

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 394 326**

51 Int. Cl.:

C23C 2/02 (2006.01)

C23C 2/06 (2006.01)

C23C 2/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.12.2005 E 05812469 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la solicitud europea: **22.08.2007 EP 1819840**

54 Título: **Procedimiento para el recubrimiento por inmersión en baño fundido de un fleje de acero de resistencia superior**

30 Prioridad:

09.12.2004 DE 102004059566

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

30.01.2013

73 Titular/es:

**THYSSENKRUPP STEEL EUROPE AG (100.0%)
KAISER-WILHELM-STRASSE 100
47166 DUISBURG, DE**

72 Inventor/es:

**LEUSCHNER, RONNY;
MEURER, MANFRED;
WARNECKE, WILHELM;
ZEIZINGER, SABINE;
NOTHACKER, GERNOT;
ULLMANN, MICHAEL y
SCHAFFRATH, NORBERT**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 394 326 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).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para el recubrimiento por inmersión en baño fundido de un fleje de acero de resistencia superior

5 En la construcción de carrocerías de automóvil, por motivos de la protección contra la corrosión se usan chapas de acero laminadas en caliente o en frío, de superficie afinada. Los requerimientos a los que están sujetos este tipo de chapas son variados. Por una parte, deben poder deformarse bien y, por otra parte, deben tener una alta resistencia. La alta resistencia se consigue añadiendo al hierro determinados componentes de aleación, como Mn, Si, Al y Cr. Para optimizar el perfil de características de este tipo de aceros, es habitual recocer las chapas inmediatamente antes del recubrimiento con zinc y/o aluminio en baño fundido. Mientras no es problemático el recubrimiento por inmersión en baño fundido de flejes de acero que contengan sólo pequeñas partes de los componentes de aleación mencionados, causa dificultades el recubrimiento por inmersión en baño fundido de chapas de acero con mayores partes de aleación. En la superficie de la chapa de acero resultan defectos de adherencia del recubrimiento e incluso se forman puntos sin cubrir.

En el estado de la técnica existe una multitud de experimentos para evitar estas dificultades. Sin embargo, parece que todavía no existe ninguna solución óptima del problema.

15 En un procedimiento conocido para el recubrimiento por inmersión en baño fundido de un fleje de acero con zinc, el fleje que ha de ser recubierto pasa por un precalentador calentado directamente (DFF = Direct Fired Furnace). En los quemadores de gas empleados, modificando la mezcla de gas y aire se consigue un aumento del potencial de oxidación en la atmósfera que rodea el fleje. El potencial de oxígeno más elevado provoca una oxidación del hierro en la superficie del fleje. En un trayecto de horno siguiente se reduce la capa de óxido de hierro formada de esta manera. Un ajuste selectivo del espesor de la capa de óxido en la superficie de fleje resulta muy difícil. A una velocidad alta del fleje es más fina que a una velocidad baja del fleje. Por consiguiente, en la atmósfera reductora no se puede producir ninguna consistencia unívocamente definida de la superficie de fleje. Esto a su vez puede conducir a problemas de adherencia del recubrimiento a la superficie del fleje.

25 En las líneas modernas de recubrimiento por inmersión en baño fundido con un precalentador RTF (RTF = Radiant Tube Furnace), al contrario de la instalación conocida, descrita anteriormente, no se usan quemadores calentados a gas. Por lo tanto, no se puede realizar ninguna oxidación previa del hierro mediante la modificación de la mezcla de gas/aire. En estas instalaciones, el tratamiento de recocido completo del fleje más bien se realiza en una atmósfera de gas protector. Sin embargo, con un tratamiento de recocido de este tipo de un fleje de acero con mayores componentes de aleación, dichos componentes de aleación puede difundirse a la superficie del fleje formando en la misma óxidos no reductibles. Estos óxidos dificultan un recubrimiento impecable con zinc y/o aluminio en baño fundido. Por la literatura de patentes se conocen diversos procedimientos para el recubrimiento por inmersión en baño fundido de un fleje de chapa con diferentes materiales de recubrimiento.

35 Por el documento DE68912243T2 se conoce un procedimiento para el recubrimiento por inmersión en baño fundido de un fleje de acero con aluminio, en el que el fleje se calienta en un horno de paso. En una primera zona se eliminan impurezas de la superficie. Para ello, la atmósfera del horno tiene una temperatura muy elevada. Dado que, sin embargo, el fleje pasa por dicha zona a una velocidad elevada, se calienta sólo aproximadamente a la mitad de la temperatura de la atmósfera. En la segunda zona situada a continuación, que está sometida a gas protector, el fleje se calienta a la temperatura del material de recubrimiento, el aluminio.

40 Por el documento DE69507977T2 se conoce un procedimiento de recubrimiento por inmersión en baño fundido de un fleje de aleación de acero que contiene cromo; en este caso, el fleje se somete a un recocido en una primera etapa para obtener un enriquecimiento de hierro en la superficie del fleje. A continuación, el fleje se calienta a la temperatura del metal de recubrimiento en una atmósfera no oxidante.

45 Por el documento JP02285057A se conoce galvanizar un fleje de acero en un procedimiento de varias etapas. Para ello, el fleje depurado previamente se trata en una atmósfera oxidante a una temperatura de aprox. 820 °C. Después, el fleje se trata a aprox. 400 °C a 700 °C en una atmósfera débilmente oxidante antes de reducirse en su superficie en una atmósfera reductora. A continuación, el fleje enfriado a aprox. 420 °C a 500 °C se galvaniza de la manera habitual. La invención tiene el objetivo de desarrollar un procedimiento para el recubrimiento por inmersión en baño fundido de un fleje de acero de resistencia superior con zinc y/o aluminio, con el que se produce un fleje de acero con una superficie afinada óptimamente en una instalación RTF.

50 La solución de este objetivo consiste en el procedimiento indicado en la reivindicación 1. En el procedimiento según la invención, en el primer paso que tarda como máximo 250 seg. se evita que durante el calentamiento se difundan a la superficie del fleje componentes esenciales de la aleación. Sería óptimo si se pudiese evitar totalmente la difusión de componentes de aleación a la superficie del fleje, lo que sin embargo apenas es posible por razones prácticas. Lo decisivo es que la difusión de componentes de aleación a la superficie se suprime de tal forma que en el paso siguiente se puede formar una capa de óxido de hierro efectiva que evita la difusión de otros componentes de aleación a la superficie a la temperatura de recocido elevada. Así, durante el tratamiento de recocido que dura más de 50 seg., en la atmósfera reductora se puede producir una capa de hierro puro con muy buena aptitud para un recubrimiento de zinc y/o aluminio con adherencia firme y por toda la superficie.

Se obtiene un resultado óptimo cuando la capa de óxido de hierro producida en la atmósfera oxidante se reduce completamente a hierro puro, porque entonces el recubrimiento queda optimizado también en cuanto a sus propiedades de deformación y de resistencia.

5 Según una forma de realización de la invención, durante el tratamiento del fleje en el trayecto con la atmósfera oxidante se mide el espesor de la capa de óxido que se va formando y, en función de dicho espesor y del tiempo de tratamiento dependiente de la velocidad de paso del fleje, se ajusta el contenido en O₂ de tal forma que, a continuación, es posible reducir totalmente la capa de óxido. De esta manera, se puede tener en cuenta la modificación de la velocidad de paso del fleje, por ejemplo como consecuencia de averías, sin perjudicar la calidad de la superficie del fleje recubierto por inmersión en baño fundido.

10 Buenos resultados en la realización del procedimiento se lograron cuando se produce una capa de óxido con un espesor de 300 nanómetros, como máximo.

Como componentes de aleación, el acero de resistencia superior debería contener al menos una selección de los siguientes componentes: Mn > 0,5%, Al > 0,2%, Si > 0,1%, Cr > 0,3%. Se pueden añadir otros componentes como, por ejemplo, Mo, Ni, V, Ti, Nb y P.

15 Una característica esencial de la invención es que el tratamiento térmico del fleje en la atmósfera reductora tarda un múltiplo más, tanto durante el calentamiento como durante el recocido posterior, en comparación con el tratamiento térmico en la atmósfera oxidante. Esto hace que el volumen de la atmósfera oxidante es muy pequeño en comparación con el volumen restante de la atmósfera reductora. Esto ofrece la ventaja de que se puede reaccionar rápidamente a cambios del proceso de tratamiento, especialmente de la velocidad de paso y la formación de la capa de oxidación. En este sentido, el tratamiento térmico del fleje en la atmósfera reductora se realiza en un horno de paso con una cámara integrada con la atmósfera oxidante, siendo el volumen de la cámara un múltiplo más pequeño con respecto al volumen restante del horno de paso.

20 El procedimiento según la invención es especialmente adecuado para el galvanizado al fuego. No obstante, el baño fundido también puede componerse de zinc-aluminio o de aluminio con adiciones de silicio. En todo caso, ya sea que el zinc o el aluminio se usen solos o juntos, su porcentaje total en la masa fundida debe ser del 85%, por lo menos. Los recubrimientos característicos, conocidos para ello son, por ejemplo:

30 Z: 99% de Zn
 ZA: 95% de Zn + 5% de Al
 AZ: 55% de Al + 43,4% de Zn + 1,6% de Si
 AS: 89-92% de Al + 8-11% de Si

En el caso de un recubrimiento de zinc (Z), éste puede transformarse, por tratamiento térmico (recocido de difusión), en una capa de zinc-hierro deformable (recubrimiento galvanealed).

35 A continuación, la invención se describe en detalle con la ayuda de un dibujo que muestra esquemáticamente una instalación de galvanización con un horno de paso, en la cual para el horno de paso se indica la temperatura encima del tiempo de paso.

40 Un fleje 1 laminado en caliente o en frío, compuesto de acero de resistencia superior con contenidos en Mn, Al, Si y Cr o algunos de estos componentes de aleación, pero eventualmente también con otros componentes de aleación, especialmente acero TRIP, se retira de un rollo 2 y se hace pasar por un baño decapante 3 y/o por otra instalación 4 para la limpieza de superficie. Entonces, el fleje 1 depurado llega a un horno de paso 5. Del horno de paso 5, el fleje 1 llega, a través de una esclusa 6 conectada a la atmósfera, a un baño fundido de inmersión 7 con zinc. Desde éste, llega a través de un trayecto de enfriamiento 8 o un dispositivo para el tratamiento térmico, a una estación de enrollamiento 9 en forma de un rollo. Al contrario de lo que está representado en el dibujo, en realidad, el fleje 1 no pasa por el horno de paso 5 en línea recta, sino en forma de meandro, para poder conseguir tiempos de tratamiento suficientemente largos con una longitud practicable del horno de paso 5.

45 El horno de paso 5 está dividido en tres zonas 5a, 5b, 5c. La zona central 5b forma una cámara de reacción y está cerrada atmosféricamente con respecto a la primera y la última zona 5a, 5c. Su longitud mide sólo aprox. 1/100 de la longitud total del horno de paso 5. Para mayor claridad, el dibujo no está realizado a escala. Conforme a las diferentes longitudes de las zonas, en las distintas zonas 5a, 5b, 5c también difieren los tiempos de tratamiento del fleje 1 que pasa.

50 En la primera zona 5a reina una atmósfera reductora. Una composición típica de esta atmósfera se compone de 2% a 8% de H₂ siendo el resto N₂. En dicha zona 5a del horno de paso 1 se realiza un calentamiento del fleje a entre 650 y 750 °C. A esta temperatura, los componentes de aleación mencionados se difunden sólo en pequeñas cantidades a la superficie del fleje 1.

55 En la zona central 5b, la temperatura de la primera zona 5a sustancialmente sólo se mantiene. Sin embargo, la atmósfera contiene oxígeno. El contenido en O₂ se sitúa entre 0,01% y 1%. Se puede ajustar. Depende de la duración del tiempo de tratamiento. Si el tiempo de tratamiento es corto, es elevado el contenido en O₂, mientras que

5 en caso de un tiempo de tratamiento largo es reducido. Durante dicho tratamiento, en la superficie del fleje se va formando una capa de óxido de hierro. El espesor de dicha capa de óxido de hierro se puede medir mediante medios ópticos. En función del espesor medido y de la velocidad de paso, se ajusta el contenido en O₂ de la atmósfera. Dado que la zona central 5b es muy corta en comparación con la longitud total del horno, el volumen de la cámara es correspondientemente pequeño. Por ello, es reducido el tiempo de reacción para una modificación de la composición de la atmósfera.

10 En la última zona 5 c siguiente tiene lugar otro calentamiento hasta aprox. 900 °C, a la que se realiza el recocido del fleje 1. Este tratamiento térmico se realiza en una atmósfera reductora con un contenido en H₂ de 2% a 8% siendo el resto N₂. Durante este tratamiento de recocido, la capa de óxido de hierro evita la difusión de componentes de aleación a la superficie del fleje. Dado que el tratamiento de recocido se realiza en una atmósfera reductora, la capa de óxido de hierro se transforma en una capa de hierro puro. Durante ello, el fleje 1 se sigue enfriando en su siguiente trayecto en dirección al baño fundido de inmersión 7, de modo que al abandonar el horno de paso 5 tiene la temperatura del baño fundido de inmersión 7 de aprox. 480 °C. Dado que, después de abandonar el horno de paso 5, el fleje se compone, en su superficie, de hierro puro, ofrece una base óptima para una unión adherente del
15 zinc del baño fundido de inmersión 7.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para el recubrimiento por inmersión en baño fundido, en paso continuo, de un fleje de acero de resistencia superior con diferentes componentes de aleación, especialmente Mn, Al, Si y/o Cr, en un baño fundido de en total al menos el 85% de zinc y/o de aluminio, con los siguientes pasos de procedimiento y condiciones:
- a) el fleje se calienta en un plazo de cómo máx. 250 seg. en una atmósfera reductora con un contenido en H₂ de al menos 2% a 8% a una temperatura de 650 °C a 750 °C, a la que los componentes de aleación todavía no se difunden o se difunden sólo en pequeñas cantidades a la superficie.
- 10 b) la superficie compuesta principalmente por hierro puro se transforma en una capa de óxido de hierro mediante un tratamiento térmico con una duración de 1 a 10 seg. del fleje, a una temperatura de 650 °C a 750 °C, en una cámara de reacción integrada en el horno de paso, con una atmósfera oxidante con un contenido en O₂ de 0,01% a 1%,
- 15 c) a continuación, el fleje se somete a un recocido en una atmósfera reductora con un contenido en H₂ de 2% a 8% mediante el siguiente calentamiento, hasta 900 °C como máximo, y a continuación se enfría hasta la temperatura del baño fundido para reducir a hierro puro la capa de óxido de hierro al menos en su superficie, tardando más de 50 seg. el siguiente calentamiento con el enfriamiento subsiguiente del fleje,
- d) el tratamiento térmico del fleje en la atmósfera reductora tarda un múltiplo más, tanto durante el calentamiento (paso de trabajo a)) como durante el recocido posterior (paso de trabajo c)) en comparación con el tratamiento térmico en la atmósfera oxidante (paso de trabajo b)).
- 20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la capa de óxido de hierro generada se reduce completamente a hierro puro.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado porque** el acero de resistencia superior contiene al menos una selección de los siguientes componentes de aleación: Mn > 0,5%, Al > 0,2%, Si > 0,1%, Cr > 0,3%.
- 25 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el tratamiento térmico del fleje en la atmósfera reductora en un horno de paso con una cámara integrada se realiza con la atmósfera oxidante, siendo un múltiplo más pequeño el volumen de la cámara con respecto al volumen restante del horno de paso.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** después del galvanizado al fuego, el fleje se somete a un tratamiento térmico.

30

