles de paso del hilo. Esto es debido a que conviene operar el revestimiento sobre un hilo de diámetro relativamente grande -por ejemplo comprendido entre 0,5 y 2 mm
10. o incluso del orden de 1 mm- y proceder a continuación al trefilado que provoca el batido del metal que forma el revestimiento.
- 15.

- En segundo lugar, el batido de la capa de níquel o a base de níquel, merced a una mejor capacidad, mejora
20. la resistencia a la penetración de los agentes corrosivos hasta la altura del acero, y ello principalmente cuando el hilo es sometido a esfuerzos variables. La experiencia muestra que la capa de metal batido o a base de níquel batido protege eficazmente al acero. Un hilo de acero conforme a la invención presenta mejoras sensibles en su resistencia a la corrosión estática en medio ácido, en el mantenimiento de la adherencia al caucho y sobre todo en
25. su duración de vida en régimen de fatiga-corrosión.

- Por último, los revestimientos considerados,
30. simples o múltiples, facilitan como el cobre o el latón,

- 1 -

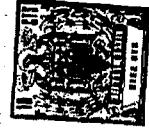


388220

el trefilado de los hilos de acero y constituyen una capa metálica favorable a la adhesión de los hilos de acero al caucho.

5. Para la fabricación de hilos de acero revestidos de una capa de níquel o de aleación níquel-cobre se siguen las operaciones conocidas de por sí: transformación en frío del hilo desnudo o revestido hasta un diámetro conveniente (tres a ocho veces el diámetro final deseado), tratamiento de patentaje, revestimiento del hilo, trefilado hasta un diámetro final del hilo revestido, se caracteriza porque el depósito de revestimiento que comprende níquel se efectúa antes del trefilado, a fin de utilizar este revestimiento como pasante de trefilado y de batiirlo durante el trefilado.
10. El depósito de níquel puede efectuarse ya sea antes o bien simultáneamente, o incluso después del depósito de cobre. Cuando los dos metales son depositados por separado, la aleación níquel-cobre puede obtenerse por difusión a elevada temperatura (700 a 1.00°C) de dos capas distintas de cobre y de níquel, por ejemplo depositadas electrolíticamente, pudiendo ser realizada esta difusión con motivo de un tratamiento de patentaje. Los dos metales, o al menos uno de ellos, pueden ser depositados antes de un tratamiento térmico de patentaje: en efecto, las temperaturas de fusión del cobre y del níquel y la temperatura del sólido de las aleación cobre-níquel, son superiores a la del tratamiento de patentaje, lo que no es evidentemente el caso de las aleaciones cobre-níquel.
15. El depósito de níquel sobre un hilo de acero desnudo o previamente revestido de cobre puede efectuar-
- 20.
- 25.
- 30.

388220



se por vía electrolítica, especialmente por medio de un baño al cianuro de cobre o tartrato de cobre como ello es bien conocido. Es posible depositar simultáneamente el cobre y el níquel, por ejemplo por medio de un baño por ejemplo al tiosulfato de cobre y níquel.

5.

Preferentemente, la cantidad de níquel a depositar es próxima al 1% de la del acero, y de modo más general comprendida entre 0,5 y 2,5% de la del acero; con preferencia igualmente, las proporciones respectivas de níquel y de cobre para realizar la aleación níquel-cobre son del 60 al 80% de níquel y del 40 al 20% de cobre. Como se sabe, el níquel y el cobre son miscibles en todas las proporciones para formar aleaciones monofásicas que cristalizan en el sistema cúbico de caras centradas.

10.

15.

Para realizar un hilo revestido de una capa de níquel (o de aleación de níquel) a su vez revestida de una capa de latón, se puede, después del depósito de la capa de níquel (o de aleación de níquel), y antes del trefilado, depositar dos capas sucesivas de cobre y de cinc y proceder a una difusión térmica cobre-cinc para obtener latón por calentamiento a una temperatura del orden de 450°C. En este caso, el cobre no difunde prácticamente en el níquel o aleación de níquel, y se obtienen dos capas distintas, una a base de níquel y la otra en latón.

20.

25.

Las ventajas de la invención se pondrán de manifiesto con el examen de los ejemplos y ensayos a continuación descritos.

EJEMPLO 1

30.

Se fabrica un hilo trefilado en acero duro al



388220

- 0,7% de carbono al diámetro de 0,95 mm, según la técnica habitual. El hilo es a continuación limpiado y después patentado en atmósfera reductora, lo que le confiere un estado superficial limpio y exento de óxidos y lo hace
5. apto para ser de nuevo trefilado. A continuación recibe, por paso en diversos baños, revestimientos sucesivos, comprendiendo la sucesión de las operaciones:
- a) paso del hilo en un baño desengrasado electrolítico a base de carbonato de sosa,
10. b) paso del hilo en un baño de decapado a base de ácidos sulfúrico y clorhídrico,
- c) paso en un baño de revestimiento electrolítico de níquel. Se utiliza un baño de sulfamato de níquel que contiene 480 g/litro de sulfamato de níquel y 30 g/litro de ácido bórico. El pH es aproximadamente de 5,5. La
15. densidad de corriente catódica es de 20 ampérios por cm². La duración de estancia es de 45 segundos aproximadamente,
- d) enjuague del hilo en agua corriente,
- e) paso en un baño de revestimiento electrolítico
20. de cobre. Se utiliza un baño de tartrato de cobre que contiene 100 g/litro de ácido tártrico, 150 g/litro de sosa y 50 g/litro de tartrato de cobre, la densidad de corriente catódica es de 3 ampérios por decímetro cuadrado. La duración de estancia es de 80 segundos aproximadamente,
25. f) enjuague del hilo en agua corriente,
- g) paso en un baño de revestimiento electrolítico de cinc. Se utiliza un baño que contiene 100 g/litro de sulfato de cinc. La densidad de corriente catódica es
30. de 4 ampérios por cm². La duración de estancia es de 35

388220



segundos.

h) enjuague en agua corriente.

5. El hilo así revestido de tres capas sucesivas de níquel, de cobre y de cinc, es entonces calentado para realizar la difusión térmica cobre-cinc. Se utiliza un calentamiento por efecto Joule, siendo llevado el hilo a una temperatura de 450°C aproximadamente durante algunos segundos. Este tratamiento no afecta a la capa de níquel, pero transforma en latón las capas de cobre y de cinc.

10. Por último se efectúa por vía húmeda el trefilado del hilo revestido para llevarlo, por paso en una serie de hileras, al diámetro de 0,18 mm. El hilo así terminado comprende, sobre un alma de acero, un revestimiento batido de níquel de aproximadamente 900 mg de níquel para 100 g de hilo, siendo a su vez revestido este revestimiento de una capa de latón al 70% aproximadamente de cobre de 400 mg para 100 g de hilo.

15. La figura 1 dá, a mayor escala, una sección del hilo obtenido que muestra el alma en acero 1, el revestimiento de níquel batido 2, el revestimiento de latón 3, estando exagerados los espesores de los revestimientos con respecto al diámetro del alma en acero.

20. La figura 2, tiene en cuenta los ensayos de fatiga-corrosión practicados, por una parte sobre hilos revestidos de níquel y de latón, como los que acaban de ser descritos en este ejemplo, y por otra de hilos que no difieren de los hilos anteriores mas que por la ausencia de revestimiento en níquel. Un cierto número de hilos de las dos categorías han sido sometidos a un ensayo de fatiga por flexión repetida, ello a 20°C y en una atmósfera

25.

30.



húmeda al 60% de humedad relativa. El esfuerzo aplicado es de 170 kg/mm².

Las curvas de la figura 2 dan, en función del número de ciclos de flexión, el porcentaje de hilos rotos.

5.

La curva A se refiere a los hilos de acero recubiertos únicamente de latón. La curva B se refiere a los hilos de acero recubiertos de níquel y después de latón. Las curvas C y D se refieren a hilos de acero recubiertos de níquel y después de latón preparados de modo ligeramente diferente, utilizando baños de niquelado al sulfato-cloruro de níquel.

10.

Como se puede comprobar, la presencia de níquel aumenta de modo espectacular la duración de vida de los hilos. Al cabo de 150.000 ciclos de flexión, los hilos simplemente latonados presentan más del 50% de ruptura, y los hilos niquelados menos del 10%. Este resultado es un resultado estadístico que incide sobre un gran número de hilos probados, lo que elimina, toda posibilidad de error accidental.

15.

20.

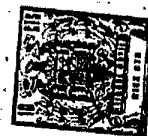
La figura 3 da el porcentaje de rupturas de hilos para un número de ciclos constante (100.000), en función del esfuerzo de flexión aplicado. Como en el caso de la figura 2, el ensayo se efectúa en una atmósfera a 20°C contentiva del 60% de humedad relativa. La curva A es igualmente relativa a hilos simplemente latonados, la curva B a los hilos recubiertos de níquel y de latón como se ha descrito anteriormente.

25.

30.

La comparación de las curvas A y B muestra que la superioridad de los hilos revestidos de níquel es tanto

388220



más acusada cuanto que el esfuerzo es más reducido. Los porcentajes de ruptura son los mismos para esfuerzos muy elevados.

5. El cuadro siguiente muestra además el comportamiento diferente de cables de hilos de acero simplemente latonados y de cables de hilos de acero revestidos de níquel y latonados, en ensayos de desprendimiento de los cables. Los cables utilizados se componen de siete torones de tres hilos de 0,18 mm de diámetro. Estos han sido pegados al caucho por inclusión en probetas de caucho crudo y después por vulcanización del caucho. Las probetas han sido sumergidas en agua salada al 0,5% de sal mantenida a una temperatura de 55°C. A intervalos periódicos se mide la fuerza necesaria para obtener la separación del cable y del caucho. Los resultados de las medidas se muestran en el cuadro siguiente:

	<u>hilo latonado</u>	<u>hilo níquelado y latonado</u>
Fuerza de arrancado	kg	kg
20. Inicialmente	79	85
Después de 24 horas	46	54
Después de 48 horas	33	44
Después de 72 horas	25	42
Después de 96 horas	20	42

25. En ambos casos la fuerza necesaria para arrancar el cable sufre una disminución consecutiva a la inmersión en agua salada caliente. Sin embargo, la disminución es siempre menor en el caso del hilo níquelado y sobre todo se estabiliza a un nivel todavía aceptable.

30.

388220



EJEMPLO 2

Como en el ejemplo 1, se parte de un hilo trefilado en acero que tiene un diámetro de 0,95 mm. Se le hace sufrir las operaciones siguientes:

5. a) paso en un baño de desengrasado electrolítico,
 b) paso en un baño de decapado,
 c) paso en un baño de niquelado electrolítico,
 como en el ejemplo 1, siendo efectuadas sin embargo estas operaciones antes del patentaje del hilo.

10. Después del depósito de los revestimientos de níquel y de cobre se opera simultáneamente la difusión térmica cobre-níquel y el patentaje del hilo de acero, por calentamiento en atmósfera reductora a una temperatura de 930°C.

15. Se obtiene así un hilo de acero patentado recubierto de una aleación níquel-cobre. Se efectúa entonces el trefilado por vía húmeda para llevar al hilo al diámetro de 0,18 mm.

20. El hilo terminado comprende sobre un alma de acero un revestimiento batido de una aleación níquel-cobre al 70% de níquel, comprendiendo este revestimiento aproximadamente 1.200 mg de aleación para 100 g de hilo.

25. La figura 4 muestra en sección dicho hilo que comprende un alma 10 en acero y un revestimiento 20 en aleación níquel-cobre.

30. La figura 5 da el porcentaje de ruptura de los hilos en régimen de fatiga-corrosión en la atmósfera a 20°C y al 60% de humedad relativa, por una parte de hilos latonados conocidos y por otra de hilos revestidos de una aleación níquel-cobre tales como descritos anterior-

388220



mente. La curva A se refiere a hilos latonados y la curva B a hilos revestidos de aleación níquel-cobre. Todavía la presencia de níquel aleado al cobre procura un aumento considerable de la duración de vida.

5. Ensayos similares han sido llevados a cabo sobre hilos revestidos de aleaciones níquel-cobre de espesores y de composiciones variadas. En el caso de una aleación al 70% de níquel, se obtiene una mejora muy sensible de la duración de vida con un espesor correspondiente a un revestimiento de aproximadamente 500 mg para 100 g de hilo. Sin embargo, es preferible utilizar un espesor doble o triple. Mas allá la mejora suplementaria no justifica, parece ser, el aumento de la cantidad de níquel empleada.
- 10.

15. La figura 6, muestra la influencia sobre la duración de vida de la proporción en níquel de la aleación níquel-cobre. La curva dá el porcentaje de rupturas, en función de la proporción en níquel, después de 250.000 ciclos en la atmósfera a 20°C y al 60% de humedad relativa. La presencia del 20% de níquel aporta ya una mejora sensible con respecto al hilo cuyo revestimiento no comprende níquel (hilo latonado usual). La zona óptima parece situarse en los alrededores del 60 al 80% de níquel. Mas allá no parece haber mejora. Entre el 20 y el 60% la duración de vida varía en el mismo sentido que la proporción en níquel. El empleo de una aleación níquel-cobre permite así mejorar la resistencia a la fatiga-corrosión a un coste bien inferior al que resulta del empleo de una capa de níquel puro revestida, por ejemplo de una capa de latón.
- 20.
- 25.

30. Los hilos finos en acero que comprenden un revestimiento contentivo de níquel, según la invención, se pres-

388220



tan perfectamente a la fabricación de cables metálicos destinados al refuerzo de neumáticos. Procuran a los neumáticos cualidades de resistencia acrecentada a los fenómenos de fatiga y prolongan con ello la duración de vida.

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 Francia, con fecha 12 de Febrero de 1.970, bajo el número PV 7005091; acogéndose 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: PERFECCIONAMIENTOS EN CABLES DE ACERO, DESTINADOS PARA REFORZAR ARTICULOS DE CAUCHO; caracterizándose por lo siguiente:

10.

15.

20.

1.- Perfeccionamientos en cables de acero, destinados para reforzar artículos de caucho, estando constituidos dichos cables por hilos de acero, provistos de un revestimiento de metal no férreo, caracterizados porque se bate un material de revestimiento constituido por una aleación que contiene del 20 al 100% y preferentemente del 60 al 80% de níquel, y una vez batido, se aplica sobre los cables de acero en forma delgada y uniforme.

25.

30.

2.- Perfeccionamientos según la reivindicación

h.j.

388220



1, caracterizados porque como elemento principal de aleación asociado al níquel se emplea cobre.

5. 3.- Perfeccionamientos según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizados porque el revestimiento de níquel o en aleación de níquel se coloca directamente sobre el acero, o no se separa más que por una capa de metal o aleación, con un punto de fusión superior a 900 ó 1.000°C.

10. 4.- Perfeccionamientos según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizados porque el revestimiento de níquel o a base de níquel se recubre de una capa de un metal, especialmente cobre, o de una aleación, especialmente latón.

15. 5.- Perfeccionamientos según las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque el espesor de la capa de níquel o de aleación a base de níquel está comprendida entre 1/50 y 1/5.000 y especialmente entre 1/200 y 1/1.000 del diámetro del hilo.

20. 6.- Perfeccionamientos según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizados porque la cantidad de níquel está comprendida entre 0,5 y 2,5 % del peso del hilo.

25. 7.- Perfeccionamientos según las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque el revestimiento que comprende níquel se efectúa antes del trefilado final, a fin de utilizar este revestimiento como pasante de trefilado y de batirlo en el curso del trefilado.

30. 8.- Perfeccionamientos según la reivindicación 7, caracterizados porque el hilo es revestido de níquel y/o de cobre al menos antes de un tratamiento de patente.

by

388220



9.- Perfeccionamientos en cables de acero, destinados para reforzar artículos de caucho, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 17 hojas escritas a máquina por una sola cara.

5.

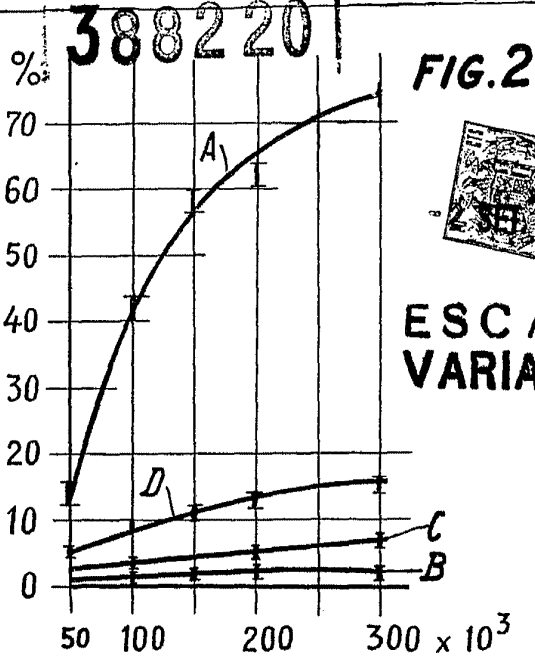
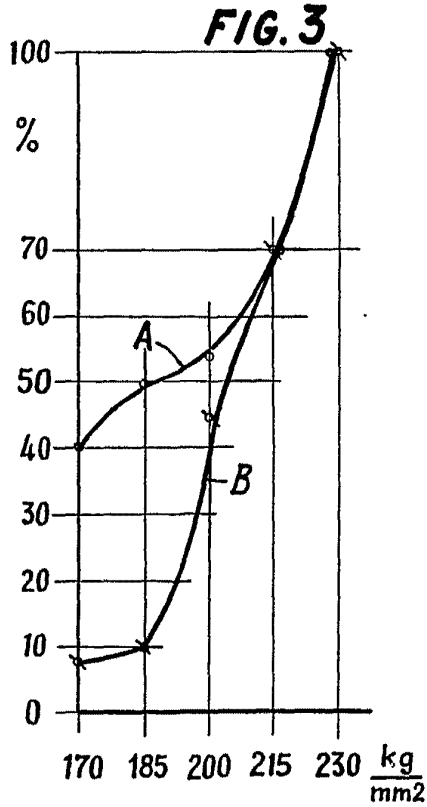
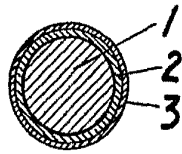
Madrid,

- 2 SET. 1971

MICHELIN & CIE.
COMPAGNIE GENERAL DES ETABLISSEMENTS MICHELIN.--

A. GOMEZ ACEBO Y MODA
a. p. Firmado: F. Hernández Rely

FIG. 1



ESCALA VARIABLE

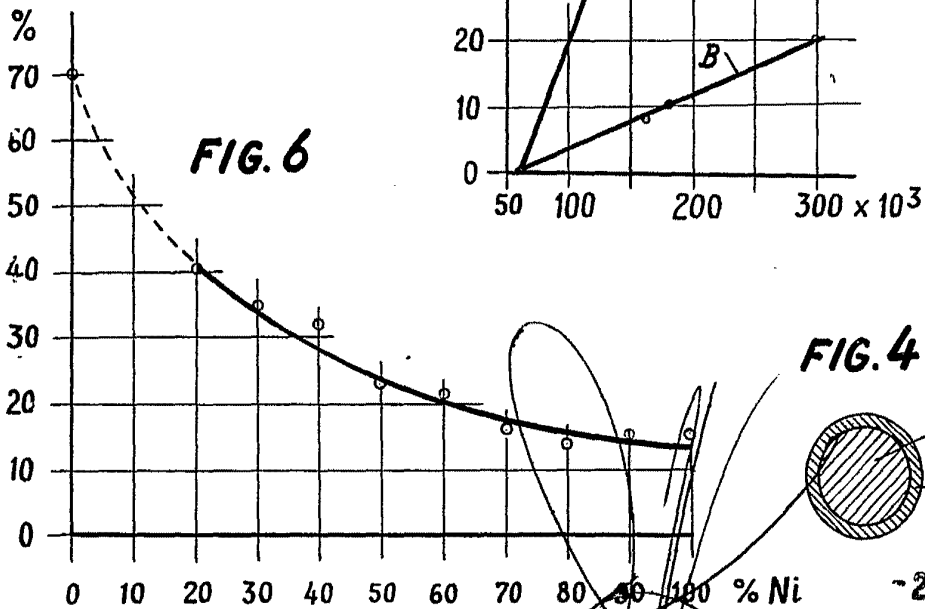
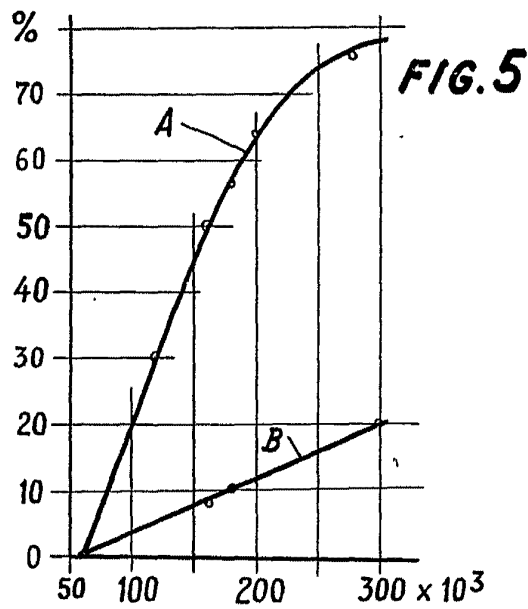
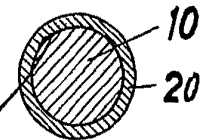


FIG. 4



2 SET. 1971

Madrid

GOMEZ ACEBO Y MODEY
Firmado: F. Hernández Ruiz