



ESPAÑA

10 ES	11 NUMERO	454253	12 A1
21	22 FECHA DE PRESENTACION	15.DIC.1975	

P.- 64.623

PATENTE DE INVENCION

Case No.  
R 57443

40 PRIORIDADES:	31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
	643.461	22-12-75	EE.UU.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	G21D, B21C, B21D	

64 TITULO DE LA INVENCION
"METODO MEJORADO DE TRABAJADO EN FRIO DE MATERIAL INTERMEDIO DE METAL FERREO"

71 SOLICITANTE (S)
USS ENGINEERS AND CONSULTANTS, INC.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
600 Grant Street, Pittsburgh, Pensilvania, Estados Unidos de America

72 INVENTOR (ES)
ROBERT McKIM HUDSON y CLAIR JOHN WARNING.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ

LFG

La presente invención se refiere a la manufactura de material intermedio de metal férreo (chapa o fleje) con lubricación superficial perfeccionada, y se refiere particularmente a la producción de chapa negra que es adecuada para uso en procedimientos de embutición y estirado de prensa.

Se está empleando ahora un cierto número de procedimientos para fabricar recipientes, p.ej. recipientes o latas para alimentos, a partir de fleje de acero. De estos, el procedimiento de embutición y estirado para la producción de cuerpos de recipiente sin soldadura está ganando significativa importancia. Básicamente, este procedimiento implica primero embutir la pieza tosca de acero en una copa somera, forzando la pieza tosca por una o más matrices de embutir. Subsiguientemente, la copa embutida se pasa por una o más matrices de estirar, cuyos diámetros interiores son progresivamente menores, teniendo como resultado el adelgazamiento y alargamiento de las paredes laterales de la copa. Una discusión más completa de este procedimiento se presenta, por ejemplo, en la patente de los EE.UU. 3.670.543. Como se muestra en ella, este procedimiento se ha empleado con éxito en la manufactura de recipientes a partir de fleje de acero que está revestido con un metal más blando, p.ej. revestimiento de estaño, que tenga propiedades de autolubricación. Evidentemente, si se pudiera emplear chapa negra en el procedimiento de embutición y estirado se ofrecería al fabricante de latas un ahorro sustancial, en comparación con el uso de chapa de estaño. Sin embargo, dado que la etapa de estirado somete a la pieza tosca a deformación mecáni-

ca y frotamiento extremados, cuando se usa chapa negra se ha encontrado generalmente tanto exco-riación de la ma-  
triz de estirado como fractura de la pieza tosca. Se han desarrollado prácticas especiales de lubricación para  
5 uso de chapa negra. Sin embargo, estas prácticas no han sido totalmente satisfactorias en la eliminación de la exco-riación o han sido excesivamente costosas, disminuyen-  
do seriamente las ventajas económicas de la chapa negra. Por ejemplo, una práctica anterior consistía en usar cha-  
10 pa negra aceitada para la primera embutición, aceitar antes de volver a embutir, y aplicar luego revestimientos de fosfato a la copa nuevamente embutida, antes del esti-  
rado. Para disminuir los costes de fabricación de latas, la operación de nueva embutición se ha eliminado ahora  
15 sustancialmente. Sin embargo, la embutición única parece ser una fabricación más severa, que requiere mejor lubri-  
cación que la secuencia de embutición-nueva embutición. Así, además de eliminar los problemas de exco-riación que  
tienen lugar en la etapa de estirado, también se necesi-  
20 ta una lubricación mejorada en las etapas de embutición. La aplicación de lubricantes especiales a la etapa de em-  
butición, que antes solo había sido necesaria para las etapas de estirado, ha aumentado significativamente el cos-  
te de usar chapa negra. Por tanto, sería deseable si se  
25 pudiese perfeccionar la lubricación de la superficie de la chapa negra, por aplicación de un revestimiento barato sobre ella, el cual revestimiento fuese beneficioso para  
las etapas tanto de embutición como de estirado.

Debido a que el método empleado para perfeccio-  
30 nar la lubricación ha de ser económico desde el punto de

vista tanto del productor del acero como del fabricante de latas, los métodos de revestimiento que se puedan usar "en línea" con las unidades de tratamiento existentes ofrecerán en general mayores beneficios económicos. El presente procedimiento, que implica un aclarado previo al recocido, en soluciones de  $MnSO_4$ , es susceptible de tal producción "en línea". El trabajo que condujo a la presente invención se basó en el concepto de producir sobre la superficie del acero un revestimiento, el cual revestimiento fuese más blando que la propia superficie de acero, algo análogo al uso de estaño de galvanoplastia más blando. Dado que se sabe que los sulfuros metálicos, en general, tienen clasificaciones de dureza Mohr por debajo de la del acero con poco carbono, recocido, el uso de los sulfatos metálicos correspondientes se consideró para aplicación en un aclarado previo al recocido, para la producción de revestimientos de sulfuro metálico, utilizando un método algo análogo al mostrado en la patente de los EE.UU. 3.707.408, de los mismos autores que la presente. En la evaluación de aclarados potencialmente prometedores, se hicieron ensayos a escala de laboratorio con paneles de acero Tipo D, usando soluciones acuosas secadas de un cierto número de sulfatos metálicos, y también un cierto número de otras sales. Las probetas se sumergieron en la respectiva solución, se secaron, y luego se calentaron durante cuatro horas a  $677^{\circ}C$  en una atmósfera con 95%  $N_2$  - 5%  $H_2$  que tenía un punto de rocío menor que  $-40^{\circ}C$ . La selección de estas muestras se efectuó inicialmente utilizando un ensayo de frotamiento, en el que unas muestras se amordazaron entre sí con una fuerza de amordazamiento de

2068 kN/m<sup>2</sup>, y luego se separaron tirando longitudinalmente para (I) medir cuantitativamente la fuerza de tracción requerida, y (II) derivar visualmente una indicación del rayado de la matriz. Se debe recordar que en este ensayo la tendencia al rayado o excoiación es menos severa que la tendencia a la excoiación resultante durante la operación de estirado en la producción de recipientes sin soldadura. Por tanto, se puede llegar fácilmente a la conclusión de que cualquier sistema lubricante que presente tendencias a la excoiación en el ensayo de frotamiento siempre tendría una clasificación mala en los métodos reales de embutición y estirado. Los resultados de este ensayo de selección se presentan en la siguiente Tabla I.

TABLA I

## EVALUACION DE SELECCION - RESULTADOS DEL ENSAYO DE FROTAMIENTO

Tratamiento*	Fuerza de tracción** <sup>3</sup> , kg	Excoiación (rayado de la matriz)
Ninguno	Rompió	Severa
0,1 M MnSO <sub>4</sub>	263	Trazas
0,2 M MnSO <sub>4</sub>	193	Nada
0,1 M Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	291	Ligera
0,2 M Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	272	Nada
0,2 M ZnSO <sub>4</sub>	236	Nada
0,2 M CuSO <sub>4</sub>	209	Nada
0,1 M LiOOCH	309	Nada
0,1 M Mg(OOCH) <sub>2</sub>	350	Media
0,1 M SnSO <sub>4</sub>	363	Media
0,2 M SnSO <sub>4</sub>	263	Media
0,1 M FeSO <sub>4</sub>	359	Media
0,1 M NiSO <sub>4</sub>	Rompió	Ligera
0,1 M CoSO <sub>4</sub>	Rompió	Fuerte
0,2 M [(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ]	Rompió	Media
0,1 M MgSO <sub>4</sub>	Rompió	Ligera
0,1 M Al(OOCH) <sub>3</sub>	Rompió	Severa
0,2 M Pb(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	372	Severa

\* Todas las soluciones de sulfato metálico y molibdato amónico relacionadas en esta tabla contenían también H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1M

<sup>III</sup> La fuerza de amordazamiento para todos estos ensayos fué 2068 kN/m<sup>2</sup>.

Se puede notar antes que las muestras de chapa negra sin tratar excorían mucho y se rompen durante el ensayo de frotamiento. Sin embargo, ciertos aclarados previos parecieron reducir apreciablemente el frotamiento y/o eliminar la excoiación. Por tanto, aquellos aclarados que tanto (I) presentaban una fuerza de tracción menor que aproximadamente 272 kg, y (II) eliminaban la excoiación, se siguieron evaluando en una prensa D & I de laboratorio. Por referencia a la siguiente Tabla II se puede ver que la chapa negra sin tratar presentó excoiación y rayado en la prensa de laboratorio (utilizando matrices de carburo de wolframio y lubricantes DIEGARD) a la segunda o tercera lata, y que luego empeoró progresivamente. Análogamente, la mayoría de los otros tratamientos que parecían prometedores en el ensayo de frotamiento, menos severo, presentaron excoiación a, como máximo, la sexta lata. En contraste, el tratamiento con MnSO<sub>4</sub> permitió producir 24 latas sin excoiación ni rayado.

TABLA II

EVALUACION DE EXCORIACION - PRENSA D & I DE LABORATORIO

<u>Tratamiento</u>	<u>Excoiación</u>
0,2M ZnSO <sub>4</sub> 0,1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4ª pieza - se excoió
0,2M CuSO <sub>4</sub> 0,1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6ª pieza - fuerte rayado
31 g/l Mg(HCO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	2ª pieza - se excoió
0,2M Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 0,1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1ª pieza - se desamordazó
0,2M MnSO <sub>4</sub> 0,1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	24 <sup>M</sup>

<sup>M</sup> El ensayo se terminó tras 24 muestras - como indicativo del éxito de la operación.

Además de reducir apreciablemente la tendencia a la excoiación, el tratamiento con  $MnSO_4$  puso en evidencia unas fuerzas de carga que se aproximaban a las de la chapa con 0,25 kg/kg de estaño, y el aspecto de las latas fué excelente. En otra evaluación utilizando una prensa D & I comercial, el revestimiento de la presente invención evitó las adherencias de matriz, incluso cuando hubo un agarrotamiento de la prensa que produjo copas muy arrugadas. Con chapa negra sin tratar, las copas, muy arrugadas, tienen casi siempre como resultado unas adherencias de la matriz. En algunos casos, cuando se utiliza la prensa D & I comercial, se encontraron ligeras cantidades de excoiación durante la operación de estirado. En esos casos, el análisis de las superficies de las copas mostró que sustancialmente todo el MnS se había eliminado de los lados de la copa durante la embutición. De todas formas, en vista de la significativa reducción de la excoiación que se consiguió, y de las ventajas económicas de este tratamiento, se empleó el procedimiento para tratar cuatro rollos de tamaño natural (cada uno de aproximadamente 4313 kg) de acero Tipo D, limpiados con álcali, electrolíticamente. Estos rollos, con soluciones secadas de  $MnSO_4$  0,2M, se recocieron en caja en un ciclo  $T_1$ . Dos de los rollos se recocieron en una atmósfera HNX, mientras que los otros dos se recocieron utilizando un gas DX. Los rollos recocidos se laminaron luego con temple, hasta un acabado nº 5. Luego, unas muestras del material así producido se evaluaron tanto en el ensayo de frotamiento como en la prensa D & I. Aunque los resultados del ensayo de frotamiento fueron buenos, estas mues-

tras tratadas comercialmente no presentaron el comportamiento anti-excoriación (durante las operaciones de formación de copa) que se consiguió para las muestras tratadas en laboratorio. Una nueva evaluación que comparó las características superficiales del producto tanto aceptable (tratado en laboratorio) como no aceptable (tratado comercialmente) mostró que el principal constituyente superficial del primero era  $MnS-\alpha$  (alabandita). Se determinó además que aunque ambos tratamientos consiguieron un enriquecimiento superficial en Mn, las muestras del grupo aceptable presentaron concentraciones de azufre significativamente mayores. Se halló que las diferencias de concentración de azufre estaban afectadas primordialmente por la naturaleza de la atmósfera de recocido (Tabla III). Dos factores son aquí de primordial importancia: (I) la atmósfera de recocido no debe ser oxidante para el hierro, debido a que la formación de óxidos superficiales interferirá con la reducción del  $MnSO_4$  a  $MnS$ , y (II) el punto de rocío de la atmósfera puede disminuir apreciablemente la cantidad de enriquecimiento superficial en azufre. Así, como se ve en la Tabla III, las atmósferas con un punto de rocío significativamente por encima de  $-32^{\circ}C$  tuvieron como resultado superficies con solo una cantidad pequeña de enriquecimiento en azufre. Este último factor fué el que tuvo como resultado el mal comportamiento de los rollos comercialmente tratados antes indicados, dado que en el recocido comercial en caja se encuentran comúnmente puntos de rocío bien por encima de  $-32^{\circ}C$ , a no ser que se tenga inicialmente especial cuidado en secar la base y asegurar luego un caudal generoso de gas seco de aportación durante todo el ciclo.

TABLA III

EFFECTO DEL PUNTO DE ROCIO DE LA ATMOSFERA DE RECOCIDO  
(6% H<sub>2</sub> - 94% N<sub>2</sub>) SOBRE LA COMPOSICION SUPERFICIAL

Muestra nº	Punto de rocío, °C	Tiempo mantenido a 677°C, hr	Composición superfi- cial (análisis con ra- yos X), tanto por ciento		
			Mn	S	
5	1	-43	8	0,63	2,04
	2	"	16	0,66	1,65
	3	"	24	0,70	1,79
	6	-32	8	0,65	0,52
	8	-26	8	0,64	0,11
10	9	-7	8	0,60	0,10

Por tanto, el método de la presente invención se puede efectuar de la siguiente manera preferida. Se produce chapa negra de la manera usual, es decir, el fleje laminado en caliente se decapa, se aceita y se reduce en frío hasta el espesor final deseado. Luego se eliminan los lubricantes de laminación en frío, p.ej. por un tratamiento alcalino, para producir una superficie limpia a fondo, con el fin de asegurar la aplicación de una película continua de MnSO<sub>4</sub>. Luego se aplica una película de MnSO<sub>4</sub> a la superficie limpia a fondo, es decir, por inmersión o por pulverización de una solución que tiene una concentración de 0,05 a 2,0M de MnSO<sub>4</sub>, preferiblemente 0,1 a 0,5M de MnSO<sub>4</sub>, y dosificando para proporcionar un espesor de película que por subsiguiente secado produzca un revestimiento de 108 a 538 mg de Mn por m<sup>2</sup> de superficie, preferiblemente 161 a 376 mg/m<sup>2</sup> de Mn. La película así dosificada se seca luego a una temperatura menor que 149°C, para eliminar sustancialmente toda el agua físicamente unida. Las temperaturas de secado deben ser lo suficientemente bajas para evitar la oxidación superficial.

La chapa negra, que tiene el revestimiento secado sobre ella, se recuece luego al templado deseado, generalmente un templado  $T_1$ , es decir, lo suficientemente blando para dar forma subsiguientemente. El recocido se puede efectuar, por ejemplo, por recocido en caja, en una atmósfera que tenga un punto de rocío por debajo de aproximadamente  $-32^{\circ}\text{C}$  para proporcionar una concentración superficial de azufre mayor que 0,5%. Se prefieren las atmósferas con punto de rocío por debajo de  $-37^{\circ}\text{C}$ , para conseguir una concentración superficial de azufre más deseable, de aproximadamente 1 a 2%. Se debe observar que las citadas concentraciones superficiales (de Mn y S) representan la concentración media de estos elementos en una capa que se extiende desde la superficie exterior del acero hasta una profundidad de aproximadamente 0,05 mm, según se determina por análisis con rayos X. Así, se toman los valores medios de las concentraciones de Mn y S en una película superficial delgada que es sustancialmente MnS (estequiométricamente 63,1% de Mn y 36,9% de S) con las correspondientes concentraciones de esos elementos en el acero subyacente (típicamente 0,4% de Mn y 0,02% de S), para derivar los valores presentados. Por tanto, un valor presentado de 1 por ciento de S indica que esta es la concentración media de azufre en una capa de 0,05 mm de espesor. El fleje o chapa así recocido se puede laminar con templado después, opcionalmente, para perfeccionar la forma. Si la chapa negra se ha de emplear para la producción de recipientes por un método D & I, el fleje se puede utilizar usando los métodos D & I más usuales, o se puede embutir inicialmente y darle luego un lubricante adicional,

p.ej. un tratamiento con fosfato, antes del estirado de la copa, para disminuir más la tendencia a la excoiación.

Aunque la invención se ha descrito primordialmente en su aplicación a la embutición y estirado de fleje de acero, será fácilmente evidente que el material intermedio de metal férreo se puede revestir por el procedimiento de la presente invención, para proporcionar lubricación superficial, para una variedad de operaciones de formación análogas.

#### REIVINDICACIONES

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:

1ª.- Método mejorado de trabajado en frío de material intermedio de metal férreo con bajo contenido de carbono, en el que antes de dicho trabajado en frío se dispone en la superficie de dicho material un sistema de revestimiento lubricante, en el que la mejora comprende que al menos uno de los lubricantes de dicho sistema es un revestimiento que se dispone (a) limpiando dicha superficie, (b) aplicando a dicha superficie limpiada una solución acuosa consistente esencialmente en  $MnSO_4$  de 0,05 a 2,0M, para disponer sobre ella una película acuosa, (c) dosificando dicha película acuosa en magnitud que proporcione un peso de revestimiento seco de 108 a 538 mg de Mn por  $m^2$  de superficie, (d) secando dicha película acuosa para elimi-

nar de ella sustancialmente toda el agua físicamente unida, y (e) calentando dicho material a una temperatura de aproximadamente 427-899°C en una atmósfera reductora, para reducir dicho sulfato y disponer de una concentración superficial de azufre sobre él, por encima de aproximadamente 0,5%.

2<sup>a</sup>.- Método según la reivindicación 1<sup>a</sup>, donde la concentración de solución es de 0,1 a 0,5M en  $MnSO_4$ , y dicha película acuosa se dosifica para proporcionar un peso de revestimiento seco de 161 a 377  $mg/m^2$  de Mn.

3<sup>a</sup>.- Método según la reivindicación 1<sup>a</sup>, donde dicho calentamiento se efectúa bajo condiciones suficientes para proporcionar una concentración superficial de azufre de aproximadamente 1 a 2%.

4<sup>a</sup>.- Un procedimiento mejorado para producir material de fleje de metal férreo con bajo contenido de carbono, en el que dicho material se emplea en la producción de recipientes sin soldadura por embutición y estirado del mismo, comprendiendo dicho procedimiento la etapa de recocer fleje reducido en frío a una temperatura de aproximadamente 538 a 816°C para liberar las tensiones del mismo, en el que la mejora comprende disponer un revestimiento lubricante sobre al menos una superficie de dicho material, lo que comprende, antes de dicho recocido, (a) aplicar a una superficie limpiada de dicha chapa una solución acuosa consistente esencialmente en  $MnSO_4$  de 0,05 a 2,0M, para disponer una película de dicha solución sobre dicha superficie, (b) dosificar dicha película a un espesor que tenga como resultado un peso de revestimiento de 108 a 538  $mg/m^2$  de Mn cuando esté seco, (c) secar dicha película,

y (d) efectuar dicho recocido bajo condiciones reductoras suficientes para disponer, sobre la superficie tratada de dicho material, de una concentración superficial de azufre mayor que 0,5%.

5            5ª.- Procedimiento según la reivindicación 4ª, donde dicho material se recuece en caja en una atmósfera reductora que tiene un punto de rocío por debajo de  $-32^{\circ}\text{C}$ .

10           6ª.- Procedimiento según la reivindicación 4ª, donde la concentración de dicha solución es de 0,1 a 0,5M en  $\text{MnSO}_4$ , y dicha película acuosa se dosifica para proporcionar un peso de revestimiento seco de 161 a 377  $\text{mg}/\text{m}^2$  de Mn.

15           7ª.- Procedimiento según la reivindicación 6ª, donde dicho recocido se efectúa de manera que proporcione un revestimiento que contiene  $\text{MnSO}_4$ .

8ª.- Método mejorado de trabajado en frío de material intermedio de metal férreo.

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

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

Madrid, 15.DIC.1976

P.A.

25

Alberio de Elzaburu  
Por Poder

30           CAL.