(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 667 468**

(51) Int. CI.:

C21D 8/06 (2006.01)
C21D 9/52 (2006.01)
C21D 9/573 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.02.2009 PCT/EP2009/051679**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **05.11.2009 WO09132868**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.02.2009 E 09737912 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.04.2018 EP 2271779**

(54) Título: **Filamento de acero patentado en bismuto**

(30) Prioridad:

30.04.2008 EP 08155484

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.05.2018

(73) Titular/es:

NV BEKAERT SA (100.0%)
Bekaertstraat 2
8550 Zwevegem, BE

(72) Inventor/es:

VANOVERBERGHE, KOEN;
DEKEYSER, WILLEM y
MEERSSCHAUT, DIRK

(74) Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Filamento de acero patentado en bismuto

Campo técnico

De acuerdo con un aspecto, la invención se refiere a un método de enfriamiento controlado de un filamento de acero de alto contenido en carbono.

De acuerdo con un segundo aspecto, la invención se refiere a un filamento de acero al carbono trefilado en frío obtenible mediante un método de enfriamiento controlado de un filamento de acero de alto contenido en carbono.

De acuerdo con un tercer aspecto, la invención se refiere a una instalación para el enfriamiento controlado continuo de un filamento de acero de alto contenido en carbono.

Técnica antecedente

Los filamentos de acero trefilados en frío de alto contenido en carbono se conocen en la técnica. El trefilado en frío se aplica para obtener el diámetro final y para aumentar la resistencia a la tracción del filamento de acero. Sin embargo, el grado de trefilado está limitado. Cuanto más alto es el grado de trefilado, más frágil es el filamento de acero y más difícil es reducir aún más el diámetro del filamento de acero sin causar demasiadas fracturas de filamento. Los diámetros de alambrón disponibles en el mercado son típicamente de 5,50 mm o 6,50 mm. No resulta posible el trefilado directo del alambrón hasta lograr diámetros muy finos.

El grado de trefilado limitado mencionado anteriormente es la razón por la que las diversas etapas de trefilado se alternan con uno o más tratamientos térmicos intermedios. Estos tratamientos térmicos "reorganizan" la estructura de metal interna de los filamentos de acero de tal manera que es posible una deformación adicional sin aumentar la frecuencia de las fracturas de los filamentos. El tratamiento térmico es principalmente un tratamiento de patentado, es decir, el calentamiento hasta por encima de la temperatura de austenización seguido del enfriamiento del filamento de acero hasta entre 500 °C y 680 °C que permite de este modo la transformación de austenita en perlita.

La técnica anterior ha proporcionado varias maneras de llevar a cabo la fase de enfriamiento y la transformación de autenita en perlita.

La fase de enfriamiento o la fase de transformación pueden llevarse a cabo en un baño de plomo o una aleación de plomo, tal como se divulga en el documento GB-B-1011972 (con fecha de presentación el 14 de noviembre de 1961). Desde un punto de vista metalúrgico, esta es la mejor manera de obtener una estructura de metal adecuada para permitir un trefilado adicional del alambre de acero. La razón es que, teniendo en cuenta la buena transferencia térmica entre el plomo en estado fundido y el alambre de acero, la transformación de austenita en perlita es más o menos isotérmica. Esto ofrece un tamaño pequeño de los granos del alambre de acero transformado de este modo, una estructura metalográfica muy homogénea y una extensión baja en la resistencia a la tracción intermedia del alambre patentado. Sin embargo, un baño de plomo puede causar problemas medioambientales considerables. Cada vez más, la legislación es tal que el plomo está prohibido debido a su impacto negativo en el medio ambiente. Además, el plomo puede retirarse por arrastre con el alambre de acero causando problemas de calidad en las etapas de procesamiento aguas abajo del alambre de acero. Por tanto, desde hace varios años, ha existido la necesidad creciente de evitar el plomo en el procesamiento de alambres de acero y de tener métodos de transformación o enfriamiento alternativos.

Los documentos EP-A-0 181 653 (con fecha de prioridad el 19 de octubre de 1984) y EP-B1-0 410 501 divulgan el uso de un lecho fluidizado para la transformación de austenita en perlita. Un gas, que puede ser una combinación de aire y gas de combustión, fluidiza un lecho de partículas. Estas partículas se encargan del enfriamiento de los alambres de acero. Una tecnología de lecho fluidizado puede dar al alambre de acero patentado una estructura de metal adecuada con tamaños de grano finos y una estructura metalográfica relativamente homogénea. Además, un lecho fluidizado evita el uso de plomo. Sin embargo, un lecho fluidizado requiere altos costes de inversión para la instalación y altos costes de funcionamiento y de mantenimiento.

La transformación de austenita en perlita también puede realizarse en un baño de agua, tal como se divulga en el documento EP-A-0 216 434 (con fecha de prioridad el 27 de septiembre de 1985). A diferencia de la tecnología de lecho fluidizado, el patentado en agua tiene la ventaja de bajos costes de inversión y bajos costes de funcionamiento. Sin embargo, el patentado en agua puede dar problemas a los diámetros de alambre más pequeños que 2,8 mm. La razón es que el contenido de calor de un alambre de acero es proporcional a su volumen y el volumen de un alambre de acero es proporcional a d^2, en el que d es el diámetro del alambre de acero:

$$\text{contenido de calor} = C_1 \times d^2$$

La superficie de un alambre es proporcional a su diámetro d:

$$\text{superficie} = C_2 \times d$$

Como resultado, la velocidad de enfriamiento, que es proporcional a la superficie e inversamente proporcional al contenido de calor, es inversamente proporcional al diámetro d:

$$\text{velocidad de enfriamiento} = (C_2 \times d) / (C_1 \times d^2) = C_3 / d$$

La consecuencia es que los alambres de acero finos se enfrían demasiado rápido, lo que aumenta los riesgos de formación de bainita o martensita.

El documento EP-0 524 689 (con fecha de prioridad el 22 de julio de 1991) divulga una solución para el problema mencionado anteriormente con el patentado en agua. El enfriamiento se realiza mediante dos o más períodos de enfriamiento en agua alternados con un o más períodos de enfriamiento en aire. La velocidad de enfriamiento en aire no es tan alta como en agua. Alternando el enfriamiento en agua con el enfriamiento en aire se evita la formación de bainita o martensita para los alambres de acero con un diámetro mayor que aproximadamente 1,10 mm. Al igual que con el patentado en agua, este patentado en agua/aire/agua es barato en cuanto a inversión y barato en cuanto a costes de mantenimiento. Sin embargo, un método de patentado en agua/aire/agua también tiene sus limitaciones inherentes. Una primera limitación es que, para los diámetros de alambre muy finos, el baño de agua más pequeño también puede causar riesgo de formación de bainita o martensita. Una segunda limitación es que el patentado en agua/aire/agua da como resultado una estructura de metal que es demasiado blanda, es decir, con tamaños de grano que son mayores que los tamaños de grano obtenibles con el patentado en plomo o con el patentado en lecho fluidizado. Esta estructura blanda se caracteriza por una resistencia a la tracción reducida. Además, la estructura metalográfica no es tan homogénea y la extensión en la resistencia a la tracción intermedia del alambre patentado puede ser alta.

La cancelación de todos los baños de agua y el uso de únicamente el patentado en aire es una opción con la ventaja de que el riesgo de formación de bainita o martensita no es existente o está muy limitado. Sin embargo, el patentado en aire conduce a estructuras de metal menos homogéneas e incluso más blandas que el patentado en agua o el patentado en agua/aire/agua.

La técnica anterior ilustra que existe la necesidad de una manera favorable con el medio ambiente de enfriamiento continuo y controlado de alambre de acero que proporcione alambres de acero intermedios con un nivel intermedio alto de resistencia a la tracción del alambre patentado, un tamaño de grano pequeño y una estructura metalográfica homogénea.

Divulgación de la invención

Un objeto general de la presente invención es evitar los inconvenientes de la técnica anterior.

Un primer objeto de la presente invención es proporcionar un método de patentado y una instalación que no sea perjudicial para el medio ambiente.

Un segundo objeto de la presente invención es proporcionar un método de patentado y una instalación que proporcione una estructura de metal al alambre de acero comparable a la estructura de metal obtenida mediante el patentado en plomo o el patentado en lecho fluidizado.

Un tercer objeto de la presente invención es evitar los problemas de calidad en el procesamiento aguas abajo del alambre de acero después del patentado.

Un cuarto objeto de la presente invención es proporcionar un método de enfriamiento controlado y continuo de un alambre de acero, independientemente del diámetro del alambre de acero.

De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un método de enfriamiento controlado y continuo de un filamento de acero de alto contenido en carbono, por ejemplo, un método de patentado de un filamento de acero de alto contenido en carbono. El método comprende las etapas de poner en contacto el filamento de acero con bismuto y sin plomo durante la fase de enfriamiento.

El alambre de acero se conduce a través de un baño de bismuto sin plomo. Este baño no contiene plomo.

De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un filamento de acero al carbono trefilado en frío obtenible mediante el método de acuerdo con el primer aspecto.

Las expresiones "filamento de acero al carbono" se refieren a un filamento de acero con una composición de acero al carbono simple en la que el contenido de carbono varía entre el 0,10 % y el 1,20 %, preferiblemente entre el

0,45 % y el 1,10 %. La composición de acero también puede comprender entre el 0,30 % y el 1,50 % de manganeso y entre el 0,10 % y el 0,60 % de silicio. Las cantidades de azufre y fósforo están ambas limitadas al 0,05 % cada uno. La composición de acero también puede comprender otros elementos, tales como cromo, níquel, vanadio, boro, aluminio, cobre, molibdeno, titanio. El resto de la composición de acero es hierro. Los porcentajes mencionados anteriormente son todos porcentajes en peso.

El filamento de acero al carbono trefilado en frío tiene sobre su superficie trazas de bismuto. Las expresiones "sobre su superficie" se refieren a las monocapas 1 - 3 más superiores.

El término "trazas" significa que las cantidades están ahí, pero están tan limitadas que estas no tienen ninguna otra función que no sea un resto restante de una operación o etapa de proceso anterior.

Las trazas de bismuto son el resto restante de un tratamiento de patentado anterior con bismuto. Después del tratamiento de patentado, el alambre de acero se ha trefilado en frío hasta dar un filamento de acero con su diámetro final.

Como cuestión de un primer ejemplo, tal filamento de acero al carbono trefilado en frío puede usarse como alambre de sierra.

Como cuestión de un segundo ejemplo, tal filamento de acero al carbono trefilado en frío puede usarse en cables de acero para el refuerzo de productos de caucho o de productos poliméricos.

En ambas aplicaciones, como alambre de sierra o como filamento de acero en un cable de acero, los filamentos de acero pueden recubrirse con un recubrimiento de metal que proporcione resistencia a la corrosión o con un recubrimiento de metal que conduzca a una adhesión mejorada con caucho o con polímeros.

El bismuto es un metal frágil, de color blanco y cristalino con una temperatura de fundición baja (271,3 °C). Aunque es un metal pesado, el bismuto es reconocido como uno de los elementos más seguros desde el punto de vista del medio ambiente y la salud. El bismuto no es cancerígeno. Por tanto, el uso de bismuto evita los problemas medioambientales típicos que se tienen al usar el plomo. En lo sucesivo en el presente documento, se mencionarán otras ventajas del uso de bismuto.

El uso de bismuto en lugar de plomo para el patentado de un alambre de acero da como resultado una transformación isotérmica comparable de austenita en perlita y propiedades, tales como un tamaño de grano pequeño, una estructura metalográfica muy homogénea y una resistencia a la tracción intermedia alta del alambre patentado, que son comparables a aquellos obtenidos por medio del patentado en plomo. El baño de bismuto no contiene plomo.

Cuando se toman medidas adecuadas, tal como se explicará en lo sucesivo en el presente documento, la retirada por arrastre de bismuto puede estar limitada a cantidades muy pequeñas. Como resultado, no existen efectos desventajosos de bismuto en las etapas de procesamiento de la corriente aguas abajo del alambre de acero.

El patentado en bismuto puede realizarse con diámetros de alambres intermedios muy finos. Por tanto, se pueden obtener diámetros de filamentos finales muy finos y resistencias finales a la tracción altas después del trefilado de alambre final.

De acuerdo con un tercer aspecto de la presente invención, se proporciona una instalación para el enfriamiento continuo y controlado de un filamento de acero de alto contenido en carbono. La instalación comprende un baño de bismuto sin plomo. El filamento de acero se pone en contacto con el bismuto dentro del baño durante la fase de enfriamiento.

En una realización preferible de la invención, el baño de bismuto tiene dos o más zonas que permiten una supervisión y/o control de la temperatura por separado.

En otra realización preferida de la invención, se hacen esfuerzos para reducir la cantidad de bismuto en la instalación. La razón es que, en comparación con el plomo, el bismuto es relativamente caro. Una de las maneras de reducir el volumen de bismuto es introducir organismos muertos en el baño. El término organismos muertos se refiere a organismos que no tienen otra función que la de reducir la cantidad de bismuto.

Breve descripción de las figuras en los dibujos

La Figura 1 muestra una sección longitudinal de una realización de un baño de bismuto;

la Figura 2 muestra una sección transversal de otra realización de un baño de bismuto.

Modo/s de llevar a cabo la invención

La Figura 1 ilustra la etapa de enfriamiento en el tratamiento de patentado de un alambre de acero 10. Un alambrón de alto contenido en carbono, en primer lugar, se ha trefilado en frío hasta lograr un alambre de acero intermedio con un diámetro de alambre de acero intermedio. Este diámetro de alambre de acero intermedio puede variar dentro de un gran intervalo, puesto que el enfriamiento en bismuto es independiente del diámetro del alambre. El diámetro de alambre de acero intermedio puede descender a 0,70 mm e inferior.

El alambre de acero 10 intermedio, en primer lugar, se calienta en un horno (no mostrado) hasta por encima de la temperatura de austenización, por ejemplo, a aproximadamente 900 °C para un 0,80 % en peso de acero al carbono. Inmediatamente después de salir del horno, el alambre de acero 10 se guía en un baño 12 de bismuto 14.

A continuación, pueden usarse los baños de plomo existentes como baño de bismuto, simplemente reemplazando el bismuto por plomo. Sin embargo, el bismuto es más caro que el plomo, por lo que se toman medidas preferentemente para reducir el volumen de bismuto requerido.

El baño 12 de bismuto 14 puede comprender organismos muertos, tales como un bloque de hierro 16 ficticio. La función de estos organismos muertos no es otra que la de reducir la cantidad requerida de bismuto.

La Figura 2 ilustra otra realización de una instalación 20 en la que se han realizado esfuerzos para reducir la cantidad requerida de bismuto 14. Un número de alambres de acero 10 paralelos circula en un baño pequeño de bismuto 14 que se posiciona por medio de elementos de soporte 24 "al baño maría" en un baño más grande de una sal en estado fundido o de plomo 22.

La longitud del baño 12 de bismuto puede dividirse en dos o más zonas con una supervisión y/o control individual y por separado de la temperatura. Como cuestión de ejemplo únicamente, el baño puede dividirse en dos zonas. Una primera zona contiene medios para el calentamiento y para el enfriamiento. La segunda zona contiene medios para el calentamiento únicamente, puesto que los alambres de acero 10 ya se han enfriado en gran medida.

El calentamiento del baño de bismuto puede realizarse por medio de quemadores externos, por medio de bobinas de inmersión eléctricas o por inducción. El enfriamiento local del baño de bismuto puede realizarse por medio de la circulación de aire o gas en tubos dentro y alrededor del baño.

Estructura de metal del alambre de acero intermedio

Los experimentos con un alambre de acero al carbono intermedio del 0,80 % en peso de 1,48 mm de diámetro han mostrado que puede obtenerse una resistencia a la tracción intermedia R_m que es casi tan alta, es decir, el 99 %, de la resistencia a la tracción intermedia R_m de un mismo alambre de acero patentado en un baño de plomo.
De manera similar, el tamaño de grano del alambre de acero intermedio patentado en un baño de bismuto es comparable al tamaño de grano de un mismo alambre de acero patentado en un baño de plomo.
Igualmente, la homogeneidad de la estructura metalográfica del alambre de acero intermedio patentado en un baño de bismuto es más o menos igual a la homogeneidad de la estructura metalográfica del alambre de acero intermedio patentado en un baño de plomo.

Los alambres de acero patentados en un baño de bismuto también tienen la ventaja de que tiene lugar una descarburización muy limitada o nula, es decir, la pérdida del carbono en la superficie del alambre de acero.

Retirada por arrastre de bismuto

La retirada por arrastre de bismuto puede evitarse o al menos limitarse a un grado muy alto si el baño de bismuto se mantiene libre, en la medida de lo posible, de los óxidos y si una capa de óxido está presente sobre la superficie del alambre de acero. El baño de bismuto puede mantenerse sustancialmente libre de óxidos cuando se recubre el baño de bismuto por medio de antracita. Además de los óxidos de hierro producidos durante la austenización, los óxidos de hierro también pueden producirse en el interior del baño de bismuto, puesto que la tasa de corrosión del acero por el bismuto líquido es bastante alta. Los óxidos de hierro FeO, Fe_2O_3 y Fe_3O_4 no reaccionan con el bismuto y no proporcionan retirada por arrastre. Solo el Fe puede causar la retirada por arrastre de Bi. Esto está en contraste con un baño de plomo, en el que tanto el Fe como el Fe_2O_3 pueden causar la retirada por arrastre de Pb.

Por tanto, la cantidad de bismuto retirado por arrastre puede mantenerse a un mínimo y, por tanto, la posible contaminación de las etapas de procesamiento aguas abajo.

Cantidades de bismuto todavía sobre el alambre de acero final.

A pesar de que la retirada por arrastre de bismuto está muy limitada, las trazas de bismuto todavía pueden observarse sobre el filamento de acero final, es decir, incluso después del recubrimiento del alambre de acero intermedio con latón o zinc y después del trefilado del alambre de acero hasta dar un filamento de acero final con un

diámetro, por ejemplo, por debajo de 0,40 mm, por ejemplo, por debajo de 0,30 mm, por ejemplo, por debajo de 0,20 mm.

Las trazas de bismuto pueden detectarse mediante la técnica de espectrometría de masas de iones secundarios por tiempo de vuelo (ToF-SIMS). La ToF-SIMS proporciona información sobre la composición atómica y molecular de las una a tres monocapas más superiores con sensibilidades en nivel de ppm y resoluciones laterales de hasta 100 nm. La ToF-SIMS no es una técnica inherentemente cuantitativa porque las intensidades detectadas dependen de la composición química del material ambiente (el denominado "efecto de matriz"). Puede obtenerse información semicuantitativa si el entorno químico de las muestras a comparar es similar.

En cuanto a las mediciones de la ToF-SIMS de la presente invención, se usó un instrumento de SIMS ION-TOF "TOF-SIMS IV". El bombardeo de iones de la superficie se realizó usando Bi_1^+ resp. C_{60}^+ a 25 keV de energía. Se tomaron espectros de un área de 20 µm x 20 µm. Se detectaron solo iones secundarios positivamente cargados. Cada muestra se limpió por pulverización por bombardeo iónico con C_{60}^+ de 10 keV durante al menos diez segundos antes del análisis para retirar las contaminaciones orgánicas de la superficie.

Tabla 1: Resultados con pistola de análisis de C60+

	Referencia 1		Referencia 2 Invención		Referencia 3	
	1	2	1	2	1	2
Iones de Bi	0,06	0,07	1,54	1,71	0,06	0,07

La Referencia 1 se refiere a un filamento de acero recubierto de latón de 0,120 mm (120 µm) que se ha patentado en una instalación de agua/aire/agua.
La Referencia 2, la "Invención", se refiere a un filamento de acero recubierto de latón de 0,120 mm (120 µm) que se ha realizado de acuerdo con la presente invención. La Referencia 3 se refiere a un filamento de acero recubierto de latón de 0,120 mm (120 µm) que se ha patentado en un baño de plomo.
El número "1" se refiere a la primera posición, el número "2" se refiere a una segunda posición.

Tabla 2: Resultados con la pistola de análisis de Bi_1^+

	Referencia 1		Referencia 2 Invención		Referencia 3	
	1	2	1	2	1	2
Iones de Bi	2,05	2,29	11,12	11,80	2,69	2,41

Las muestras fueron las mismas que para la Tabla 1.
Las abreviaturas tienen el mismo significado que en la Tabla 1.

En general, cuando se lleva a cabo el análisis con una pistola de C_{60}^+, una muestra de invención proporciona cantidades que son al menos ocho, por ejemplo, diez veces mayores que las cantidades medidas en las muestras que no han pasado por un baño de bismuto en el patentado.

También, en general, cuando se lleva a cabo el análisis con una pistola de Bi_1^+, una muestra de invención proporciona cantidades que son al menos dos, por ejemplo, tres veces mayores que las cantidades medidas en las muestras que han pasado por un baño de bismuto en el patentado.

Tanto la pistola de análisis de C60+ como la pistola de análisis de Bi_1^+ proporcionan valores numéricos incluso en las muestras que no se han pasado por un baño de bismuto. Esto tiene que ver con la naturaleza muy sensible del análisis y con el carácter muy local, por ejemplo, se han investigado áreas de solo 20 µm x 20 µm. El nivel de iones de Bi en las muestras de Referencia 1 y en las muestras de Referencia 2 deben considerarse como interferencia inevitable.

En general, se puede afirmar que, para las muestras de la invención, Bi se ha detectado claramente por encima del nivel de interferencia (= 8 a 10 veces con una pistola de $C60^+$ y de 2 a 3 veces con una pistola de Bi_1^+) y Pb se ha detectado al nivel de interferencia.

En cuanto a los alambres que se han patentado en baños de PbBi, tanto Bi como Pb se han detectado por encima del nivel de interferencia.

REIVINDICACIONES

1. Un método de enfriamiento continuo y controlado de un filamento de acero de alto contenido en carbono, comprendiendo dicho método la etapa de poner en contacto dicho filamento de acero con bismuto y no con plomo, en el que dicho contacto se realiza conduciendo dicho filamento de acero a través de un baño de bismuto sin plomo.

2. Un filamento de acero al carbono trefilado en frío obtenido mediante un método, tal como se reivindica en la reivindicación 1.

3. Un alambre de acero de acuerdo con la reivindicación 2, en el que dicho alambre de acero es un alambre de sierra.

4. Un cable de acero adaptado para el refuerzo de productos de caucho o de productos de polímero, comprendiendo dicho cable de acero uno o más filamentos de acero de acuerdo con la reivindicación 2.

5. Una instalación para el enfriamiento continuo y controlado de un filamento de acero de alto contenido en carbono, comprendiendo dicha instalación un baño de bismuto sin plomo, en la que dicho filamento de acero se pone en contacto con dicho bismuto.

6. Una instalación de acuerdo con la reivindicación 5, en la que dicho baño tiene dos o más zonas que permiten una supervisión y un control de temperatura por separado.

7. Una instalación de acuerdo con la reivindicación 5 o 6, en la que dicho baño comprende organismos con el fin de reducir el volumen de bismuto necesario.

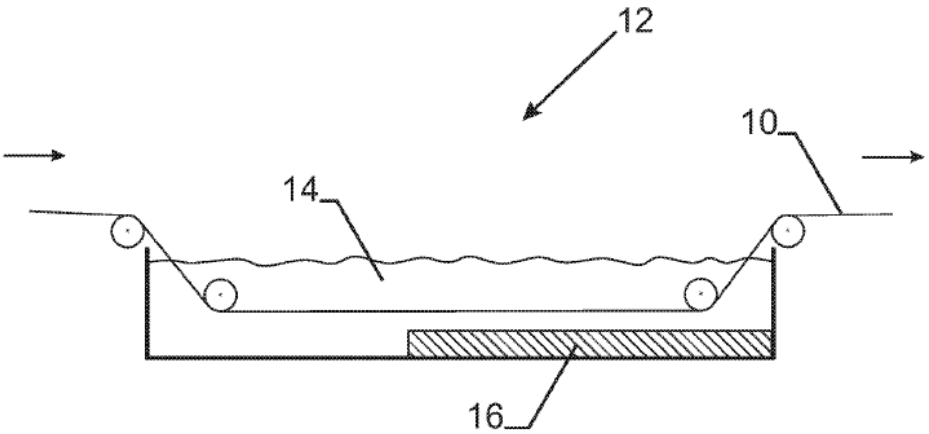

Fig. 1

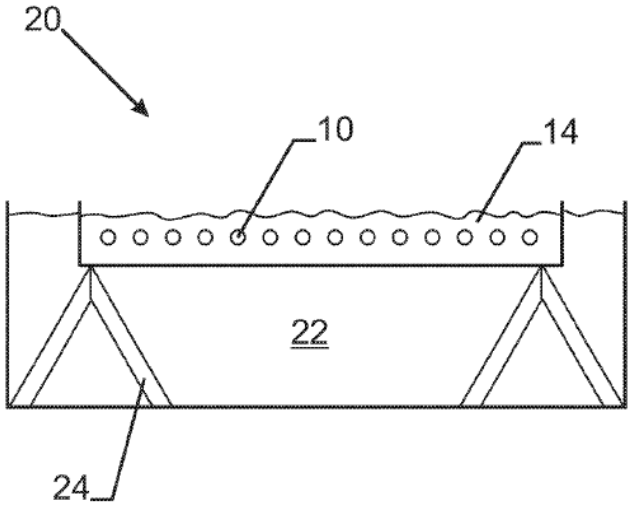

Fig. 2