



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 364 548**

51 Int. Cl.:
C23C 2/12 (2006.01)
C23C 2/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **00957724 .8**
96 Fecha de presentación : **24.08.2000**
97 Número de publicación de la solicitud: **1218563**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.07.2002**

54 Título: **Un producto de acero, producto de acero recubierto y un método de recubrimiento de un producto de acero.**

30 Prioridad: **07.10.1999 US 414766**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
06.09.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
06.09.2011

73 Titular/es: **SEVERSTAL SPARROWS POINT, L.L.C.**
1430 Sparrow Point Blvd.
Sparrows Point, Minnesota 21219, US

72 Inventor/es: **Friedersdorf, Fritz, J.;**
McDevitt, Erin, T. y
Rommal, H., E., George

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

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

Un producto de acero, producto de acero recubierto y un método de recubrimiento de un producto de acero

El presente invento se refiere a una composición de recubrimiento, un productor de acero recubierto y un método de preparar una composición de recubrimiento de aluminio-zinc empleando cantidades efectivas de un compuesto constituyente en partículas para mejorar el comportamiento frente a las manchas de herrumbre en la flexión bajo tensión y el aspecto de la chapa cuando se pinta, y reducir el tamaño de las facetas de las flores de cinc.

El recubrimiento de componentes de acero con aleaciones de recubrimiento a base de aluminio, denominado comúnmente recubrimiento por inmersión en caliente, es bien conocido en la técnica anterior. Un tipo de recubrimiento particular es comercializado bajo la marca registrada Galvalume®, propiedad de BIEC International, Inc., y representativo de una aleación de recubrimiento de aluminio-cinc.

Estos materiales son ventajosos como materiales de construcción, en particular para la construcción de paredes y de techos debido a su resistencia a la corrosión, su duración, a que reflejan el calor y a su comportamiento ante la pintura. Típicamente, estos materiales se fabrican haciendo pasar un producto de acero tal como la chapa o placa a través de un baño de una composición de recubrimiento de aleación fundida que comprende aluminio, cinc y silicio. La cantidad de recubrimiento aplicado a los productos de acero se controla por barrido y, luego, los productos se enfrían. Una característica del recubrimiento aplicado al producto de acero es su tamaño de grano o el tamaño de las facetas de las flores de cinc.

Las patentes norteamericanas núms. 3.343.930, de Borzillo y otros, 5.049.202, de Willis y otros, y 5.789.089, de Maki y otros, describen métodos y técnicas para la fabricación de chapas de acero recubiertas con estas aleaciones de aluminio-cinc. Las tres referencias se incorporan en su totalidad a este documento como referencia.

La solicitud de patente europea núm. 0905270 A2, de Komatsu y otros, describe otro proceso de recubrimiento utilizando cinc, aluminio y magnesio. Esta solicitud se refiere a la resolución de los problemas de corrosión asociados con los baños que contienen magnesio como elemento de la aleación. Además, se describe que el indeseable diseño de franjas que aparece en los baños que contienen magnesio, no se produce en los baños sin magnesio.

La patente norteamericana núm. 5.571.566, de Cho, describe otro método de fabricar chapa de acero recubierta utilizando una aleación de aluminio-cinc-silicio. El objeto de la patente de Cho es proporcionar un método de producción más eficaz para fabricar chapa de acero recubierta. Cho consigue este objeto reduciendo al mínimo de manera uniforme el tamaño de las flores de cinc al introducir gran número de partículas de flores de cinc en el recubrimiento, lo cual limita el subsiguiente crecimiento de las flores de cinc dado que estas partículas interfieren con su crecimiento respectivo, dando como resultado un menor tamaño de las facetas de las flores de cinc. El efecto de siembra se consigue utilizando titanio como parte de la composición de recubrimiento fundida.

Una descripción similar en lo que respecta al uso de titanio en baños de recubrimiento para reducir al mínimo el tamaño de las facetas de las flores de cinc se describe en un artículo titulado "Reducción al mínimo del tamaño de las facetas de las flores de cinc Galvalume por adición de titanio al baño de recubrimiento", de Cho, presentado en la conferencia INTERZAC 94, en Canadá, en 1994. En este artículo, el autor indica que elementos tales como el titanio, el boro y el cromo producen flores de cinc más finas en un recubrimiento Galvalume, siendo dicha exposición consistente con la descripción de la patente de Cho.

A pesar de las mejoras sugeridas por Cho, el producto de acero recubierto utilizado en la actualidad, todavía presenta desventajas. Una desventaja reside en que, cuando ha de pintarse el producto de acero recubierto, se necesita una laminación en frío para aplanar el producto como preparación para pintarlo. Otro problema reside en el agrietamiento cuando el producto es una chapa y se le dobla. Cuando se dobla este producto en forma de chapa, el recubrimiento puede agrietarse, dejando las grietas el acero al descubierto y expuesto a la acción del ambiente y a una corrosión prematura. Con las chapas de acero recubiertas de que puede disponerse en la actualidad, pueden formarse grandes grietas, con lo que se compromete la resistencia a la corrosión del producto de acero.

A la vista de las deficiencias de la técnica anterior, ha surgido la necesidad de proporcionar un producto de acero recubierto con aluminio-cinc con un comportamiento mejorado a la flexión, un tamaño reducido de las facetas de las flores de cinc y cuya superficie pintada ofrezca un mejor aspecto. El presente invento resuelve esta necesidad proporcionando un método de recubrir un producto de acero, una composición de recubrimiento y un artículo de acero recubierto que, cuando se experimenta agrietamiento de la superficie durante la flexión, sigue siendo resistente a la corrosión, y que no requiere laminación en frío cuando se pinta el producto de acero. La composición de recubrimiento está modificada con uno o más compuestos constituyentes en partículas, tales como boruro de titanio y boruro de aluminio.

En consecuencia, el objeto del presente invento es proporcionar un método de recubrir un producto de acero redu-

ciendo efectivamente el tamaño de las facetas de las flores de cinc con respecto al de los recubrimientos usuales, con o sin el titanio elemental.

De acuerdo con el presente invento, este objeto se consigue merced al método de acuerdo con la reivindicación 1, y a un artículo de acero recubierto de acuerdo con la reivindicación 6. En las reivindicaciones subordinadas se describen realizaciones preferidas.

El constituyente puede prepararse de diversas formas como parte de la operación de modificación, por ejemplo, como parte de un baño o un lingote de aleación primaria o precursora que contenga, principalmente, aluminio, añadiéndose luego la aleación primaria a un baño de aluminio-cinc en las proporciones necesarias para llegar a una composición final del baño adecuada para el recubrimiento y lograr los beneficios del invento como resultado del constituyente modificador. El constituyente puede añadirse a la aleación primaria como compuestos en partículas o puede formarse in situ en la aleación primaria para su adición al baño de recubrimiento real.

Más particularmente, la composición del baño de recubrimiento puede modificarse: (1) añadiendo directamente las partículas (como un polvo) al baño de recubrimiento o un crisol de fusión previa que alimente al baño de recubrimiento; (2) añadiendo un lingote que contenga las partículas requeridas; el lingote puede consistir en aluminio con partículas, cinc con partículas, una aleación de cinc-aluminio con partículas, etc.; el lingote puede añadirse a un crisol de recubrimiento principal o a un crisol de fusión previa; (3) añadir un baño fundido que contenga las partículas requeridas, en el que el líquido puede consistir en aluminio con partículas, cinc con partículas, una aleación de cinc-aluminio con partículas, etc.; (4) reacción in situ en el crisol principal o en crisol de fusión previa, por ejemplo por reacción de especies elementales tales como titanio y boro en una masa en fusión para la alimentación de aluminio, o la reacción de sales en el crisol para la masa fundida de alimentación para producir partículas. Cuando el constituyente es un boruro, un porcentaje en peso preferido del constituyente como parte del baño de recubrimiento puede estar comprendido en el intervalo de entre 0,001 y 0,5%, aproximadamente. Cuando el constituyente es un carburo, un porcentaje en peso preferido puede estar comprendido en el intervalo de entre 0,0005 y 0,01%, aproximadamente.

El invento proporciona, también, un artículo de acero recubierto empleando un recubrimiento que contiene el compuesto constituyente en partículas así como la composición de recubrimiento aplicada al producto de acero. El producto es, de preferencia, una placa o chapa de acero destinada a la construcción.

Se hace referencia ahora a los dibujos que ilustran el invento, y en los que:

la figura 1 es una gráfica que compara el uso de boruro de titanio y titanio como aditivos fundidos para el recubrimiento por inmersión en caliente en términos de tamaño de las facetas de las flores de cinc y de contenido de titanio,

la figura 2 es una gráfica que compara el uso de boruro de titanio y boruro de aluminio como aditivos en fusión para el recubrimiento por inmersión en caliente en términos de tamaño de las facetas de las flores de cinc y de contenido de boro,

la figura 3 es una gráfica que compara el uso de carburo de titanio como aditivo en fusión para el recubrimiento por inmersión en caliente en términos de tamaño de las facetas de las flores de cinc y de contenido de carbono,

la figura 4 es una gráfica que muestra comparaciones de resultados de ensayos de flexión para composiciones de recubrimiento modificadas con titanio y boruro de titanio,

la figura 5 es una gráfica que compara el área de las grietas y el número de éstas para una composición de recubrimiento que contenga boruro de titanio y un producto de acero recubierto usual,

las figuras 6a-6c son microfotografías que muestran el tamaño de las facetas de las flores de cinc para un producto recubierto en forma usual y un producto modificado con TiB_2 ,

las figuras 7a-7c son microfotografías que muestran el tamaño de las facetas de las flores de cinc para un producto recubierto en forma usual, con y sin titanio,

las figuras 8a-8c son microfotografías que muestran el tamaño de las facetas de las flores de cinc para un producto recubierto en forma usual y un producto modificado con TiC ,

las figuras 9a-9c son microfotografías que muestran el tamaño de las facetas de las flores de cinc para un producto recubierto en forma usual y un producto modificado con AlB_2-AlB_{12} .

El presente invento supone un avance en la técnica de la inmersión en caliente o el recubrimiento de productos de acero, en particular productos en forma de placa y de chapa, utilizando un baño de aleación fundida de aluminio-cinc, por ejemplo, un baño Galvalume. De acuerdo con el invento, el baño de recubrimiento se modifica con compuestos constituyentes en partículas a fin de reducir el tamaño de las facetas de las flores de cinc del producto de

acero recubierto. Mediante la adición de los constituyentes en partículas, también pueden conseguirse mejoras en el comportamiento del producto de acero recubierto en términos de la aparición de manchas de herrumbre en la flexión bajo tensión. Las manchas de herrumbre en la flexión bajo tensión consisten en un diseño discreto de manchas cosméticas de herrumbre rojas que corren a lo largo del borde de un panel de construcción formado por laminación, previamente pintado, provocadas por el agrietamiento del recubrimiento metálico y de la pintura.

La superficie del producto de acero recubierto ofrece, también, un aspecto pintado superior al usual producto Galvalume. Se cree que esto permite la obtención de un producto de chapa de acero recubierta, lisa, sin necesidad de laminación en frío. La eliminación de la operación de tratamiento adicional consistente en la laminación en frío, reduce también el consumo de energía, elimina las posibles corrientes residuales asociadas con la laminación en frío y simplifica el proceso de producción.

En sus aspectos más amplios, el invento supone una nueva composición para el recubrimiento de un producto de acero, un método para realizar dicho recubrimiento, y el artículo obtenido a partir de dicho método.

Cuando se recubren productos de acero con un baño de recubrimiento de aluminio-cinc, los pasos de tratamiento para formar el baño con la composición deseada y para hacer pasar a través del baño el producto de acero que ha de recubrirse, son bien conocidos. En consecuencia, no se considera necesaria, para la comprensión del invento, una descripción adicional de los métodos ni de los aparatos de la técnica anterior empleados para lograr este recubrimiento usual.

La composición de los baños de aleación de aluminio-cinc de la técnica anterior es bien conocida, como se expone en las patentes de Borzillo y otros, y de Cho anteriormente señaladas. En general, este baño comprende aproximadamente un 55% de aluminio, una traza de silicio, generalmente 1,6% en peso, aproximadamente, siendo el resto cinc. Otras variantes de la composición caen dentro del alcance del invento, como sabrían usualmente los expertos normales en la técnica.

De acuerdo con el invento, el baño fundido de aluminio-cinc se modifica con un compuesto constituyente en partículas para conseguir mejoras en términos de un tamaño reducido de las facetas de las flores de cinc, un acabado superficial mejorado, una reducción del tamaño de las grietas y mejoras potenciales en la aparición de manchas de herrumbre en la flexión bajo tensión. El compuesto constituyente en partículas puede ser un boruro, un carburo o un aluminuro. De preferencia, los compuestos de boruro incluyen boruro de titanio (TiB_2) y boruro de aluminio (AlB_2 y AlB_{12}). El compuesto constituyente en partículas como carburo puede ser carburo de titanio, carburo de vanadio, carburo de tungsteno y carburo de hierro y, como aluminuro, puede tratarse de aluminuro de titanio ($TiAl_3$) y aluminuro de hierro. La traza del compuesto constituyente en partículas se establece como una cantidad que logre reducir efectivamente el tamaño de las facetas de las flores de cinc con respecto al de recubrimientos usuales, con o sin titanio elemental. Si bien la cantidad efectiva puede variar dependiendo del compuesto que se seleccione, se anticipa que la cantidad variaría en el intervalo que va desde un 0,0005% aproximadamente hasta un 3,5% aproximadamente, en peso, del carbono, boro o aluminuro de la composición del baño de recubrimiento. Para el carbono, un intervalo más preferido está entre un 0,005% y un 0,10% aproximadamente, en peso, del baño. En términos de concentración de titanio, un baño de recubrimiento en fusión que contuviese boruro de titanio, podría tener una concentración de titanio comprendida entre un 0,001% y un 0,1%, aproximadamente, en peso del baño. Para el compuesto de boruro, el porcentaje en peso de boro en el baño puede variar desde un 0,001% a un 0,5% en peso.

La tabla 1 muestra intervalos amplios reivindicados para la adición de partículas, si solamente se añade un único tipo de partículas:

TABLA 1

	Composición del baño de recubrimiento (% en peso) Nominalmente 55% Al - 1,6% Si - resto Zn			% en peso de partículas en la masa en fusión
	Ti	B	C	
TiB_2	0,002-1,0	0,001-0,5	--	0,007-3,5
AlB_2	--	0,001-0,5	--	0,010-5,0
AlB_{12}	--	0,001-0,5	--	0,005-2,5
TiC	0,0019-1,9	--	0,0005-0,5	0,0025-2,5

Por ejemplo, para 100 g de masa fundida, la cantidad de partículas de TiB_2 añadidas debe ser de 0,007-3,5 gramos.

Los valores de la Tabla 1 suponen adiciones estequiométricas. El Ti en exceso (en el caso de TiC o de TiB_2) es permisible, pero no necesario.

La Tabla 2 muestra los intervalos preferidos o los intervalos óptimos para las adiciones de partículas.

TABLA 2

Tipo de partículas	Composición del baño de recubrimiento (% en peso)			% en peso de partículas en la masa en fusión
	Nominalmente 55% Al - 1,6% Si - resto Zn			
	Ti	B	C	
TiB ₂	0,01-0,05	0,002-0,1	--	0,014-0,7
AlB ₂	--	0,02-0,05	--	0,2-0,5
AlB ₁₂	--	0,02-0,05	--	0,2-0,5
TiC	0,011-0,38	--	0,003-0,1	0,015-0,5

El tamaño de partículas del constituyente en partículas debe estar comprendido entre 0,01 y 25 micras, aproximadamente. Recubriendo un producto de acero empleando el método del invento, se producen tamaños de las facetas de las flores de cinc que van desde tan poco como 0,05 hasta 2,0 mm.

El baño fundido utilizado para recubrir este producto de acero que contiene la composición de aleación de aluminio-cinc modificada, puede prepararse de diversas formas. En un método, se prepara una aleación primaria de aluminio y se la modifica con el compuesto constituyente en partículas. Luego, se añade este baño a un baño de recubrimiento de aluminio-cinc, calculándose las proporciones de los dos baños para conseguir una composición objetivo del baño que contenga la cantidad efectiva del compuesto constituyente en partículas. El baño de aleación modificado observaría todavía los porcentajes en peso usuales de aluminio, cinc y silicio para estos tipos de baños de recubrimiento, por ejemplo aproximadamente 55% de aluminio, 1-2% de silicio, siendo el resto cinc, ya que la cantidad efectiva del compuesto constituyente particular es un porcentaje en peso relativamente bajo de la cantidad total del baño. Métodos para preparar aleaciones primarias se enseñan en las patentes norteamericanas núms. 5.415.708, de Young y otros y 3.785.807, incorporándose ambos documentos en su totalidad a esta memoria como referencia.

En segundo lugar, la aleación primaria que contiene las partículas podría añadirse al baño de recubrimiento en forma de lingote sólido. El lingote podría consistir, fundamentalmente, en Al, fundamentalmente en Zn o una aleación que contenga Zn, Al y/o Si, junto con las partículas de refino de las flores de cinc.

Alternativamente, los compuestos constituyentes en partículas podrían añadirse directamente al baño de aluminio-cinc antes del recubrimiento de un producto de acero.

Cuando se utiliza boruro de aluminio como modificador del baño, pueden añadirse partículas de boro a una aleación primaria de aluminio para facilitar la incorporación de las partículas a la masa fundida y mejorar la distribución uniforme de las partículas por toda la masa fundida. Alternativamente, pueden añadirse partículas de boruro de aluminio, en cantidades apropiadas, al baño de aluminio-cinc.

Cuando se produce una aleación primaria de aluminio con compuestos constituyentes en partículas tales como boruro de titanio, en el baño puede existir un exceso de titanio. Este exceso puede ir del 0,01% al 10% con relación a la masa total de boro añadida. En términos de estequiometría, adiciones de titanio superiores a un mol de titanio por cada 2 moles de boro, pueden comprender desde 0,002 a 4,5 moles en exceso. No se cree que el exceso de titanio, tanto si está presente por el uso de boruro de titanio como si está presente por el uso de otro compuesto que contenga titanio, tal como carburo de titanio o similar, es necesario para obtener el refino de las flores de cinc asociado con el invento.

Al preparar el baño de aleación para recubrimiento, el compuesto constituyente en partículas puede introducirse como un polvo o formarse en el propio baño. Por ejemplo, podrían añadirse polvos de boruro de titanio a un baño de aluminio, en los porcentajes en peso apropiados. Alternativamente, podrían añadirse boro y titanio elementales a una masa de aluminio en fusión y calentarse hasta temperaturas suficientemente altas para formar en ella partículas de boruro de titanio. Se prefiere añadir las partículas de compuesto a la aleación primaria ya que este tratamiento es mucho más efectivo en términos de consumo de energía. Pueden emplearse técnicas de tratamiento similares para los carburos y aluminuros.

Se cree que la presencia de titanio y de boro en un baño de recubrimiento no producirá, por sí sola, los beneficios de refino del grano demostrados en lo que antecede, en comparación con los obtenidos añadiendo un compuesto en partículas tal como boruro de titanio. Se ha informado que al colar aluminio, la adición por separado de titanio y de boro a la masa fundida de aluminio, no produce partículas de boruro de titanio cuando la adición se lleva a cabo a temperaturas inferiores a 1000°C (1832°F). En cambio, el titanio reacciona con el aluminio para formar partículas de TiAl₃. Como el proceso de recubrimiento se realiza, en general, a temperaturas mucho más bajas, por ejemplo, 593°C (1100°F), la adición de titanio y de boro en forma elemental a un baño de recubrimiento de Al-An, produciría un comportamiento similar. Además, la cinética de la disolución del titanio y del boro será muy lenta a las bajas temperaturas asociadas con el método de recubrimiento. Así, cuando se forme el boruro de titanio en el propio baño, es necesario sobrepasar los parámetros de fusión usuales para conseguir las partículas necesarias para uso en el invento.

El método de recubrimiento del invento produce un artículo recubierto, en el que el recubrimiento tiene una composición de recubrimiento que incluye el compuesto constituyente en partículas añadido anteriormente descrito. El producto recubierto puede pintarse entonces en la forma conocida en la técnica, sin necesidad de laminación en frío ni de pasada de acabado.

Aunque con fines ilustrativos se han mencionado los boruros de titanio y de aluminio y el aluminuro de titanio como agentes de refino de las flores de cinc, se cree que también otros carburos, tales como el carburo de vanadio, el carburo de tungsteno, el carburo de hierro y compuestos de aluminio tales como el aluminuro de hierro, caen dentro del alcance del invento.

Con el fin de demostrar los beneficios inesperados asociados con el invento, se realizaron estudios comparando productos de acero recubiertos utilizando una aleación primaria de aluminio y titanio y una aleación primaria de aluminio y boruro de titanio. Estas aleaciones primarias se añadieron a las aleaciones de recubrimiento de aluminio-cinc para formar un baño de recubrimiento para el acero a ensayar. La figura 1 compara dos curvas obtenidas basándose en las aleaciones primarias antes señaladas, relacionando las curvas el tamaño de las facetas de las flores de cinc y el contenido de titanio de la masa fundida, en porcentaje en peso. Como resulta evidente a partir de la figura 1, el uso de una aleación primaria con boruro de titanio refina de manera significativa el tamaño de las facetas de las flores de cinc, en particular con niveles adicionales de titanio mucho más bajos. Por ejemplo, con un contenido de titanio del 0,02% en peso, se informó de un tamaño de las facetas de las flores de cinc de, aproximadamente, 0,3 mm, en comparación con un tamaño de las facetas de las flores de cinc de 1,4 mm cuando solamente se utilizó titanio. Así, el modificador de boruro no sólo reduce el tamaño de las facetas de las flores de cinc sino que, también, reduce el coste al reducir la cantidad de titanio necesaria.

La figura 2 muestra una comparación similar entre una aleación primaria que contiene boruro de titanio y una aleación primaria de aluminio y boro. La figura 2 muestra que el refinador de boruro de titanio consigue un tamaño de las facetas de las flores de cinc más pequeño para niveles de boro de hasta aproximadamente un 0,03% en peso, cuando se compara con una aleación primaria de, sólo, aluminio y boro. Sin embargo, cuando se comparan las figuras 1 y 2, el uso de un compuesto constituyente en partículas de boruro de aluminio para reducir el tamaño de las facetas de las flores de cinc es más eficaz que si sólo se utiliza titanio.

La figura 3 muestra una gráfica que ilustra el comportamiento de una composición de recubrimiento modificada con carburo de titanio que es similar al recubrimiento modificado con TiB_2 de la figura 1.

Además de reducir al mínimo el tamaño de las facetas de las flores de cinc, el uso del compuesto constituyente en partículas de acuerdo con el invento permite, también, que el producto de acero recubierto tolere una flexión más severa sin que aparezcan grietas. Haciendo referencia ahora a la figura 4, en ella se ilustra una comparación realizada entre productos recubiertos con una composición de aleación del baño de recubrimiento que emplea solamente titanio y una que emplea un 0,05% en peso de boruro de titanio. El tamaño de las facetas de las flores de cinc se reduce de 1,5 mm a 0,1 mm cuando se utiliza boruro de titanio. Cuando los productos recubiertos se someten a ensayos de flexión cónica, se representó el grosor del recubrimiento del producto en función del radio al que no se producían grietas. Los ensayos de flexión cónica son pruebas que siguen, generalmente, la norma ASTM D522-93a. El producto en el que se empleó boruro de titanio como compuesto constituyente en partículas en el baño de recubrimiento, redujo el radio de curvatura sin que apareciesen grietas en un 23%.

Otro resultado inesperado asociado con el invento es la formación de grietas más numerosas pero pequeñas durante la flexión, en comparación con los usuales recubrimientos con aleación de aluminio-cinc de productos en forma de chapa. Haciendo referencia a la figura 5, en ella puede verse que el producto de acero recubierto con aleación de aluminio-cinc modificada con boruro de titanio, presenta un número de grietas significativamente mayor que en el caso de una aleación usual de aluminio-cinc. Sin embargo, el producto usual tiene un área de grietas significativamente mayor en comparación con el producto modificado con boruro de titanio. Las grietas menores pero distribuidas más uniformemente del invento favorecen el que las películas de pintura puenteen las grietas. Este puenteo facilita luego la neutralización de los productos de la corrosión más rápidamente de lo que se conseguiría con las grietas de mayor tamaño asociadas con los recubrimientos usuales de aluminio-cinc. Así, el producto recubierto con boruro de titanio presentaría una resistencia a la corrosión mejorada con respecto a los productos de la técnica anterior.

La gráfica de la figura 5 se basa en la flexión de una muestra recubierta para darle una curva cilíndrica de 1,58 mm (1/15 de pulgada). Se midió el tamaño de las grietas tras la flexión y se examinó una parte de 19,71 milímetros cuadrados de la superficie para contar el número de grietas y su tamaño. El tamaño máximo de las grietas en el producto de acuerdo con el invento es inferior a la mitad (41%) de la dimensión del máximo tamaño de grietas del producto usual. Este comportamiento es beneficioso a la hora de impedir o reducir las manchas de herrumbre en la flexión con tensión, ya que se pensaba que el tamaño de las peores grietas era lo que controlaba el comportamiento de las manchas de herrumbre en la flexión con tensión de un recubrimiento.

Otro atributo igualmente importante del invento es la calidad de la superficie del producto de acero recubierto del

invento y su idoneidad mejorada para la pintura. La Tabla 3 muestra resultados de la perfilometría para varios productos recubiertos con aluminio-cinc en la forma usual y productos recubiertos con la aleación de aluminio-cinc modificada con boruro de titanio. El producto usual se indica como recubrimiento Galvalume en la Tabla 3. Esta tabla muestra que ondulación superficial (W_{ca}) del producto recubierto del invento es sustancialmente menor que la del producto Galvalume usual recubierto y laminado en frío. La ondulación media de la chapa recubierta con aleación modificada con boruro de titanio es un 67% mejor que la del producto Galvalume regular recubierto, obtenido en condiciones idénticas. La ondulación del Galvalume con flores de cinc mínimas, en comparación con el producto del invento, es un 50% mejor que en el Galvalume laminado en frío, producido por laminación con flores de cinc de mayor tamaño. El Galvalume con flores de cinc mínimas, modificado con boruro de titanio, no requiere laminación en frío para reducir la ondulación y resulta ideal para aplicaciones de recubrimiento en bobina a gran velocidad. El aspecto del producto pintado es superior al del Galvalume sometido a la pasada de acabado, recubierto y con grandes flores de cinc.

Tabla 3

Resultados de perfilometría para varios recubrimientos Galvalume usuales y Galvalume con flores de cinc mínimas, modificado con TiB_2

Proceso de recubrimiento/línea	ID de la superficie/condición	R_a (micras)	R_t (micras)	W_{ca} (micras)	PC (ppi)
Galvalume con aleación primaria y TiB_2	Recubierto	0,609	6,934	0,381	167
Galvalume usual línea piloto	Recubierto	0,406	4,978	1,219	5,0
Galvalume producido por laminación media	Recubierto	0,533	6,883	1,549	97,5
	Laminación en frío	1,193	8,991	0,990	153,5

Las figuras 6A-9C comparan el invento con la técnica anterior y demuestran la reducción del tamaño de las facetas de las flores de cinc. Las figuras 6A-6C muestran el efecto del TiB_2 añadido en forma de aleación primaria de Al-5%Ti-1%B, en la que se consigue un refinamiento significativo del tamaño de las facetas de las flores de cinc, en comparación con recubrimientos Galvalume usuales. Reducciones similares del tamaño de las facetas de las flores de cinc se muestran en las figuras 8A-8C y 9A-9C cuando se utilizan carburo de titanio y boruros de aluminio como modificadores. Lo que es más importante es que, cuando se comparan las figuras 6A-6C y las figuras 7A-7C, en particular las figuras 6C y 7C, la adición de titanio solamente no produce la misma reducción del tamaño de las facetas de las flores de cinc. De hecho, la presencia de titanio sólo, en comparación con el TiB_2 solamente logra una reducción marginal del tamaño de las facetas de las flores de cinc.

En resumen, se ha descrito el invento en términos de sus realizaciones preferidas, que satisfacen todos y cada uno de los objetos del presente invento como se han establecido en lo que antecede, y que proporciona un producto de acero recubierto nuevo y mejorado, un método de fabricación y una composición de recubrimiento para el mismo.

REIVINDICACIONES

1. Un método de recubrimiento de un producto de acero utilizando un baño fundido de aleación de aluminio-cinc, en el que la composición de la aleación de aluminio-cinc se modifica añadiendo a dicho baño una cantidad efectiva de uno o más compuestos constituyentes en partículas seleccionados del grupo que consiste en un compuesto de boruro que comprende boruro de titanio (TiB_2) y boruro de aluminio (AlB_2 y AlB_{12}), un carburo que comprende carburo de titanio, carburo de vanadio, carburo de tungsteno y carburo de hierro, y un aluminuro que comprende aluminuro de titanio ($TiAl_3$) y aluminuro de hierro, en el que el tamaño de partículas de los compuestos constituyentes en partículas está comprendido entre 0,01 micras y 25 micras, y en el que el rango del porcentaje en peso global del compuesto constituyente en partículas es de entre 0,0005 y 3,5%, reduciendo dicho compuesto en partículas, efectivamente, el tamaño de las facetas de las flores de cinc con respecto al de los recubrimientos usuales con o sin titanio elemental.
2. El método de la reivindicación 1, que comprende además la operación de preparar un baño de aleación primaria de aluminio y añadir una cantidad de los compuestos constituyentes en partículas al mismo y, luego, añadir el baño de aleación primaria a un baño de recubrimiento de aluminio-cinc en proporciones para obtener la cantidad efectiva del compuestos constituyente en partículas, y en el que el rango del porcentaje en peso global del compuesto constituyente en partículas es de entre el 0,0005 y el 3,5%.
3. El método de cualquier reivindicación precedente, en el que el compuesto constituyente en partículas es el compuesto de carburo y la cantidad del compuesto constituyente en partículas en el baño de aleación, está comprendida entre 0,0005 y 0,01% en peso de carbono.
4. El método de las reivindicaciones 1 y 2, en el que el compuesto constituyente en partículas es el compuesto de boruro y la cantidad del compuesto constituyente en partículas en el baño de aleación está comprendida entre 0,001 y 0,5% en peso de boro.
5. El método de cualquier reivindicación precedente, que comprende además pintar el producto de acero recubierto sin someter al producto de acero recubierto a una pasada de acabado.
6. Un artículo de acero recubierto que puede obtenerse por el método de cualquier reivindicación precedente, que comprende un sustrato de acero; y un recubrimiento de aluminio-cinc sobre él, habiéndose modificado el recubrimiento de aluminio-cinc por la adición de una cantidad efectiva de uno o de más de un compuesto constituyente en partículas a dicho recubrimiento, cuyo compuesto constituyente en partículas se ha seleccionado del grupo que consiste en un compuesto de boruro que comprende boruro de titanio (TiB_2) y boruro de aluminio (AlB_2 y AlB_{12}), un carburo que comprende carburo de titanio, carburo de vanadio, carburo de tungsteno y carburo de hierro, y un aluminuro que comprende aluminuro de titanio ($TiAl_3$) y aluminuro de hierro, en el que el tamaño de partículas del compuesto constituyente en partículas está comprendido entre 0,01 micras y 25 micras, y en el que el rango del porcentaje en peso global del compuesto constituyente en partículas es de entre 0,0005 y 3,5%, reduciendo dicho compuesto en partículas, efectivamente, el tamaño de las facetas de las flores de cinc con respecto al de los recubrimientos usuales con o sin titanio elemental.
7. El artículo de la reivindicación 6, en el que el compuesto constituyente en partículas es el compuesto de carburo y la cantidad del compuesto constituyente en partículas en el baño de aleación está comprendida entre 0,0005 y 0,01% en peso de carbono.
8. El artículo de la reivindicación 6, en el que el compuesto constituyente en partículas es el compuesto de boruro y la cantidad del compuesto constituyente en partículas en el baño de aleación está comprendida entre 0,001 y 0,5% en peso de boro.
9. El artículo de cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en el que el recubrimiento tiene un tamaño de las facetas de las flores de cinc comprendido entre 0,05 y 2,0 mm.
10. El artículo de cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, que comprende además una superficie pintada en el producto de acero recubierto.

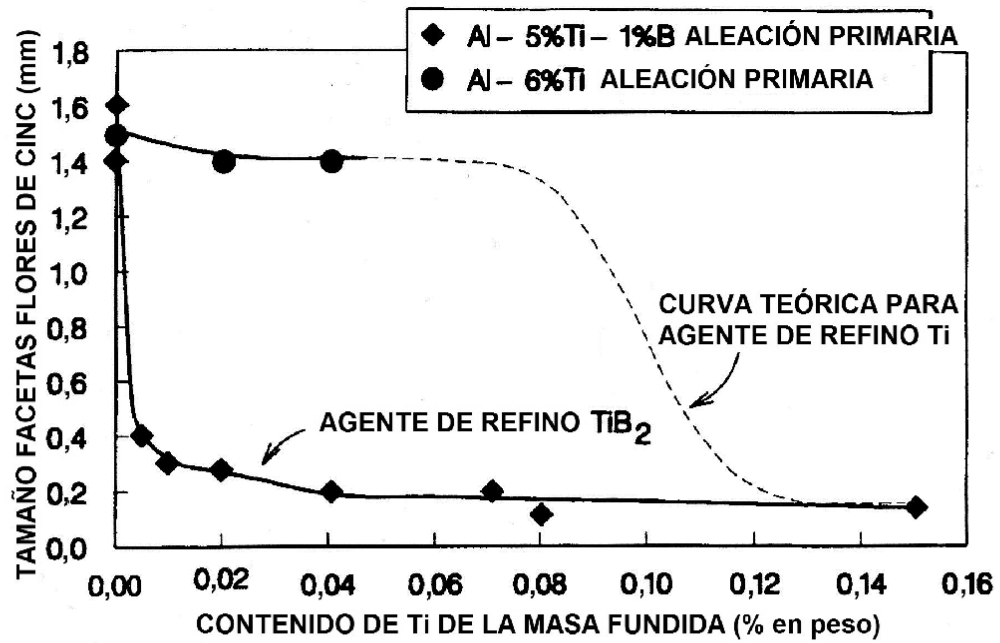


Fig. 1

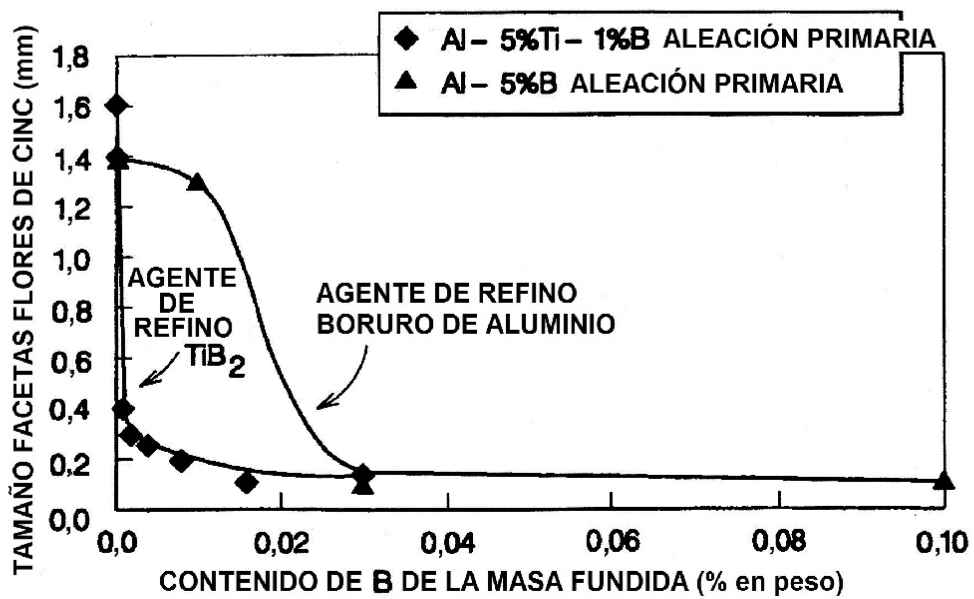


Fig. 2

Fig. 3

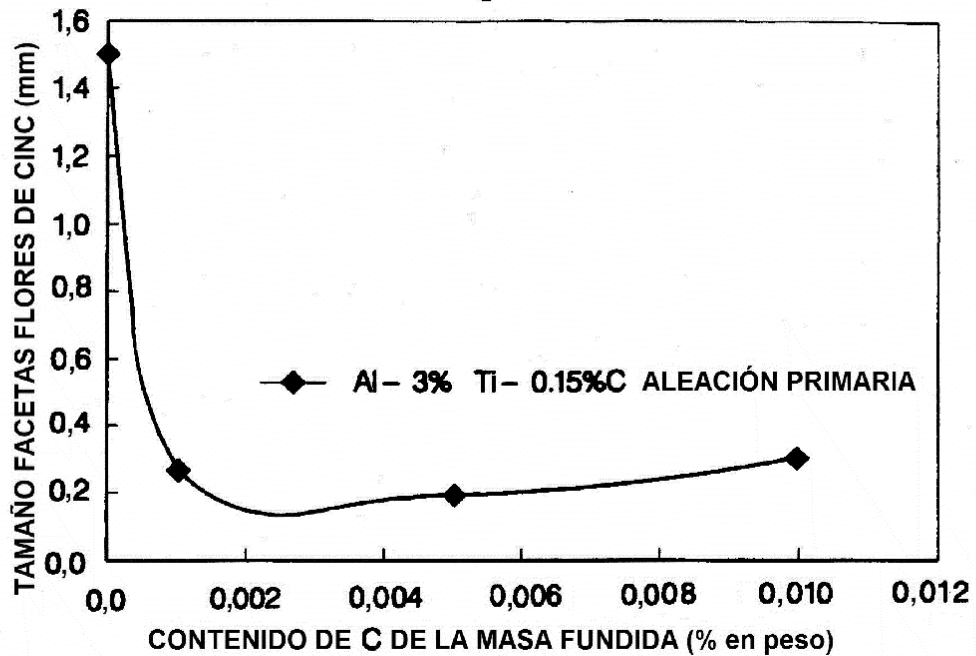
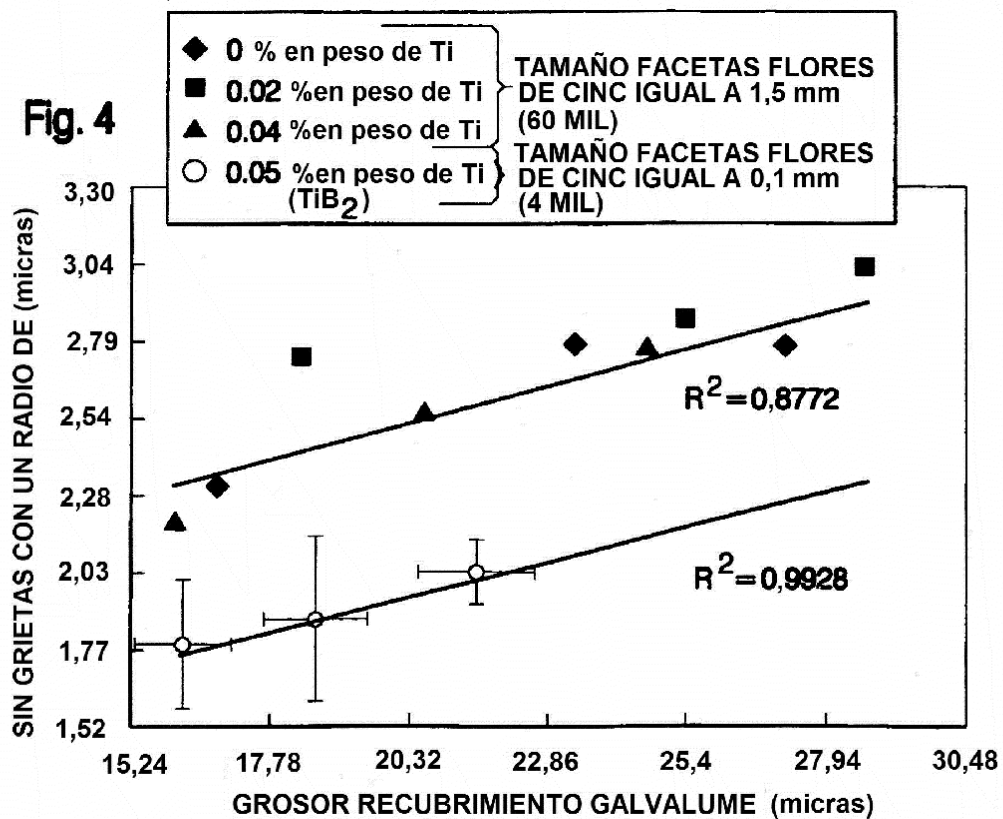
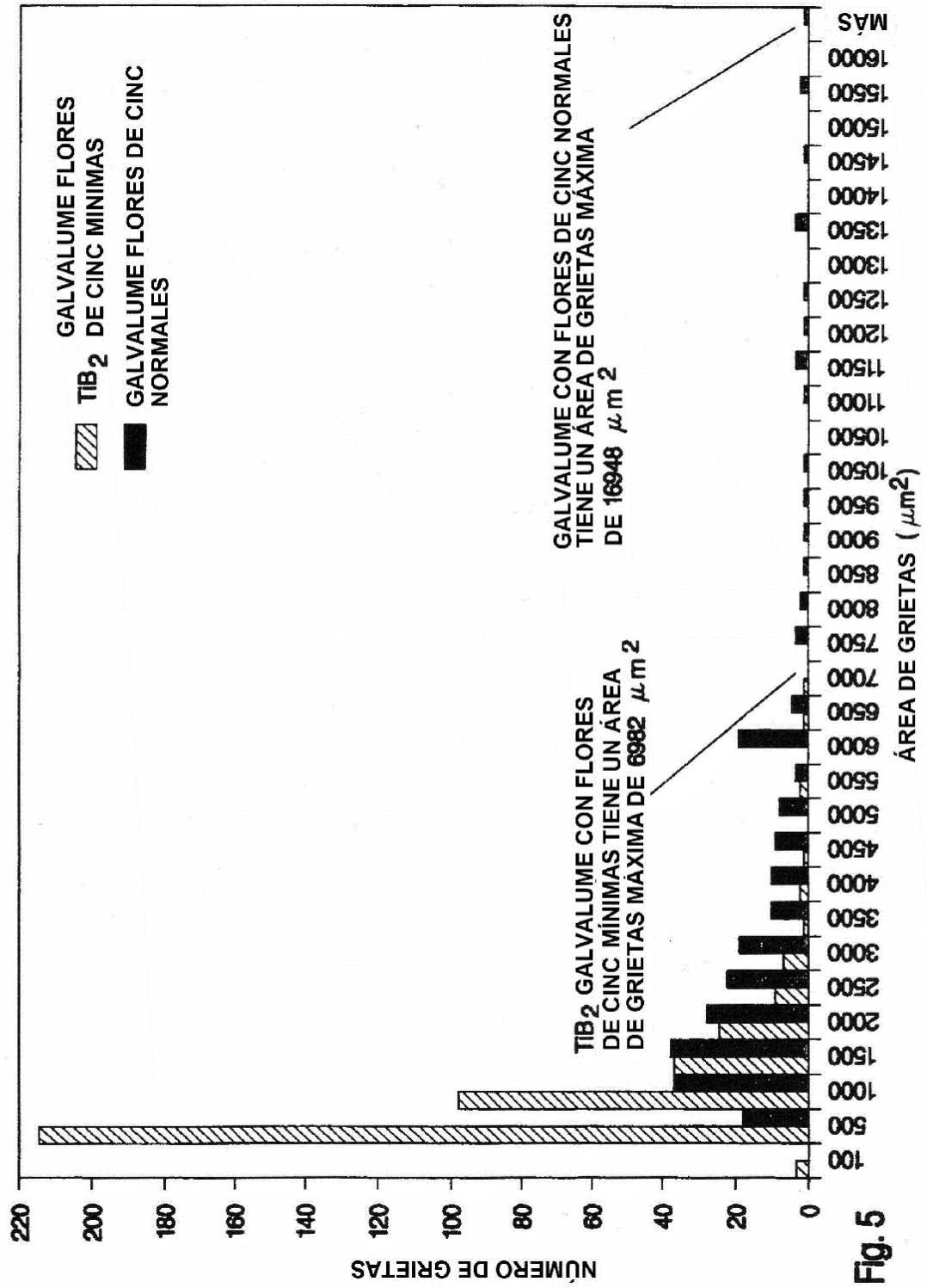


Fig. 4





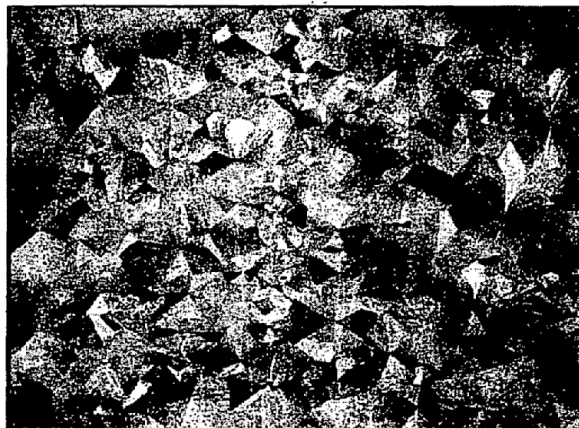


Fig. 6a

GALVALUME NORMAL - SIN ADICION TiB2

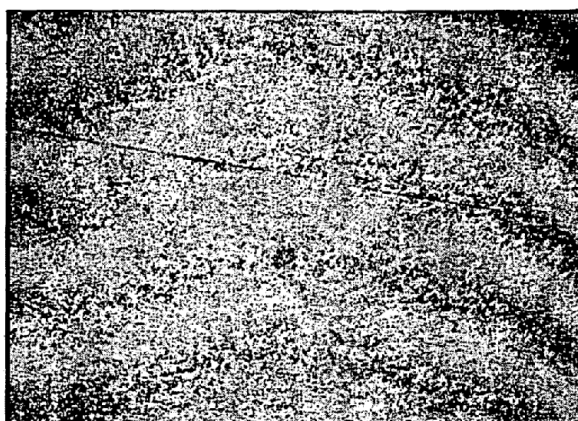


Fig. 6b

GALVALUME CON FLORES DE CINC MÍNIMAS - 0,02 Ti 0,004% B

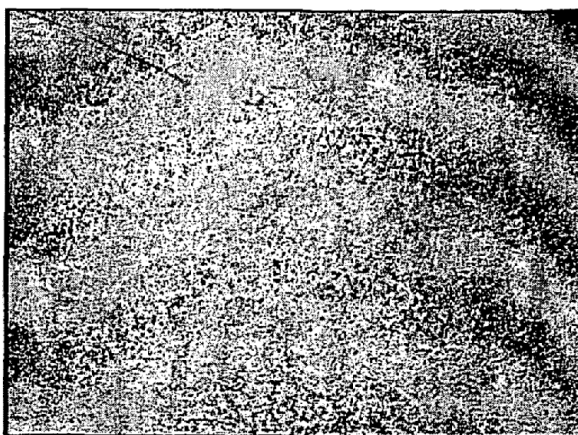


Fig. 6c

GALVALUME CON FLORES DE CINC MINIMAS - 0,04% Ti, 0,008% B

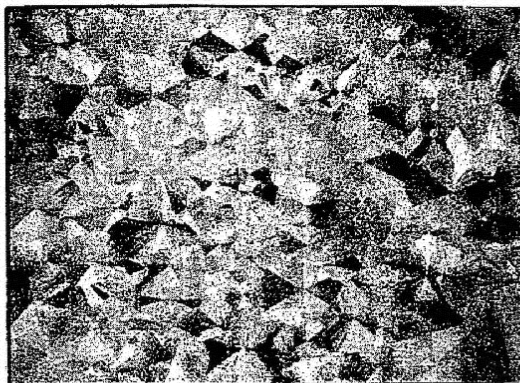


Fig. 7a

GALVALUME NORMAL - SIN ADICIÓN DE TI

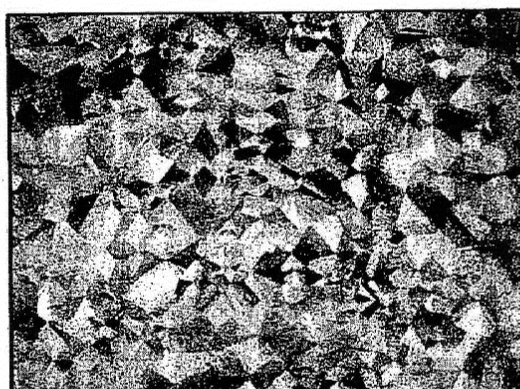


Fig. 7b

GALVALUME CON FLORES DE CINC MÍNIMAS - 0,02% Ti, 0% B

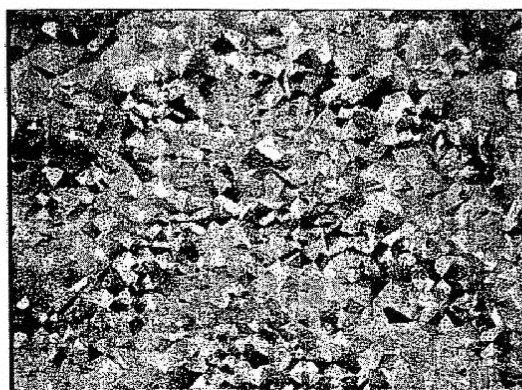


Fig. 7c

GALVALUME CON FLORES DE CINC MÍNIMAS - 0,04% Ti, 0% B

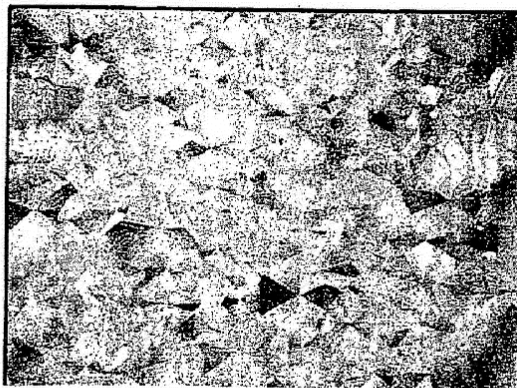


Fig. 8a

GALVALUME NORMAL - SIN ADICIÓN DE TiC

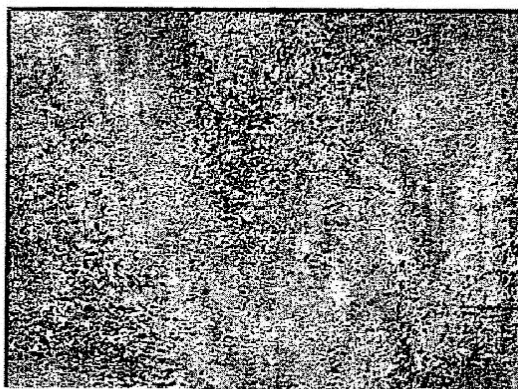


Fig. 8b

GALVALUME CON FLORES DE CINC MÍNIMAS - 0,02% Ti, 0,001% C

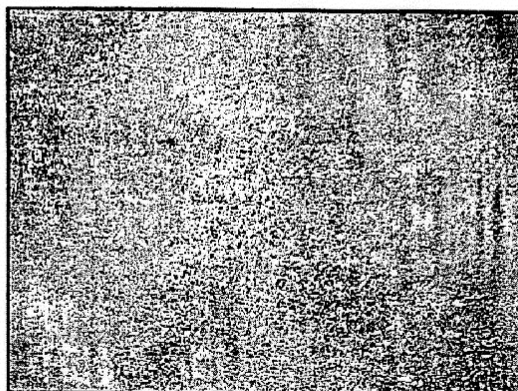


Fig. 8c

GALVALUME CON FLORES DE CINC MÍNIMAS - 0,2% Ti, 0,01% C



Fig. 9a

GALVALUME NORMAL - SIN ADICIÓN DE $\text{AlB}_{12}/\text{AlB}_2$

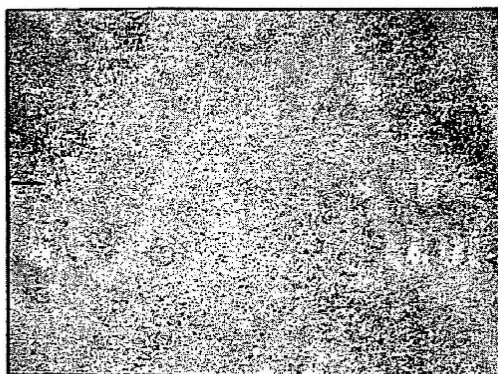


Fig. 9b

GALVALUME CON FLORES DE CINC MÍNIMAS - 0% Ti, 0,03% B

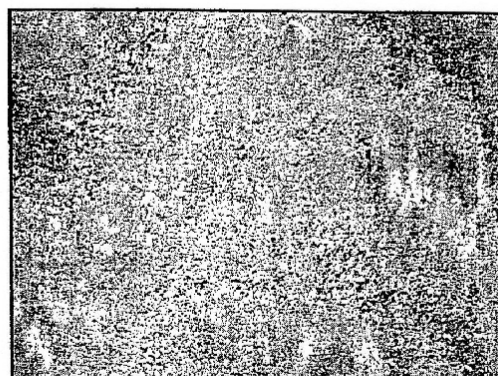


Fig. 9c

GALVALUME CON FLORES DE CINC MÍNIMAS - 0% Ti, 0,06% B