

438216

27 JUN. 1975

P.- 60.619

HO 209

Int. Cl.:
C23F17/00

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

a nombre de HOOGOSENS IJMUIDEN B.V.

entidad holandesa

establecida en Wenckebachstraat, IJmuiden, Holanda.

por: "METODO PARA PRODUCIR FLEJE DE ACERO QUE  
TIENE UNA CAPA DE REVESTIMIENTO METALICO"

24.6.75

- 1 -

La presente invención se refiere a un método para producir fleje de acero que tiene una capa de revestimiento metálico aplicada por electrolisis. La invención se refiere también a fleje de acero revestido de esa manera. La invención se describirá principalmente en relación a la producción de material de chapa estañada, aunque no está restringida a él.

En el estañado de fleje de acero laminado en frío, una falta de calidad común es la presencia de grafito superficial adherido. Durante un largo periodo se supuso que este grafito superficial se derivaba de suciedad orgánica sobre el acero laminado en frío, suciedad que durante el recocido se carbonizaba y grafitaba. De hecho, durante un largo periodo, esta era la causa que se podía deducir para la mayoría de los flejes estañados que se inhibían con grafito. En la Memoria descriptiva de la patente de los EE.UU. 3.632.487 se ha descrito un método en el que se hace un intento de contrarrestar esta falta superficial, añadiendo al último baño de lavado una sustancia que forme con la suciedad orgánica un compuesto gaseoso en el calor del recocido, compuesto que luego pueda escapar.

Sin embargo, la solicitante ha llegado a la conclusión de que el fallo de calidad debido al grafito superficial también aparece cuando se parte de una superficie

que está absolutamente limpia de cualesquiera restos orgánicos. De hecho, se halló recientemente que este último fenómeno puede tener lugar más frecuentemente cuanto más puro sea el acero y menos elementos de aleación contaminadores contenga.

Más investigación por la solicitante ha mostrado que con las composiciones de acero usuales, tras el recocido de un fleje de acero fuertemente enrollado y limpiado, puede haber presente sobre la superficie, aparte de algunos óxidos de hierro y carburos de hierro, grafito que haya crecido preferentemente sobre límites de cristal nítidos. Más investigación ha mostrado que este grafito se origina a partir del propio acero. Además, esta grafitización superficial solo tiene lugar sobre superficies que no fueron barridas libremente durante el recocido. También se confirmó que las partículas sólidas adheridas de forma suelta a la superficie estimulan el procedimiento de grafitización.

También se halló que el acondicionamiento de la superficie antes de recocer puede ser decisivo para la formación de grafito. Investigaciones adicionales permiten suponer que la formación de grafito superficial pertenece al tipo de reacciones gas-metal que se han descrito como corrosión catalítica. Por un procedimiento complejo de reacciones sólido-gas, que están determinadas por difusión

en la superficie, comprendiendo sucesivamente, entre otras cosas, la formación de monóxido de carbono inestable a partir de carbono del acero bajo las condiciones reinantes, una formación intermedia de carburos superficiales, y finalmente la descomposición de esos carburos a grafito, se puede iniciar el procedimiento de grafitización en discusión. El carbono diluido que como resultado de ello se retira del acero se suplementa luego por descomposición de carburos que están presentes en el acero.

Por tanto, la formación observada de grafito superficial es independiente de los contaminantes orgánicos que posiblemente quedan sobre la superficie. El método descrito en la memoria descriptiva de los EE.UU. 3.632.487, que entre otras cosas da como resultado la formación de monóxido de carbono gaseoso, no puede contrarrestar, por tanto, al procedimiento de grafitización antes descrito.

La invención se dirige a limpiar el fleje de acero de contaminantes orgánicos antes de recocer, y preparar luego la superficie del fleje de acero mediante una sustancia mezclada en el último baño de aclarado o en un baño subsiguiente por el que se hace pasar el fleje, de tal manera que se interrumpa la cadena de reacciones que conduce de la cementita contenida en el acero al grafito superficial. Según la presente invención se proporciona

un método para producir fleje de acero que tiene una capa de revestimiento metálico, que comprende las etapas de

5

a) laminar en frío un fleje de acero laminado en caliente,

b) limpiar el fleje laminado en frío, mediante un baño electrolítico,

c) aclarar el fleje limpiado,

10

d) enrollar o empaquetar fuertemente el fleje aclarado, recocerlo y darle una pasada de relaminación superficial, y

e) aplicar electrolíticamente dicha capa de revestimiento metálico,

15

Caracterizado porque en dicha etapa (c) de aclarado, o después de ella, el fleje se hace pasar por un baño que contiene, en cantidad adecuada, una sustancia de acondicionamiento o una mezcla de tales sustancias, que se adsorba preferentemente sobre la superficie del fleje, y que en el recocido estorbe o evite la formación de grafito superficial por el carbono de dentro del acero. Es la esencia de la presente invención el que el tratamiento en baño de electrolisis para eliminar la suciedad superficial está combinado con el subsiguiente tratamiento por la sustancia o sustancias de acondicionamiento, para inhibir

20

25

la formación de grafito superficial por el carbono de den-

tro del acero. En el procedimiento de la patente de los EE.UU. 3.632.487 no hay tratamiento en un baño de electrolisis, y no se menciona el problema de la formación de grafito por el carbono de dentro del acero.

5           Ventajosamente, como en procedimientos conocidos, el fleje es decapado y aclarado antes de la etapa (a) de laminación en frío. También preferiblemente, dicha etapa (b) de limpieza comprende pasar el fleje por un baño de inmersión, cepillarlo, pasarlo por dicho baño  
10           electrolítico y cepillarlo de nuevo.

          Dicha sustancia o sustancias de acondicionamiento pueden estar presentes en el baño de aclarado de la etapa (c), o pueden estar presentes en un baño separado por el que pase el fleje subsiguientemente al aclarado de la  
15           etapa (c).

          Un intervalo de concentración preferido para la sustancia o sustancias de acondicionamiento es 10 a 5.000 p.p.m. en el baño que las contiene.

          Deseablemente, el baño de electrolisis de la etapa (b) contiene los compuestos usuales saponificadores,  
20           detergentes y formadores de suspensión. La sustancia o sustancias de acondicionamiento elegidas deben tener una configuración electrónica (configuración sp o d) de una clase que permita su adsorción preferida sobre la super-  
25           ficie metálica activa, bloqueando así las reacciones super-

ficiales indeseadas. Se pueden obtener resultados más particularmente buenos con azufre y/o nitrógeno, que actúan sobre la superficie de hierro por adsorción específica. De hecho, se ha hallado que por limpieza electrolítica con baños adecuados se puede limpiar el fleje de contaminantes orgánicos, antes de recocerlo. Es de importancia que la sustancia elegida no contenga absolutamente ningún átomo de carbono en su molécula, o por lo menos tan pocos átomos de carbono que por descomposición de esta sustancia en el calor de recocido no se libere apenas nada de CO gaseoso.

Se ha hallado que las adiciones adecuadas al baño de acondicionamiento se pueden elegir de entre sustancias o combinaciones de sustancias del grupo que contiene urea, tiosemicarbazida, tiosulfato amónico, bórax y tiourea.

Se debe observar que el nuevo método elimina una desventaja del método según la patente de los EE.UU. 3.632.487, debido a que la formación de CO gaseoso se restringe seriamente o incluso se impide completamente. Dado que la operación de recocido se efectúa con un rollo fuertemente enrollado, está claro que el CO gaseoso que se libere de la reacción con contaminantes orgánicos no puede escapar fácilmente, lo cual, en el método conocido, origina de nuevo la formación de grafito superficial a través de la fase de carburo de hierro inestable. Esta des-

ventaja se evita por el método según la invención, ya que se toman nuevas medidas para eliminar intensamente los contaminantes orgánicos de la superficie, antes de recocer.

5           Es conocido por sí mismo el limpiar un fleje de acero en un baño electrolítico. Debido a los elevados requisitos que se fijan para la limpieza se prefiere según la invención añadir al baño de electrolisis ortosilicato  
10           sódico que tenga una proporción  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  entre 0,4 y 0,6, y en el que la concentración de cloruro permanezca por debajo de  $\text{Cl} = 50$  ppm. También se puede usar una composición similar de baño para el baño de inmersión previo. Se puede conseguir una nueva garantía de que el fleje esté limpio si en el baño de electrolisis el fleje se man-  
15           tiene alternativamente cargado catódica y anódicamente, en relación a los electrodos del baño, y cuando el fleje sale del baño con carga anódica.

          Finalmente, la invención se refiere también al fleje de acero con revestimiento metálico producido según cual-  
20           quiera de los métodos descritos. Se ha hallado que este material puede estar casi completamente exento de grafito superficial, y que tiene también un aspecto que se compara positivamente con el de chapas estañadas tratadas de otra manera, aunque tal otro material satisfaga las normas de  
25           aprobación en cuanto a ausencia de grafito superficial.

La invención se describe ahora mediante algunos ejemplos. Para comparación, los Ejemplos 1 y 3 describen un método conocido y usual para producir material de chapa de acero estañado electrolítico.

5 EJEMPLO I

Se produjo por el procedimiento de refino de acero LD un acero de bajo contenido de carbono, de composición química y calidad adecuadas para la producción de las calidades usuales en el ramo de chapas de acero estañado electrolítico laminado en frío.

10 El acero se moldeó en lingotes de manera usual, y tras retirarlo de los moldes y volver a calentarlo en hornos verticales de cuba de la manera usual, fué laminado a desbastes planos. Tras calentar de nuevo en un horno del tipo de empujador, y tras desincrustar de óxidos, se efectuó una operación habitual de laminación en caliente, y los flejes laminados en caliente obtenidos fueron enrollados bajo condiciones adecuadas. Después, los rollos laminados en caliente se decaparon continuamente de manera conocida por sí misma, y subsiguientemente se aclararon con agua fría y caliente, se secaron con aire caliente, y se aceitaron. Estos rollos fueron laminados en frío, mientras se enfriaban con un lubricante (reducción de laminación en frío, aproximadamente 90%), y se enrollaron.

Del material laminado en frío obtenido de esa manera se tomaron chapas de muestra que, a escala de laboratorio, se desengrasaron electrolíticamente (tiempo de desengrasado, 5 segundos a una densidad de corriente de 8 A/dm<sup>2</sup>, en un baño de limpieza que contiene silicato). Tras desengrasar, se aclararon durante 5 segundos en agua desmineralizada a 80°C. Tras secar en aire frío, las muestras se empaquetaron fuertemente y se recociéron durante 7 horas a 650°C en atmósfera de argón. La estimación de la superficie en cuanto a intensidad de grafitización se efectuó mediante un microscopio óptico de 1000 aumentos. Para cada muestra se determinó el número de lugares, de 100 lugares de medida elegidos al azar, que mostraban grafito al enfocar la cruz del ocular. Las medidas se efectuaron tanto cerca del lado como en el centro de las muestras, y se hizo la media de las observaciones. De esta manera, la intensidad de grafitización se expresó como grado de cobertura de la superficie. En la superficie tratada como se ha descrito antes se halló un grado de cobertura del 40%. Con tal grado de cobertura se puede suponer que es imposible el revestimiento electrolítico impecable de un fleje.

Para preparar el fleje para deposición electrolítica, se le da una pasada de laminación superficial tras recocer.

EJEMPLO 2

Se repitió varias veces el método según el Ejemplo 1, pero de tal manera que cuando se aclaró tras el desengrasado electrolítico se añadieron al fluido de aclarado, respectivamente, en cada ensayo, 500 mg/l de uno del siguiente grupo de compuestos:

- urea
- tiourea
- tiosemicarbazida
- 10        -tiosulfato amónico
- bórax

La determinación de la intensidad de grafitización como se ha descrito en el Ejemplo 1 mostró, en el orden de los compuestos antes mencionados, un grado de cobertura de 8, 7, 9, 10 y 11%, respectivamente. Incluso con un grado de cobertura del 11% es evidente que la falta superficial que es característica del aspecto de la grafitización ya no tiene lugar perceptiblemente al revestir el metal.

20        EJEMPLO 3

Luego se produjeron 350 rollos laminados en frío, en producción continua, según el método descrito en el Ejemplo 1.

Después se desenrollaron esos 350 flejes laminados en frío, y se limpiaron pasándolos primero por un baño

de inmersión, cepillándolos luego, y pasándolos después por un baño electrolítico en el que se habían añadido a los líquidos del baño compuestos saponificadores, emulgentes y formadores de suspensión. Tras paso por el baño electrolítico, los flejes se cepillaron de nuevo. Los flejes, que se habían limpiado intensamente de contaminantes adheridos, se pasaron luego por un segundo baño de aclarado, se secaron, se enrollaron fuertemente y se recocieron para recristalización bajo las condiciones usuales. Tras recocer, el 15% de los rollos mostraba grafitización superficial. Después se dió a los flejes una pasada de laminación superficial, y se revistieron de metal por electrolisis, bajo condiciones normalizadas. Tras el revestimiento, el 3% de los rollos tuvo que ser descalificado, debido a las faltas superficiales que son características de la grafitización.

#### EJEMPLO 4

Se repitió el ensayo según el ejemplo 3, pero con la diferencia de que dicho segundo baño de aclarado, por el que se pasaron los flejes limpiadores electrolíticamente, contenía 500 mg/l de tiourea.

Tras recristalización por recocido, el 3% de los 350 rollos mostró una ligera grafitización superficial. Tras darles una pasada de laminación superficial en frío, y revestir electrolíticamente bajo condiciones normalizadas, ninguno de los rollos mostró las faltas superficia-

les que son características de la grafitización, lo que redujo la descalificación a cero.

5 Alternativamente, en la realización de este ejemplo, el baño de acondicionamiento que contiene 500 mg/l de tiourea puede estar separado y después de dicho segundo baño de aclarado.

10 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Holanda el 5 de Junio de 1974, bajo el Núm. 74.07528, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- REIVINDICACIONES -

15 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

20 1ª.- Método para producir fleje de acero que tiene una capa de revestimiento metálico, que comprende las etapas de: a) laminar en frío un fleje de acero laminado en caliente, b) limpiar el fleje laminado en frío, mediante un baño electrolítico, c) aclarar el fleje limpia-

do, d) en rollar o empaquetar fuertemente el fleje aclarado, recocerlo y darle una pasada de laminación superficial, y e) aplicar electrolíticamente dicha capa de revestimiento metálico, caracterizado porque en dicha  
5 etapa (c) de aclarado, o después de ella, se pasa el fleje por un baño que contiene, en cantidad adecuada, una sustancia de acondicionamiento o una mezcla de tales sustancias, que se adsorbe preferentemente sobre la superficie del fleje y que, en el recocido, estorba o impide la formación de grafito superficial por el carbono  
10 de dentro del acero.

2ª.- Método según la reivindicación 1ª, donde, antes de la etapa (a) de laminación en frío, el fleje se decapa y aclara.

15 3ª.- Método según la reivindicación 1ª o reivindicación 2ª, donde dicha etapa (b) de limpieza comprende pasar el fleje por un baño de inmersión, cepillarlo, pasarlo por dicho baño de electrolisis, y cepillarlo de nuevo.

20 4ª.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, donde el aclarado de la etapa (c) se efectúa mediante un baño que contiene dicha sustancia acondicionadora o mezcla de ellas.

25 5ª.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, donde dicha sustancia acondicionadora o mezcla

de ellas está presente en un baño por el que se pasa el fleje subsiguientemente a la etapa (c) de aclarado.

5 6ª.- Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la concentración de dicha sustancia acondicionadora o mezcla de tales sustancias, en el baño que la contiene, es entre 10 y 5000 ppm.

10 7ª.- Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde dicha sustancia acondicionadora, o cada una de tales sustancias, tiene una configuración electrónica (configuración  $sp$  ó  $d$ ) tal que se adsorba preferentemente sobre la superficie del fleje.

15 8ª.- Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde dicha sustancia o sustancias acondicionadora(s) se elige(n) del grupo que contiene urea, tiourea, tiosemicarbazida, tiosulfato amónico y bótax.

20 9ª.- Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde al menos el baño de limpieza por electrolisis contiene ortosilicato sódico, con una proporción  $SiO_2/Na_2O$  entre 0,4 y 0,6, y tiene una concentración de cloruro mantenida a  $Cl^- \leq 50$  ppm.

25 10ª.- Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde, en el baño de limpieza por electrolisis, el fleje se carga alternativamente catódica y anódicamente, en relación a los electrodos dispuestos en el baño, y el fleje sale del baño de electrolisis con

carga anódica.

11a.- Método para producir fleje de acero que tiene una capa de revestimiento metálico.

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

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

Madrid,

27 NOV. 1975

P.A.

Alfredo de Llaneros

Por Orden