



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 951**

51 Int. Cl.:

C23C 14/02 (2006.01)

C23C 14/06 (2006.01)

C23C 14/58 (2006.01)

C23C 2/06 (2006.01)

C23C 2/26 (2006.01)

C23C 2/28 (2006.01)

C23C 28/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08290173 .7**

96 Fecha de presentación : **25.02.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2098607**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.09.2009**

54

Título: **Procedimiento de revestimiento de una banda metálica e instalación de realización del procedimiento.**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
13.10.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
13.10.2011

73

Titular/es: **ARCELORMITTAL FRANCE**
1-5, rue Luigi Cherubini
93200 Saint Denis, FR

72

Inventor/es: **Vanhee, Luc;**
Deweer, Benoit y
Silberberg, Eric

74

Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 365 951 T3

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).

DESCRIPCION

Procedimiento de revestimiento de una banda metálica e instalación de realización del procedimiento

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de revestimiento de banda metálica, más particularmente destinado para el revestimiento de bandas de acero mediante capas a base de zinc y de elementos metálicos oxidables, sin que por ello esté limitada.

10 Se conocen diferentes procedimientos que permiten depositar sobre una superficie metálica, tal como una banda de acero, revestimientos metálicos compuestos por una capa de metal, de varias capas sucesivas de diferentes metales, o bien también de aleaciones metálicas. Entre éstas, se podrán citar la galvanización por sumergido en un baño caliente, la electrodeposición o bien también los diferentes procedimientos de depósito bajo vacío (evaporación, en depósito por pulverización catódica con magnetrón).

15 Algunos productos deben depositarse en varias capas por razones técnicas, incluso económicas, y experimentar un tratamiento térmico de difusión que da acceso a la aleación cuyas propiedades son las buscadas. Esto puede por ejemplo ser el caso de los depósitos de zinc-magnesio que pueden ventajosamente sustituir los depósitos de zinc puro o de otras aleaciones de zinc.

20 El tratamiento térmico de difusión puede mostrarse complejo y costoso. Puede implicar la utilización de grandes cantidades de gas inerte para prevenir oxidaciones favorecidas por las altas temperaturas, durante el tratamiento térmico. Además, con el fin de evitar todo riesgo de oxidación entre el depósito del elemento oxidable y su tratamiento de difusión, es necesario o aconsejado realizar las dos operaciones inmediatamente una a continuación de la otra, sin exponer la banda al aire libre.

25 Por otro lado, una línea de tratamiento superficial en continuo tiene generalmente velocidades de procedimientos incompatibles con los tiempos necesarios para la difusión. Resultan entonces dos posibilidades.

30 La primera consiste en realizar equipos de tratamiento en continuo a temperatura moderada, cuyo tamaño permita asegurar los tiempos necesarios para la difusión, pero estos son entonces voluminosos, costosos y no se dispone siempre del sitio necesario para su instalación. Así, ensayos realizados han mostrado que a 300°C, para un depósito de zinc sobremontado por una capa de magnesio que presenta un espesor de 1,5 µm, son precisos 50 segundos para realizar la difusión, lo cual representa una distancia de 150 m de mantenimiento a temperatura para una banda que pasa a 180 m/min.

35 En el ejemplo de una línea de electrocincado que trabaja a 2,5 m/s y en el caso de una aleación de zinc y magnesio con 1 µm de espesor, el tratamiento térmico en continuo a baja temperatura (del orden de los 150°C) no se puede considerar, pues los tiempos de difusiones serían superiores a varias horas. Tales tiempos son difícilmente aceptables e imponen por consiguiente en la práctica industrial considerar temperaturas más altas.

40 La segunda solución consiste en realizar equipos de tratamiento en continuo más cortos aumentando las velocidades de difusión mediante la utilización de temperaturas más elevadas. Así, para un depósito de zinc sobremontado por una capa de magnesio que presenta un espesor de 1,5 µm, es posible limitar la difusión a más o menos 10 segundos, lo cual representa una distancia de 30 m de mantenimiento a temperatura para una banda que pasa a 180 m/min. Sin embargo, la ventana de trabajo para este tipo de tratamiento dinámico de difusión es muy reducida, pues una vez que se alcanzan los 350 a 360°C, el depósito se funde pasando por un eutéctico y conduce a una alteración de las propiedades del revestimiento. La puesta en práctica del procedimiento en líneas de fuerte capacidad cuya velocidad de paso de la banda es de 160 a 180 m/min es por consiguiente muy delicada. Además, las energías a utilizar son más importantes y no se permite el tratamiento de algunas clases de acero, tales como las
50 clases denominadas de endurecimiento por coacción, masivamente utilizadas en el automóvil.

Por otro lado, incluso reduciendo el tamaño de los equipos, las longitudes de tratamiento a realizar siguen siendo tales que el equipo de tratamiento en continuo debe prever rodillos de soporte de banda o deflectores de esta, que son complejos y costosos, pues deben ser refrigerados y concebidos de forma que no perturben la capa formada, lo cual puede particularmente suceder por pegado de las bandas sobre sus rodillos.

60 El fin de la presente invención es por consiguiente remediar los inconvenientes de los procedimientos de la técnica anterior poniendo a disposición un procedimiento de fabricación de una banda metálica recubierta con un revestimiento monocapa o bicapa a base de zinc o de aleación de zinc y de un metal o de una aleación metálica oxidable, que consuma poca energía y gas inerte, que sea fácil de realizar, que ocupe poco espacio y permita el tratamiento de substratos metálicos de naturaleza variada.

65 A este respecto, un primer objeto de la presente invención está constituido por un procedimiento de revestimiento de una banda metálica según el cual se deposita a vacío una capa de metal oxidable o de aleación metálica oxidable sobre una banda metálica previamente revestida con zinc o aleación de zinc, luego se bobina la banda metálica revestida y se procede a un tratamiento estático de difusión de la bobina enrollada, bajo atmósfera no oxidante, con

el fin de obtener una banda cuyo revestimiento comprende, en la parte superior, una capa de aleación formada por difusión del metal oxidable o de la aleación metálica oxidable en su totalidad o parte de la capa de zinc o aleación de zinc.

5 El procedimiento según la invención puede igualmente comprender diferentes características opcionales, tomadas por separado o en combinación:

- el revestimiento comprende únicamente una capa de aleación formada por difusión del metal oxidable o de la aleación metálica oxidable en toda la capa de zinc o de aleación de zinc,
- 10 - el revestimiento comprende una parte inferior constituida por zinc o por aleación de zinc y una parte superior constituida por una capa de aleación formada por difusión del metal oxidable o de la aleación metálica oxidable en una parte de la capa de zinc o de aleación de zinc.
- la banda metálica ha sido previamente revestida con zinc o aleación de zinc mediante un procedimiento de galvanización por inmersión en un baño caliente,
- 15 - la banda metálica ha sido previamente revestida con zinc o aleación de zinc mediante un procedimiento de electrodeposición,
- la banda metálica ha sido previamente revestida con zinc o aleación de zinc mediante un procedimiento de depósito a vacío, o por cualquier otra técnica de depósito,
- 20 - la banda metálica revestida con zinc o aleación de zinc se reviste con magnesio o aleación de magnesio mediante depósito a vacío,
- la banda metálica se reviste previamente con una capa de zinc o aleación de zinc que presenta un espesor comprendido entre 0,5 y 15 μm , de preferencia entre 0,5 y 7,5 μm , de forma más particularmente preferida entre 0,5 y 5 μm ,
- 25 - se deposita una capa de magnesio por evaporación a vacío con un espesor comprendido entre 0,2 y 5 μm , de preferencia entre 0,2 y 2 μm ,
- se forma, durante el recocido estático de difusión, una capa de aleación de composición Zn_2Mg , comprendiendo eventualmente compuestos $\text{Zn}_{11}\text{Mg}_2$,
- el revestimiento de la banda metálica revestida con el metal o la aleación metálica oxidable se oxida en superficie antes de experimentar el indicado tratamiento estático de difusión.
- 30 - la bobina de banda metálica se calienta durante un tiempo comprendido entre 4 y 40 horas, a una temperatura inferior a los 200°C,
- la banda metálica es una banda de acero, y puede ser de acero con endurecimiento por cocción (bake-hardening).

35 Un segundo objeto de la invención está constituido por una instalación para la realización del procedimiento según la invención, que comprende:

- un dispositivo de galvanización de la indicada banda metálica, seguido por
- un dispositivo de revestimiento por depósito bajo vacío, y
- 40 - un dispositivo de tratamiento térmico estático bajo atmósfera controlada.

La instalación según la invención puede igualmente comprender las variantes siguientes, tomadas por separado o en combinación:

- 45 - el dispositivo de galvanización es un dispositivo de galvanización por inmersión en un baño caliente,
- el dispositivo de galvanización es un dispositivo de galvanización por electrodeposición,
- el dispositivo de galvanización es un dispositivo de galvanización por depósito a vacío.

50 Otras características y ventajas de la invención aparecerán con la lectura de la descripción que sigue, dada únicamente a título de ejemplo.

El procedimiento según la invención se aplica más particularmente, pero no únicamente, en el tratamiento de bandas de acero, revestidas con zinc o aleación de zinc. Por aleación de zinc, se designa todo compuesto que comprenda al menos un 50% de zinc y que pueda contener, por ejemplo, aluminio, hierro, silicio, etc...

55 La obtención de bandas revestidas podrá realizarse por cualquier procedimiento conocido de galvanización, ya se trate de galvanización con inmersión en baño caliente, electrodeposición o depósito por evaporación a vacío, por ejemplo. Se preferirán sin embargo las bandas revestidas por electrodeposición o depósito por evaporación a vacío que presentan un espesor de depósito constante por toda la superficie de la bobina de acero.

60 El espesor del revestimiento se encontrará de preferencia comprendido entre 0,5 y 15 μm . En efecto, por debajo de 0,5 μm , la protección contra la corrosión de la banda correría el riesgo de ser insuficiente. El espesor del revestimiento puede alcanzar 15 μm en función de las aplicaciones finales de la banda, pero en general es inferior a 7,5 μm , pues no es necesario ir más allá para obtener el nivel de resistencia a la corrosión requerido en el automóvil, particularmente.

65

Se podrá desde luego utilizar el procedimiento según la invención con cualquier sustrato metálico revestido susceptible de no ver sus propiedades deterioradas de forma irreversible en el tratamiento térmico ulterior. Así, se podrá particularmente aplicar el procedimiento según la invención a bandas de acero denominado de "bake-hardening" (endurecimiento por cocción) que contienen fuertes cantidades de carbono en solución sólida, que no debe precipitarse totalmente antes de que la banda sea conformada por embutición o por cualquier otro procedimiento adaptado. El tratamiento térmico según la invención, no obstante de sus bajos niveles de temperatura precipitará una pequeña parte del carbono en solución sólida presente en estas clases, pero un tratamiento de batido en frío superficial después de la difusión permitirá restaurar las propiedades de estas clases, lo cual no sería posible con los procedimientos de la técnica anterior. La realización del ciclo de recocido estático a baja temperatura permite así hacer compatible el tratamiento térmico con la mayoría de las metalurgias.

La banda metálica revestida con zinc o aleación de zinc, se reviste primeramente con una capa de metal oxidable o una aleación oxidable mediante un procedimiento de depósito a vacío. Se podrán particularmente citar los procedimientos de pulverización catódica con magnetrón, depósito por plasma frío, evaporación a vacío, sin limitar por ello la invención.

La utilización de un procedimiento de este tipo permite particularmente depositar una capa muy fina de metal o de aleación oxidable, que estará de preferencia comprendida entre 0,2 y 5 μm . En la mayoría de las aplicaciones, el espesor podrá sin embargo limitarse a 2 μm , debido a la mejora considerable de las propiedades de resistencia a la corrosión aportada por la formación de la aleación. Además, este tipo de procedimiento de revestimiento permite depositar esta capa suplementaria sin calentar la banda y por consiguiente sin someterla a fenómenos de difusión entre el sustrato y la capa de zinc.

El depósito de metal o de aleación metálica oxidable se realiza de forma clásica a partir de una bobina metálica que se desenrolla antes de introducirla en el recinto de depósito. La banda pasa por este recinto donde es sometida al depósito, luego sale del recinto y se bobina de forma clásica allí también.

El metal oxidable puede en particular estar constituido por magnesio, que presenta la ventaja de reforzar fuertemente la resistencia a la corrosión de una banda metálica cuando se añade al zinc en el revestimiento superficial de esta banda metálica.

Al comienzo de esta etapa de depósito, la banda metálica está por consiguiente recubierta con una capa de zinc o de aleación de zinc, sobremontada por una capa de metal o de aleación oxidable. El bobinado y luego el almacenado de la banda se realiza sin gas inerte de la banda, esta se oxida rápidamente en el extremo de la superficie en contacto con el oxígeno del aire, formando una capa de oxidación.

Los presentes inventores han tratado entonces de proceder a un recocido estático de la bobina metálica sin desenrollar, que ha permitido obtener una difusión completamente correcta del elemento oxidable en la capa superior de la capa de zinc o de aleación de zinc. De forma completamente sorprendente, la capa de oxidación no ha impedido en nada esta difusión, contrariamente a lo que el experto en la materia hubiera podido esperar.

Además, esta misma capa de oxidación se ha mostrado propicia para el no pegado de las espiras de la bobina durante el tratamiento térmico de difusión.

Desde luego es posible proteger la banda metálica de la oxidación durante el transporte y el almacenado entre la operación de revestimiento y el tratamiento térmico mediante la realización de un último depósito de protección. Pero los ensayos realizados en laboratorio muestran que esta protección no es necesaria.

El recocido estático se realiza en una instalación clásica de recocido base bajo una atmósfera no oxidante.

Como en el caso de un recocido metalúrgico de bobina metálica no revestida, las velocidades de subida y de bajada en temperatura deben adaptarse en función de las heterogeneidades de temperatura que se aceptan en el seno de la bobina metálica. Las otras características de los ciclos térmicos a realizar, tales como la duración de la subida en temperatura, el tiempo de mantenimiento, el tiempo de refrigeración, se determinan igualmente en función del nivel de temperatura máximo deseado. Así, se puede apreciar en la figura 1 un ejemplo de ciclo térmico real () para el tratamiento de una bobina de acero de 2 toneladas. Esta figura representa los valores de consigna en temperatura y el pilotaje de los quemadores de un dispositivo de tratamiento térmico estático. Se aprecia que la subida en temperatura se realiza en 14 horas hasta alcanzar los 170°C, luego se interrumpe el calentamiento y la bobina se refrigera progresivamente hasta alcanzar los 55°C al cabo de 30 horas de tratamiento total.

Este tipo de recocido al efectuarse en tiempos que van generalmente de 4 a 40 horas, las temperaturas máximas alcanzadas serán generalmente inferiores a los 200°C. Esto permite tratar un gran número de clases de acero o de metal sensibles a una elevación demasiado importante de la temperatura que no podría experimentar un recocido continuo. En efecto, debido a la velocidad importante de paso en un recocido continuo, la temperatura del nivel es mucho más elevada.

Ciclos de difusión estática han sido realizados a diferentes temperaturas y diferentes apretados entre chapas. Estos diferentes aprietos han mostrado que, aunque más allá de la gama normal de las fuerzas de enrollamiento y más allá de la gama normal de las presiones experimentadas en los tratamientos térmicos sobre bobinas, no se producía pegado entre espiras.

5 Las chapas procedentes de estos tratamientos térmicos de difusión estática muestran productos correctamente difundidos y la obtención de la aleación considerada en la superficie del revestimiento, con difusión total o parcial en función de los casos.

10 Ejemplo de realización

A título de ejemplo, una bobina de 15 toneladas de banda de acero de endurecimiento por coacción revestida con una capa de 2,5 μm de zinc por electrodeposición, se reviste seguidamente con una capa de 1 μm de magnesio por evaporación a vacío. La banda ha permanecido seguidamente varios días al aire libre sin protección particular, lo cual ha producido la formación de una capa de óxido de magnesio en el extremo superficial.

La banda metálica se somete seguidamente a un tratamiento de recocido estático a 160°C para difundir el magnesio en el zinc.

20 El gas inerte utilizado durante el recocido estático es una mezcla de nitrógeno y de hidrógeno, idéntica a la utilizada clásicamente para el recocido de los aceros con bajo contenido en carbono. No se observa oxidación de la bobina metálica en el tratamiento térmico debido a la utilización de un gas inerte no oxidante.

25 El ciclo térmico experimentado por la bobina se representa en la figura 2. Esta figura representa además de la evolución de la temperatura del gas interno en el horno, las evoluciones en temperatura de los diferentes puntos de la bobina de acero de los cuales en particular el punto más caliente y el punto más frío.

30 Se aprecia que la subida en temperatura se realiza durante un tiempo aproximado de 14 horas. El nivel de mantenimiento en temperatura a 160°C, que corresponde al tiempo de difusión del magnesio se realiza en aproximadamente 2 horas. El refrigeramiento hasta la temperatura de 70°C dura 8 horas. El ciclo total es así próximo a las 24 horas. En la práctica, se obtiene un nivel de refrigeración de este tipo apagando simplemente el horno y dejando la bobina en el interior. Para alimentar la refrigeración, se saca la bobina del horno y se la coloca bajo una campana de refrigeración que permite controlar las condiciones de esta refrigeración.

35 Se realiza así la aleación de la totalidad del magnesio con una parte del zinc formando la primera capa y se obtiene así un revestimiento que presenta una subcapa de zinc y una capa superior de aleación Zn-Mg. Las diferencias de temperatura entre el punto más caliente de la bobina y el punto más frío de la bobina producen una diferencia de porcentajes de difusión limitada a algunos porcentajes, lo cual no produce modificaciones significativas de las propiedades del revestimiento. Por otro lado es posible adaptar el tiempo de mantenimiento en temperatura antes de la refrigeración con el fin de permitir una homogeneización completa de este porcentaje de difusión si ello fuese necesario.

45 La invención hace posible la realización de revestimientos que comprenden aleaciones a partir de depósitos de capas múltiples, sin tener que invertir en un complejo y costoso dispositivo de difusión por pase. El espacio necesario en línea de revestimiento es entonces reducido del orden del 50% con relación a un equipo que realiza el recocido en línea. La invención está por consiguiente particularmente adaptada a los nuevos productos a aplicar en una línea de producción existente, cuando el volumen de producción es bajo o cuando la curva de arranque es larga y lenta.

50 La invención utiliza un tratamiento térmico en estático de tiempo más largo y a temperatura más baja de la que debe alcanzarse en una línea en continuo. La invención permite la utilización de útiles compactos para realizar la difusión. La misma minimiza el consumo de gas inerte, minimiza el consumo de energía por tonelada (así como la potencia a instalar) y reduce la temperatura del ciclo de difusión haciendo el tratamiento compatible con una amplia gama de productos siderúrgicos y clases de acero.

55 La invención permite utilizar los recocidos bases o útiles de producción similares para realizar la aleación necesaria para la realización del producto final. La utilización de útiles de recocido base existentes permite reducir el coste de la inversión del orden del 30% (tomado sobre una inversión que incluye el depósito y el tratamiento térmico) y hace así la posibilidad de decidir invertir y lanzar al mercado nuevos productos con duración más reducida o con volumen acumulado inferior.

60 La combinación de procedimientos hace posible la realización de revestimientos de capas múltiples innovadores. Combinados con un tratamiento térmico de difusión, estos pueden dar lugar a una aleación que confiere al producto revestido características superficiales interesantes.

65 Es preciso entonces bien sea construir una nueva instalación de producción, o completar una instalación de

producción existente. Este segundo caso es más oportuno con la condición que combine en la aleación un metal ya depositado con la ayuda de la instalación existente y que la instalación tenga las disponibilidades de sitio y capacidad para asegurar la nueva producción.

- 5 La presente invención se refiere en particular a la obtención de revestimientos de zinc-magnesio, pero no se limita a estos revestimientos y abarca cualquier revestimiento a base de metal o de aleación oxidable.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de revestimiento de una banda metálica según el cual se deposita bajo vacío una capa de metal oxidable o de aleación metálica oxidable sobre una banda metálica previamente revestida de zinc o de aleación de zinc, luego se bobina la banda metálica revestida y se procede a un tratamiento estático de difusión de la bobina enrollada, bajo atmósfera no oxidante, con el fin de obtener una banda cuyo revestimiento comprenda, en la parte superior, una capa de aleación formada por difusión del metal oxidable o de la aleación metálica oxidable en su totalidad o parte de la capa de zinc o de aleación de zinc.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, según el cual la banda metálica ha sido previamente revestida con zinc o aleación de zinc por un procedimiento de galvanización por inmersión en caliente.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 1, según el cual la banda metálica ha sido previamente revestida con zinc o aleación de zinc mediante un procedimiento de electrodeposición.
4. Procedimiento según la reivindicación 1, según el cual la banda metálica ha sido previamente revestida con zinc o aleación de zinc por un procedimiento de depósito bajo vacío.
- 20 5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicación 1 a 4, según el cual la banda metálica revestida con zinc o aleación de zinc se reviste con magnesio o aleación de magnesio mediante depósito a vacío.
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, según el cual la banda metálica se reviste previamente con una capa de zinc o de aleación de zinc que presenta un espesor comprendido entre 0,5 y 15 μm .
- 25 7. Procedimiento según una u otra de las reivindicaciones 5 ó 6, según el cual se deposita una capa de magnesio mediante depósito a vacío con un espesor comprendido entre 0,2 y 5 μm .
- 30 8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, según el cual se forma, durante el recocido estático de difusión, una capa de aleación de composición Zn_2Mg , que comprende eventualmente compuestos $\text{Zn}_{11}\text{Mg}_2$.
- 35 9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, según el cual el revestimiento de la indicada banda metálica revestida con metal o aleación metálica oxidable se oxida en la superficie antes de experimentar el indicado tratamiento estático de difusión.
- 40 10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, según el cual la indicada bobina de banda metálica se somete a un tratamiento térmico de difusión durante un tiempo comprendido entre 4 y 40 horas, con un calentamiento a una temperatura inferior a los 200°C.
- 45 11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, según el cual la banda metálica es una banda de acero.
12. Procedimiento según la reivindicación 11, según el cual la banda metálica es un acero de endurecimiento por cocción (bake-hardening).
- 50 13. Instalación para la fabricación de una banda metálica revestida por el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, que comprende:
- un dispositivo de galvanización de la indicada banda metálica nueva, seguido por
 - un dispositivo de revestimiento por depósito a vacío, y
 - un dispositivo de tratamiento térmico estático bajo atmósfera controlada.
- 55 14. Instalación según la reivindicación 13, en la cual el indicado dispositivo de galvanización es un dispositivo de galvanización por inmersión en baño caliente.
15. Instalación según la reivindicación 13, en la cual el indicado dispositivo de galvanización es un dispositivo de galvanización por electrodeposición.
- 60 16. Instalación según la reivindicación 13, en la cual el indicado dispositivo de galvanización es un dispositivo de galvanización mediante depósito a vacío.

Fig. 1

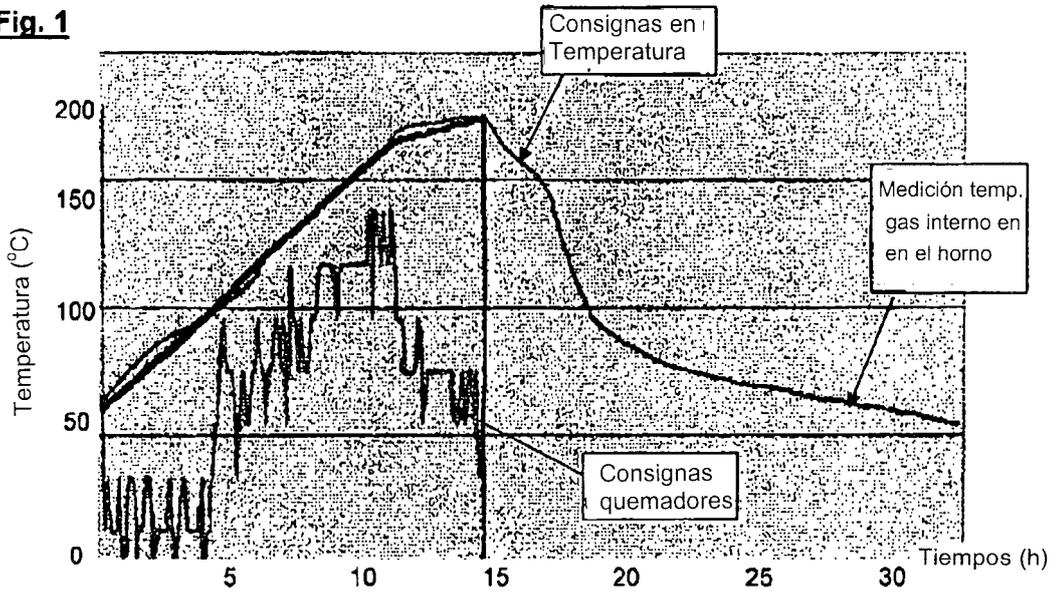


Fig. 2

