

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 397 593**

51 Int. Cl.:

C23C 14/54 (2006.01)

C23C 14/56 (2006.01)

C23C 14/16 (2006.01)

C23C 14/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2009 E 09775223 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.11.2012 EP 2358921**

54 Título: **Generador de vapor industrial para el depósito de un revestimiento de aleación sobre una banda metálica y procedimiento de realización**

30 Prioridad:

18.12.2008 EP 08172179

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

08.03.2013

73 Titular/es:

**ARCELORMITTAL FRANCE (100.0%)
1-5, rue Luigi Cherubini
93200 Saint Denis, FR**

72 Inventor/es:

**SILBERBERG, ERIC;
VANHEE, LUC;
SCHMITZ, BRUNO y
MONNOYER, MAXIME**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 397 593 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

Generador de vapor industrial para el depósito de un revestimiento de aleación sobre una banda metálica y procedimiento de realización.

5

Objeto de la invención

La presente invención se refiere a un generador de vapor industrial para revestir al vacío y continuamente un sustrato en movimiento, más particularmente una banda metálica, por medio de vapores metálicos con vistas a formar una capa de aleación metálica sobre su superficie, de manera que le asegure una excelente resistencia a la corrosión mientras conserva buenas características de embutición y soldabilidad.

10

Estado de la técnica

Desde finales de los años 1980 es conocido que el depósito de ciertas aleaciones, tales como ZnMg, en la superficie de una banda de acero tiene un papel protector del acero. El excelente comportamiento en corrosión de la aleación ZnMg se atribuye a la naturaleza de los productos de corrosión formados en la superficie de la banda según una capa extremadamente densa que juega el papel de película-barrera.

15

Dicho depósito de aleación es posible generalmente por medio de las técnicas habituales, tales como el depósito electrolítico, el revestimiento al temple, etc., únicamente dentro de ciertos límites de composición. Así, a la presión atmosférica, se puede tener contaminación del baño de metal líquido por el oxígeno del aire, que forma matas de óxidos en la superficie del baño.

20

Si se desean obtener extensas gamas de espesores y de composición, la única salida posible es frecuentemente la evaporación al vacío del metal líquido, puro o en forma de aleación (técnica PVC, *Pressure Jet Deposition*).

25

En el marco de esta técnica, es conocido el recurso de colocar el sustrato en un recinto cámara al vacío mantenido a baja temperatura y que contiene un crisol de metal fundido. El depósito se efectúa entonces sobre todas las paredes, cuya temperatura es inferior a la temperatura del vapor metálico. Por tanto, para aumentar el rendimiento de depósito sobre el sustrato y evitar los desfilfarros, se tiene interés en calentar las paredes del recinto.

30

En el documento WO-A-97/47782 se describe un procedimiento para revestir en continuo un sustrato en movimiento, en el que se genera el vapor metálico calentando por inducción un crisol que contiene un baño constituido por el metal de revestimiento en un recinto al vacío. El vapor se escapa del crisol por un conducto que lo lleva hacia un orificio de salida, preferentemente calibrado, con el fin de formar un chorro dirigido hacia la superficie del sustrato a revestir. La utilización de un orificio en forma de una hendidura longitudinal de sección estrecha permite la regulación del caudal másico de vapor, a una velocidad sónica constante a lo largo de la hendidura (cuello sónico), lo cual procura la ventaja de obtener un depósito uniforme. Se hará referencia seguidamente a esta técnica utilizando el acrónimo "JVD" (por *Jet Vapor Deposition*).

35

40

No obstante, esta tecnología adolece de varios fallos, entre ellos particularmente:

45

- la alimentación permanente de metal líquido implica prever el retorno a la cuba de éste en uno o varios puntos;

50

- como el metal líquido comprende impurezas, estas impurezas se concentran en la superficie del baño a consecuencia de la evaporación, lo cual reduce el caudal. La uniformidad del baño es necesaria para obtener un depósito uniforme. Se trata de volver a llevar líquido fresco a un lugar mientras se extrae líquido usado en otro lugar. Una solución sería un desnatado de la superficie o un reciclado de la carga, pero cualquier operación mecánica resulta difícil en vacío;

55

- la dificultad de adaptar la hendidura de evaporación a una anchura de banda variable, lo cual implica unos medios de ocultación a uno y otro lado de la hendidura, y, por consiguiente, la realización de una estanqueidad al vapor en vacío y a 700°C, lo cual no es fácil de realizar;

60

- la dificultad de ocultar la hendidura cuando se interrumpe el movimiento de la banda, lo cual implicaría la presencia de una válvula lineal estanca en una longitud típica de 2 metros o más;

65

- la gran inercia térmica del sistema (por lo menos varios minutos);
- el calentamiento, realizado por inducción al vacío, necesita pasar toda la potencia eléctrica de calentamiento por medio de conectores eléctricos a través de la pared estanca al vacío, lo cual no facilita la accesibilidad y la mantenibilidad de la instalación.

Por otra parte, el estado de la técnica no aporta ninguna solución satisfactoria a la necesidad de realizar el

codepósito de dos metales distintos, implicando la mezcla de dos chorros a la salida del evaporador. La utilización de cajas de mezcla intermedias con deflectores no aporta ningún resultado suficientemente concluyente.

5 Una primera forma de proceder para depositar un revestimiento de aleación sobre una banda es efectuar primero un depósito de una capa del primer metal, tal como zinc, por ejemplo por revestimiento al temple, electrólisis o pulverización de magnetrón al vacío, seguido por el depósito de una capa de un segundo metal, tal como aluminio, por ejemplo al vacío, y efectuar por último un tratamiento térmico de difusión, por ejemplo un recocido a baja temperatura, que realiza la aleación.

10 La ventaja de este procedimiento es la de ser simple en su concepción, permitiendo una regulación etapa por etapa.

No obstante, un primer inconveniente es multiplicar las etapas del procedimiento y, por tanto, su coste. En particular, el tratamiento térmico de difusión consume una cantidad de energía no despreciable. Por ejemplo, si el espesor relativo del revestimiento es de 1%, se debe aportar la energía requerida a todo el espesor del producto final, es decir, 100%, lo cual corresponde a varios megavatios para una línea industrial.

20 Así, en el documento WO-A-02/14573 se describe la elaboración de un revestimiento a partir de un revestimiento zincado de base obtenido por un procedimiento convencional de galvanización al temple o electrozincado, revestido a su vez a continuación con magnesio al vacío. Un calentamiento rápido por inducción permite que se vuelva a poner durante algunos segundos el depósito en fusión y obtener, después del enfriamiento, una distribución microestructural favorable de fase aleada ZnMg en todo el espesor de la capa.

25 En el documento FR 2 843 130 A se describe un procedimiento de revestimiento de una superficie de material metálico, según el cual:

- se realiza un primer revestimiento de dicho material por una capa de metal o de aleación metálica,
- se realiza un tratamiento térmico sobre el primer revestimiento por un medio de calentamiento rápido con el fin de llevar la superficie de dicho primer revestimiento a una temperatura inferior a la temperatura de fusión del material metálico y
- se realiza un depósito de un segundo revestimiento a partir de un metal o de una aleación metálica.

35 La solicitante ha propuesto además un producto industrial bicapa electrozincado/aleación ZnMg obtenido por la vía PVD (EP-A-0 756 022), así como una mejora del procedimiento con un sistema de calentamiento infrarrojo para realizar la aleación del magnesio con el zinc con el fin de minimizar la formación de una fase intermetálica frágil FeZn.

40 Un segundo inconveniente es que no todos los tipos de acero aceptan este tratamiento térmico. Por ejemplo, los aceros BH (*bake hardening*) son aceros maleables, deformables, anticorrosión con destino al automóvil, que presentan unas inestabilidades que se desplazan durante la cocción de pintura, lo cual provoca el endurecimiento de la chapa. Por tanto, este producto presenta una dificultad relacionada con un endurecimiento que resulta de su recalentamiento. Por consiguiente, un depósito directo de aleación permitiría evitar estos inconvenientes.

45 Por tanto, otra forma de proceder es realizar unas aleaciones de metal de revestimiento por depósito directo de la aleación sin tratamiento térmico, controlando rigurosamente la concentración de dos metales en el crisol. Por ejemplo, si se pone 50% Zn y 50% Mg en el crisol, se obtiene una aleación de 85% Zn/15% Mg, vistas las velocidades de evaporación diferentes. No obstante, este control implica grandes dificultades de gestión del sistema, a la vista de la variación continua de concentraciones en el crisol. En particular, es difícil asegurar la homogeneidad en el crisol, sobre todo si éste no es de sección circular. Por ejemplo, POSCO (publicación: "Next Generation Automotive Steels at POSCO", enero 2008) propone un revestimiento obtenido por PVD a una velocidad muy alta, de alto rendimiento de vapor y alto rendimiento energético, en particular en forma de codepósito de aleación a partir de una sola fuente de evaporación.

55 Todavía otra forma de proceder según el estado de la técnica consiste en utilizar dos crisoles que generan cada uno un tipo de vapor, siendo los dos vapores generados por una canalización dirigidos hacia un dispositivo mezclador, a partir del cual se deposita la aleación sobre la banda.

60 La patente BE 1010720 A3 describe un procedimiento para revestir continuamente un sustrato en movimiento por medio de una aleación metálica en fase vapor, en el cual se procede a la evaporación de los diferentes constituyentes de la aleación en elementos distintos apropiados y desde los cuales se canalizan los diferentes vapores metálicos obtenidos hacia el lugar donde se realiza el depósito. Uno de los vapores resultantes de los baños metálicos que contienen los componentes de la aleación metálica juega el papel de elemento propulsor frente a otros vapores metálicos presentes.

65 En el documento WO-A-02/06558 se obtiene al vacío un revestimiento ZnMg por evaporación a partir de dos

crisoles, conteniendo uno de ellos el zinc y el otro el magnesio. Antes de la proyección sobre la banda, los vapores se mezclan en un dispositivo de estrangulamiento en forma de placas provistas de orificios o hendiduras, que permite obtener una velocidad sónica y un caudal de vapor máximo. No obstante, la alta velocidad de los valores antes de la mezcla hace muy difícil la obtención de una mezcla homogénea por difusión molecular.

5 En L. Baptiste *et al.*, "Electromagnetic levitation: A new technology for high rate physical vapour deposition of coatings onto metallic strip", Surface & Coatings Technology 202 (2007) 1189-1193, se propone un procedimiento basado en la tecnología de levitación de los materiales conductores en campos electromagnéticos de alta frecuencia. Gracias a un diseño apropiado de las bobinas de inducción, se pueden obtener unas densidades de potencia elevadas y se pueden evaporar fácilmente metales a pequeñas presiones de vapor, tales como aluminio, níquel o cobre, así como sus aleaciones. El vapor producido es guiado hacia el sustrato por un sistema de distribución de vapor especialmente concebido que permite obtener una buena uniformidad de revestimiento y una muy grande utilización de vapor.

15 El documento US-A-5.002.837 describe el depósito por evaporación de un revestimiento bicapa Zn/ZnMg con una fase totalmente aleada Zn_2Mg o $Zn_2Mg/Zn_{11}Mg_2$.

La solicitud EP-A-2 048 261, que pertenece a la solicitante, da a conocer un generador de vapor para el depósito de un revestimiento metálico sobre una banda de acero, que comprende una cámara de vacío en forma de un recinto provisto de medios para asegurar allí un estado de depresión con respecto al medio exterior y provisto de medios que permitan la entrada y la salida de la banda, mientras es esencialmente estanco con respecto al medio exterior. Este recinto engloba un cabezal de depósito de vapor, denominado eyector, conformado para crear un chorro de vapor metálico a la velocidad sónica en dirección y perpendicular a la superficie de la banda. El eyector está en comunicación de manera estanca por medio de un conducto de alimentación con por lo menos un crisol que contiene un metal de revestimiento en forma líquida y situado en el exterior de la cámara de vacío. El generador de vapor comprende unos medios para regular el caudal, la presión y/o la velocidad del vapor metálico en el eyector. El documento EP-A-2048261 pertenece al estado de la técnica según los términos del artículo 54(3) CPE.

La solicitud anterior EP-A-1 972 699, que pertenece a la solicitante, da a conocer un procedimiento y una instalación de revestimiento de un sustrato según los cuales se deposita en continuo sobre dicho sustrato una capa de aleación metálica que comprende por lo menos dos elementos metálicos, por medio de la instalación de depósito al vacío que comprende un dispositivo de revestimiento por chorro de vapor, permitiendo proyectar sobre el sustrato un vapor que contiene los elementos metálicos en una proporción relativa predeterminada y constante, llevándose previamente el vapor a una velocidad sónica. El procedimiento está destinado más particularmente al depósito de revestimiento de ZnMg.

Objetivos de la invención

La presente invención pretende proporcionar una solución que permita librarse de los inconvenientes del estado de la técnica.

En particular, la invención pretende alcanzar especialmente los siguientes objetivos:

- 45 - ausencia de fuente líquida en el recinto al vacío para el depósito;
- simplicidad de realización;
- reducción muy significativa de la longitud de mezcla de dos o varios vapores metálicos;
- 50 - posibilidad de regulación diferenciada y ajustable muy rápidamente de los contenidos de metales de aleación individuales;
- accesibilidad y mantenimiento fáciles del crisol o los crisoles;
- 55 - excelente uniformidad de la evaporación y mecanismo simple de adaptación sobre unas anchuras de banda que pueden exceder 2 metros;
- caudal de vapor maximizado;
- 60 - regulación fácil del caudal de vapor por control de la potencia eléctrica y/o de la temperatura de la superficie de evaporación;
- concepción de una instalación muy flexible para depósitos de aleación completamente al vacío.

Principales elementos característicos de la invención

Un primer objeto de la presente invención se refiere a una instalación de depósito al vacío de un revestimiento de aleación metálica sobre un sustrato, preferentemente una banda metálica en desfile continuo, equipada con un generador-mezclador de vapor que comprende una cámara de vacío en forma de un recinto provisto de medios para asegurar allí un estado de depresión con respecto al medio exterior y provisto de medios que permitan la entrada y la salida del sustrato, mientras es esencialmente estanco con respecto al medio exterior, englobando dicho recinto un cabezal de depósito de vapor, denominado eyector, configurado para crear un chorro de vapor de aleación metálica a la velocidad sónica en dirección y perpendicular a la superficie del sustrato, estando dicho eyector en comunicación de manera estanca con un dispositivo mezclador distinto, unido a su vez aguas arriba respectivamente a por lo menos dos crisoles y conteniendo unos metales diferentes M1 y M2 en forma líquida, estando unido cada crisol por un conducto propio del mezclador, comprendiendo el mezclador una serie de tabiques que permiten separar por lo menos dos vapores entrantes, creando estos tabiques unos orificios que permiten la salida de los dos vapores con vistas a su mezcla en forma de capas alternas de uno y otro vapor en el sentido del flujo de salida.

Según formas de realización preferidas de la instalación de depósito al vacío de un revestimiento de aleación metálica sobre un sustrato según la presente invención, ésta comprende también una o varias de las características siguientes consideradas en combinación con las características de base de la instalación:

- el mezclador comprende una envolvente cilíndrica en cuyo interior se encuentran, según el eje de la envolvente, una pluralidad de tubos dispuestos regularmente y conectados en la entrada al conducto de traída de un primer vapor metálico, estando el conducto de traída de un segundo vapor metálico, lateralmente con respecto a la envolvente cilíndrica, conectado al espacio intersticial entre los tubos. Los tubos y el espacio intersticial presentan unos orificios de salida que desembocan todos en un espacio donde se puede hacer la mezcla de los vapores;
- cada uno de dichos conductos comprende una válvula proporcional con, opcionalmente, un dispositivo de pérdida de carga;
- la válvula proporcional es una válvula de tipo mariposa;
- el eyector comprende una hendidura longitudinal de salida del vapor, desempeñando el papel de cuello cónico que se extiende sobre toda la anchura del sustrato, y un medio filtrante o un órgano de pérdida de carga de material sinterizado, preferentemente realizado en titanio o en forma de un tamiz metálico en fibras inoxidables sinterizadas, con el fin de uniformizar y redireccionar los vectores de velocidad del vapor que sale del eyector;
- la instalación comprende unos medios para ajustar la longitud de la hendidura a la anchura del sustrato;
- dichos medios comprenden unos medios de rotación del eyector alrededor de su conducto de alimentación;
- el eyector, el mezclador, los conductos y los crisoles están aislados térmicamente del medio exterior y son calentados por un horno de radiación;
- la instalación comprende unos medios de calentamiento opcionales del recinto al vacío;
- una primera superficie porosa está dispuesta a la salida de los tubos del mezclador y/o una segunda superficie porosa está dispuesta a la salida del espacio intersticial del mezclador con el fin de equilibrar las presiones de los dos vapores respectivos;
- un conducto suplementario está montado en derivación sobre el conducto de traída del primer metal M1 hacia el mezclador, que presenta una válvula de aislamiento y que desemboca en un eyector suplementario en la cámara de vacío, estando dicho eyector suplementario configurado para crear un chorro de vapor del primer metal M1 a la velocidad sónica en dirección y perpendicular a la superficie del sustrato, estando la parte del conducto de traída del primer metal M1 que desemboca en el mezclador provista de una válvula suplementaria destinada a aislar el primer crisol del mezclador.

Un segundo objeto de la presente invención se refiere a un procedimiento para depositar un revestimiento de aleación metálica sobre un sustrato, preferentemente una banda metálica en desfile continuo, por medio de la instalación descrita anteriormente, caracterizado por que:

- se regula la velocidad de flujo de cada uno de los vapores metálicos a la entrada del mezclador con el fin de que dicha velocidad de flujo de dichos vapores a la entrada del mezclador sea inferior en un factor 10, preferentemente un factor 50, a la velocidad sónica;

- se ajusta independientemente la concentración de cada metal durante la mezcla de los vapores a depositar sobre el sustrato.

5 Ventajosamente, el procedimiento se utiliza para que la velocidad de flujo sea inferior a 100 m/s, siendo preferentemente de 5 a 50 m/s.

10 También ventajosamente, según el procedimiento de la instalación para la utilización de la instalación citada anteriormente de depósito al vacío de un revestimiento de aleación metálica sobre un sustrato, preferentemente una banda metálica en desfile continuo, estando cerrada dicha válvula suplementaria y estando abierta dicha válvula de aislamiento, se puede efectuar sobre el sustrato sucesivamente un depósito del primer metal M1 a nivel del eyector suplementario y un depósito del segundo metal M2 a nivel del eyector en la cámara de vacío.

15 También ventajosamente, según el procedimiento para la utilización de la instalación citada anteriormente de depósito al vacío de un revestimiento de aleación metálica sobre un sustrato, preferentemente una banda metálica en desfile continuo, estando abierta dicha válvula suplementaria y estando cerrada dicha válvula de aislamiento, se puede efectuar sobre el sustrato un depósito directo de aleación M1+M2 a nivel del eyector en la cámara de vacío.

20 Siempre ventajosamente, según el procedimiento para la utilización de la instalación citada anteriormente de depósito al vacío de un revestimiento de aleación metálica sobre un sustrato, preferentemente una banda metálica en desfile continuo, estando abiertas tanto dicha válvula suplementaria como dicha válvula de aislamiento, se puede efectuar sobre el sustrato sucesivamente un depósito del primer metal M1 a nivel del eyector suplementario y un depósito directo de aleación M1+M2 a nivel del eyector en la cámara de vacío.

25 Ventajosamente, según los procedimientos citados anteriormente, el depósito o los depósitos de metal o de aleación están seguidos por un tratamiento térmico.

Breve descripción de las figuras

30 La figura 1 representa esquemáticamente un generador de vapor con un mezclador según la invención que permite un depósito de aleación de dos metales puros sobre el sustrato.

Las figuras 2A a 2C representan unas vistas de detalle del mezclador de vapores metálicos según una forma de realización preferida de la presente invención.

35 Las figuras 3A y 3B representan esquemáticamente de forma respectiva una vista en planta y una vista en alzado de una instalación bimodal completa según una forma de realización preferida de la presente invención, utilizable ya sea para el depósito de dos especies metálicas distintas sobre una banda metálica, ya sea para un depósito directo de aleación utilizando el mezclador citado anteriormente.

40 La figura 4 representa todavía unas vistas en perspectiva de los conductos de la instalación según las figuras 3A y 3B.

45 La figura 5 representa unos resultados de análisis de revestimiento ZnMg por espectroscopia de descarga luminiscente (GDOES) durante ensayos de realización de la invención sobre una línea piloto, expresados en peso de zinc y magnesio (en % de los valores nominales pretendidos, I/In), obtenidos en diversos puntos sobre toda la anchura de la banda revestida.

50 La figura 6 representa la composición de una aleación de tipo ZnMg, así como la evolución del peso de capa obtenido desde el instante en que se abren las válvulas de la instalación JVD (análisis ICP a lo largo de la banda).

Descripción de formas de realización preferidas de la invención

55 La solución preconizada según la presente invención consiste en utilizar un crisol de evaporación desviado, es decir que esté dissociado de un cabezal de evaporación JVD con hendidura longitudinal o con orificios calibrados para la salida de vapor, denominado a continuación eyector. El principio general de dicho dispositivo con crisol desviado, en el caso de una sola especie de vapor a depositar, se describe con detalle en la solicitud EP-A-2 048 261.

60 La presente solicitud de patente está centrada en el depósito de un revestimiento de aleación y, por tanto, necesita por lo menos la utilización de dos fuentes diferentes de vapores metálicos.

65 En el caso en que se desee mezclar vapores de dos metales de revestimiento diferentes, como se representa en la figura 1, dos cámaras de fusión o crisoles 11, 12 que contienen respectivamente dos metales puros diferentes (por ejemplo, zinc y magnesio) están unidas cada una por un conducto 4, 4' provisto de una válvula 5, 5' a una cámara de mezcla 14 acoplada al eyector 3. La concentración de los dos metales en la mezcla se ajusta, por una parte, por medio de la energía suministrada y, por otra parte, por medio de las válvulas proporcionales respectivas 5, 5', lo cual

simplifica el problema de gestión. El volumen de este sistema se reduce ventajosamente (véase más adelante).

Este dispositivo permite, gracias a las válvulas presentes, regular el caudal de vapor de forma fina y rápida. A este respecto, la elección de conductos cilíndricos permite obtener una buena estanqueidad al vacío a alta temperatura y la utilización de una válvula proporcional 5, por ejemplo una válvula de mariposa tal como la que está disponible en el mercado, con, eventualmente, un dispositivo de pérdida de carga 5A, para la regulación del caudal de vapor. El espesor depositado depende del caudal de vapor metálico, siendo en sí el caudal proporcional a la potencia útil suministrada. Cuando se modifica la potencia, es posible cambiar simultáneamente la posición de la válvula con el fin de adaptar la pérdida de carga al nuevo punto de funcionamiento. Los caudales máxicos cambian asimismo de manera instantánea, lo cual hace que los transitorios sean casi inexistentes durante el cambio de posición de la válvula.

El eyector 3 es una caja de longitud superior a la anchura de la banda a revestir. Este dispositivo contiene un medio que filtra o que crea una pérdida de carga (no representado) para asegurar la uniformización del caudal de vapor sobre toda la longitud de la caja. El eyector 3 se calienta a temperatura superior a la del vapor metálico y está calorifugado exteriormente. Una hendidura calibrada o una serie de orificios aseguran la proyección, a la velocidad del sonido, del vapor metálico sobre la banda 7. Según la densidad de metal, se obtienen unas velocidades que van típicamente de 500 a 800 m/s. El cuello sónico en toda la longitud de la hendidura completa muy eficazmente el medio filtrante para asegurar la uniformidad del depósito sobre la banda. El tamaño de la hendidura o de los orificios S impone el caudal volumétrico ($k \times v_{\text{son}} \times S$, $k \sim 0,8$). La velocidad del sonido, v_{son} , se alcanza en el eyector a la salida de la hendidura o de los orificios. Gracias a la presencia de un elemento de pérdida de carga en el conducto (válvula 5) se puede regular el caudal de vapor y darle una pequeña presión inicial.

En el estado de la técnica (véase el documento WO-A-02/06558), los dos conductos de alimentación del eyector están provistos de restricciones en forma de orificios calibrados. Es entonces en este lugar donde se obtiene la velocidad del sonido (varios centenares de m/s). Si se necesita un tiempo de mezcla t_0 para obtener una mezcla perfecta, entonces, si los vapores tienen una velocidad v_0 a la salida de estos orificios calibrados, el órgano mezclador debería tener una longitud $v_0 \times t_0$. Por ejemplo, si $v_0 = 500$ m/s y $t_0 = 0,2$ s, entonces $v_0 \times t_0 = 100$ m. Por tanto, resulta de ello que, con dicho principio, la mezcla depositada no es realmente nunca perfecta. Se derivan de esto problemas de homogeneidad del revestimiento.

Por el contrario, el dispositivo según la invención, descrito en la figura 1, permite mezclar esta vez los vapores a baja velocidad gracias a los elementos de pérdida de carga incorporados en el sistema tales como las válvulas. La mezcla se hace entre vapores que tienen velocidades de flujo reguladas y comprendidas típicamente entre 5 y 50 m/s a la entrada del mezclador (estas velocidades de flujo son, por tanto, inferiores en por lo menos un factor 10, preferentemente un factor 50, a la velocidad sónica), lo cual permite reducir la longitud de homogeneidad en un factor 10 a 100 (o sea, típicamente algunos metros).

Por ejemplo, los ensayos efectuados en la línea piloto JVD de la solicitante han permitido producir unos revestimientos que tienen unos contenidos de magnesio comprendidos entre 0% en peso y 15,6% en peso.

Las presiones parciales de magnesio y de zinc han podido ser validadas gracias a estos ensayos a partir de los análisis químicos realizados sobre los revestimientos producidos. Las presiones obtenidas en el crisol de zinc estaban comprendidas entre 1956 Pa y 8736 Pa, mientras que las obtenidas en el crisol de magnesio estaban comprendidas entre 241 Pa y 1467 Pa.

Las presiones totales (Zn+Mg) en el mezclador obtenidas durante estos mismos ensayos estaban comprendidas entre 241 Pa y 1440 Pa. Las velocidades de los vapores metálicos en el mezclador calculadas a partir de estos datos experimentales están comprendidas entre 9,81 m/s y 22,7 m/s, o sea, entre 0,02 y 0,04 Mach (por tanto, son claramente inferiores a la velocidad de sonido).

Por otra parte, los mismos análisis químicos han podido demostrar que la mezcla de vapores efectuada con una instalación tal como la descrita en la presente invención ha permitido realizar unos depósitos cuya composición es uniforme sobre toda la anchura de la banda. La figura 5 recoge, por ejemplo, pesos de zinc y de magnesio (expresados en porcentaje de los valores nominales previstos) obtenidos por análisis en diversos puntos sobre toda la anchura de la banda revestida por este procedimiento.

Por último, la figura 6 muestra la evolución de la composición de una aleación tipo, así como la evolución del peso de capa obtenido desde el instante en que se abren las válvulas de la instalación JVD. En efecto, este ejemplo extremo demuestra que el sistema colocado según esta invención permite gestionar los transitorios de una línea industrial (parada, cambio de velocidad, cambio de formato, etc.), puesto que el objetivo previsto se obtiene en cuanto se abren las válvulas y permanece estable a lo largo de la continuación de la campaña de producción.

Además, es conocido, en el caso de los mezcladores, el principio de incremento de la difusión molecular si se ponen en contacto alternativamente varias capas de dos gases A y B en vez de una capa de A y una capa de B. El número de paredes de separación en el difusor permite disminuir todavía sustancialmente la longitud de difusión y el tiempo

de mezcla. La aplicación de este principio en un mezclador del tipo descrito anteriormente permite reducir la longitud de mezcla a algunos centímetros y, por tanto, concebir un mezclador de tamaño reducido, lo cual es una ventaja a la vista de la complejidad del sistema (eyector al vacío, temperatura elevada).

5 La factibilidad de dicho mezclador que trabaja con vapores metálicos a baja velocidad y una distribución alternativa ha sido estudiada por simulación digital. El resultado ha conducido a la concepción de una forma de realización preferida del mezclador según la invención, representada en las figuras 2A a 2C.

10 Según esta forma de realización preferida, el dispositivo de mezcla 14 tiene la forma de una envolvente cilíndrica 14C cuyo interior comprende una pluralidad de tubos 14A dispuestos regularmente y conectados al conducto 4' de traída de un primer vapor metálico M1 según el eje de dicho cilindro. El conducto 4 de traída del segundo vapor metálico M2 está conectado, lateralmente a la envolvente cilíndrica, al espacio intersticial 14B que se encuentra en el interior de dicha envolvente cilíndrica 14C, entre los tubos 14A. Los tubos 14A se mantienen y se fijan sobre una brida 16. Tanto los tubos 14A como el espacio intersticial 14B desembocan todos a la salida en el espacio de mezcla propiamente dicho 15.

Evidentemente, la elección de una simetría cilíndrica para la concepción del dispositivo de mezcla está relacionada con su buen comportamiento en presión.

20 La utilización de un sistema desviado de baja velocidad, gracias a unas válvulas de regulación exteriores, con un mezclador de vapores presenta unas ventajas ciertas en la coevaporación conocida en el estado de la técnica. En efecto, es mucho más fácil ajustar el contenido de vapor solicitado para cada metal gracias a la acción combinada de la potencia y de las válvulas individuales respectivas sobre cada vapor. La potencia permite ajustar las cantidades mezcladas y las válvulas permiten fijar y modificar rápidamente el punto de funcionamiento. En efecto, gracias a la pérdida de carga de la válvula, se puede hacer variar la presión sin modificar la temperatura detrás de la válvula. A la inversa, según el estado de la técnica, la modificación de presión está siempre subordinada a la variación de la temperatura y, por tanto, del calentamiento, y genera inercias y transitorios.

25 La presión requerida es diferente para los dos metales M1 y M2 (por ejemplo, $T_{\text{evap}}(\text{Zn})=600^{\circ}\text{C}$ y $T_{\text{evap}}(\text{Mg})=700^{\circ}\text{C}$), ya que éstos no tienen ni la misma densidad ni las mismas características físicas.

30 En estas condiciones, es posible equilibrar las presiones diferentes de los dos gases respectivos añadiendo al circuito dos elementos de pérdida de carga adicionales en forma de superficies porosas (no representado). Una primera superficie porosa está dispuesta a la salida de los tubos 14A (metal M1) y una segunda superficie porosa está dispuesta a la salida del gas intersticial (metal M2). En este caso, el reequilibrado de las presiones o de las velocidades se realiza por rozamiento, es decir, por transferencia de calor, y se evita así la expansión diabática del gas (sin transferencia de calor) que conduciría a la recondensación.

35 La ventaja de la invención en la materia es poder generar unos gases que tienen unas temperaturas o unas presiones diferentes en la entrada, puesto que se recurre a pérdidas de carga en forma de válvulas que permiten, en combinación con la fuente de energía, ajustar los contenidos de los dos vapores metálicos.

40 Otro objetivo de la presente invención es proponer una instalación de depósito al vacío "bimodal", representada en las figuras 3A, 3B y 4, que permite las modalidades de depósito siguientes:

- 45
- depósito de M1, y después de M2, estando los dos depósitos cámara al vacío,
 - depósito de M1+M2, en forma de una mezcla efectuada como se ha descrito anteriormente, estando el depósito de aleación cámara al vacío;
 - 50 - depósito de M1+(M1+M2) en forma de una mezcla efectuada como se ha descrito anteriormente, estando el depósito de aleación complejo cámara al vacío.

55 Como se puede ver en las figuras, la parte de la instalación que suministra el metal M2 a partir del crisol 11 está provista del mezclador 14. La instalación puede funcionar de manera independiente para el depósito de M1 sobre la banda metálica a nivel del eyector 3' en la cámara de vacío 6, si M1 no se ha mezclado con M2, es decir, si una válvula 5B está cerrada en la parte del conducto 4' que envía M1 al mezclador (cuando esta válvula 5B está abierta). Asimismo, en el caso de que esta válvula 5B esté cerrada, la parte de la instalación que suministra M2 a partir del crisol 11 puede funcionar de manera autónoma y permitir el depósito de M2 en la cámara de vacío 6, por ejemplo encima de la capa ya depositada de M1 (para un sentido de desfile de la banda de izquierda a derecha en la figura 3A). Por el contrario, si la válvula 5B citada anteriormente está abierta, la mezcla M1+M2 se efectuará en el mezclador 14 y se depositará sobre la banda a nivel del eyector 3 en la cámara de vacío 6. Se pueden prever otras posibilidades de depósito de aleación con esta instalación, como un depósito de M1 a nivel del eyector 3' seguido por un depósito ulterior de la mezcla M1+M2 a nivel del eyector 3. Puede ser ventajoso, en efecto, realizar un depósito de aleación de zinc y de magnesio sobre una subcapa de zinc, relativamente dúctil, para evitar el espolvoreado del revestimiento.

En la figura 3A, las válvulas proporcionales (5, 5') se han desdoblado con unas válvulas (5C, 5C') a la salida de los crisoles respectivos.

5 La presente invención se inscribe en un contexto de evolución del ámbito técnico que va hacia el "full PVD" por las razones siguientes:

- 10 - en el depósito electrolítico, el aumento de la velocidad de la banda implica el aumento de las corrientes necesarias (millones de amperios) y, por tanto, del consumo (megavatios), lo cual es prohibitivo desde el punto de vista del consumo energético; además, esta tecnología genera consecuencias, lo cual limita la velocidad de banda máxima a alrededor de 160 metros/minuto;
- 15 - el revestimiento al temple para el depósito de una primera capa de zinc se tropieza con el límite físico relacionado con el escurrido cuya eficacia disminuye a alta velocidad; el límite de velocidad de banda admisible es de aproximadamente 180 metros/minutos;
- 20 - en el caso del depósito al vacío, este límite de 160-180 metros/minuto desaparece, puesto que ya no hay una fase líquida penalizante. Los vapores metálicos tienen la velocidad del sonido en el recinto de depósito y, por tanto, ya no hay ningún límite químico, eléctrico o físico. Por consiguiente, en el futuro se puede esperar alcanzar 200-220, o incluso 300 metros/minuto, gracias a la tecnología de la invención.

Ventajas de la invención

25 El sistema según la invención permite la obtención de una muy buena uniformidad de la temperatura y de la velocidad del vapor depositado, a la vez que es fiable y accesible y tiene tiempos de respuesta muy pequeños. La invención responde así muy bien a las exigencias de industrialización del procedimiento.

30 Por otra parte, el dispositivo desviado según la invención está adaptado particularmente al depósito de aleación por mezcla de vapores, ya que permite ajustar la composición química depositada sin tener que modificar la composición de una aleación líquida. La mezcla de los vapores se realiza así en un conducto a muy baja velocidad de flujo, contrariamente al estado de la técnica.

35 Otra ventaja importante es permitir, por medio del mezclador del tipo descrito anteriormente, la obtención de una longitud de mezcla que alcanza hasta unos valores tan pequeños como 300-600 mm, siendo esta ventaja particularmente determinante con vistas a la reducción de volumen necesario, sabiendo que conviene mantener dicho dispositivo cámara al vacío a una temperatura de aproximadamente 750°C.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Instalación de depósito al vacío de un revestimiento de aleación metálica sobre un sustrato (7), equipada con un generador-mezclador de vapor que comprende una cámara de vacío (6) en forma de un recinto, provista de medios para asegurar allí un estado de depresión con respecto al medio exterior y provista de medios que permiten la entrada y la salida del sustrato (7), siendo al mismo tiempo esencialmente estanca con respecto al medio exterior, englobando dicho recinto un cabezal de depósito de vapor, denominado eyector (3), configurado para crear un chorro de vapor de aleación metálica a la velocidad sónica en dirección y perpendicular a la superficie del sustrato (7), estando dicho eyector (3) en comunicación de manera estanca con un dispositivo mezclador distinto (14), unido a su vez aguas arriba respectivamente a por lo menos dos crisoles (11, 12) y que contiene unos metales diferentes M1 y M2, en forma líquida, estando cada crisol (11, 12) unido por un conducto apropiado (4, 4') al mezclador (14), caracterizada porque el mezclador (14) comprende una serie de tabiques que permiten separar por lo menos dos vapores entrantes, creando estos tabiques unos orificios que permiten la salida de los dos vapores con vistas a su mezcla en forma de capas alternadas de uno y otro vapor en el sentido del flujo de salida.
- 10 2. Instalación según la reivindicación 1, caracterizada porque el mezclador (14) comprende una envolvente cilíndrica (14C) en cuyo interior se encuentran, según el eje de la envolvente, una pluralidad de tubos (14A) dispuestos regularmente y conectados en la entrada al conducto de traída (4) de un primer vapor metálico, estando el conducto de traída (4') de un segundo vapor metálico conectado, lateralmente con respecto a la envolvente cilíndrica, al espacio intersticial (14B) entre los tubos (14A), presentando los tubos (14A) y el espacio intersticial (14B) unos orificios de salida que desembocan todos en un espacio (15) en el que se puede realizar la mezcla de los vapores.
- 15 3. Instalación según la reivindicación 1, caracterizada porque cada uno de dichos conductos (4, 4') comprende una válvula proporcional (5, 5') con, opcionalmente, un dispositivo de pérdida de carga (5A).
- 20 4. Instalación según la reivindicación 3, caracterizada porque la válvula proporcional (5, 5') es una válvula de tipo mariposa.
- 25 5. Instalación según la reivindicación 1, caracterizada porque el eyector (3) comprende una hendidura longitudinal de salida del vapor, que juega el papel de cuello sónico, que se extiende sobre toda la anchura del sustrato y un medio filtrante o un órgano de pérdida de carga (3A) de material sinterizado, realizado preferentemente en titanio o en forma de un tamiz metálico de fibras inoxidables sinterizadas, de modo que uniformicen y redireccionen los vectores de velocidad del vapor que sale del eyector (3).
- 30 6. Instalación según la reivindicación 5, caracterizada porque comprende unos medios para ajustar la longitud de la hendidura a la anchura del sustrato.
- 35 7. Instalación según la reivindicación 6, caracterizada porque dichos medios comprenden unos medios de rotación del eyector (3) alrededor de su conducto de alimentación (4).
- 40 8. Instalación según la reivindicación 1, caracterizada porque el eyector (3), el mezclador (14), los conductos (4, 4') y los crisoles (11, 12) están aislados térmicamente del medio exterior y son calentados por un horno de radiación.
- 45 9. Instalación según la reivindicación 1, caracterizada porque comprende unos medios de calentamiento opcionales del recinto al vacío (6).
- 50 10. Instalación según la reivindicación 2, caracterizada porque una primera superficie porosa está dispuesta a la salida de los tubos (14A) y/o una segunda superficie porosa está dispuesta a la salida del espacio intersticial (14B) de manera que se equilibren las presiones de los dos vapores respectivos.
- 55 11. Instalación según la reivindicación 1, caracterizada porque el sustrato (7) es una banda metálica en desfile continuo.
- 60 12. Instalación según la reivindicación 1, que permite depositar directamente sobre el sustrato (7), mediante un chorro de vapor a la velocidad sónica, una aleación del primer metal M1 y del segundo metal M2, caracterizada porque un conducto suplementario (4'') está montado en derivación sobre el conducto (4') de traída del primer metal M1 hacia el mezclador (14), que presenta una válvula de aislamiento (5') y que desemboca en un eyector suplementario (3') en la cámara de vacío (6), estando dicho eyector suplementario (3') configurado para crear un chorro de vapor del primer metal M1 a la velocidad sónica en dirección y perpendicular a la superficie del sustrato (7), estando la parte del conducto de traída (4') del primer metal M1 que desemboca en el mezclador (14) provista de una válvula (5B) suplementaria destinada a aislar el primer crisol (12) del mezclador (14).
- 65 13. Procedimiento para depositar un revestimiento de aleación metálica sobre un sustrato (7), preferentemente una banda metálica en desfile continuo, por medio de la instalación según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque:

- se regula la velocidad de flujo de cada uno de los vapores metálicos a la entrada del mezclador (14) de manera que dicha velocidad de flujo de dichos vapores a la entrada del mezclador sea inferior en un factor 10, preferentemente un factor 50, a la velocidad sónica;
- 5
- se ajusta independientemente la concentración de cada metal durante la mezcla de los vapores a depositar sobre el sustrato (7).
14. Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque la velocidad de flujo es inferior a 100 m/s, siendo preferentemente de 5 a 50 m/s.
- 10
15. Procedimiento según la reivindicación 13 o 14, para la utilización de la instalación de depósito al vacío de un revestimiento de aleación metálica sobre un sustrato (7), preferentemente una banda metálica en desfile continuo, según la reivindicación 13, caracterizado porque, estando cerrada dicha válvula suplementaria (5B) y estando abierta dicha válvula de aislamiento (5'), se efectúa sobre el sustrato (7) sucesivamente un depósito del primer metal M1 a nivel del eyector suplementario (3') y un depósito del segundo metal M2 a nivel del eyector (3) en la cámara de vacío (6).
- 15
16. Procedimiento según la reivindicación 13 o 14, para la utilización de la instalación de depósito al vacío de un revestimiento de aleación metálica sobre un sustrato (7), preferentemente una banda metálica en desfile continuo, según la reivindicación 13, caracterizado porque, estando abierta dicha válvula suplementaria (5B) y estando cerrada dicha válvula de aislamiento (5'), se efectúa sobre el sustrato (7) un depósito directo de aleación M1+M2 a nivel del eyector (3) en la cámara de vacío (6).
- 20
17. Procedimiento según la reivindicación 13 o 14, para la utilización de la instalación de depósito al vacío de un revestimiento de aleación metálica sobre un sustrato (7), preferentemente una banda metálica en desfile continuo, según la reivindicación 13, caracterizado porque, estando abiertas tanto dicha válvula suplementaria (5B) como dicha válvula de aislamiento (5'), se efectúa sobre el sustrato (7) sucesivamente un depósito del primer metal M1 a nivel del eyector suplementario (3') y un depósito directo de aleación M1+M2 a nivel del eyector (3) en la cámara de vacío (6).
- 25
- 30
18. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 17, caracterizado porque el o los depósitos de metal o de aleación están seguidos por un tratamiento térmico.

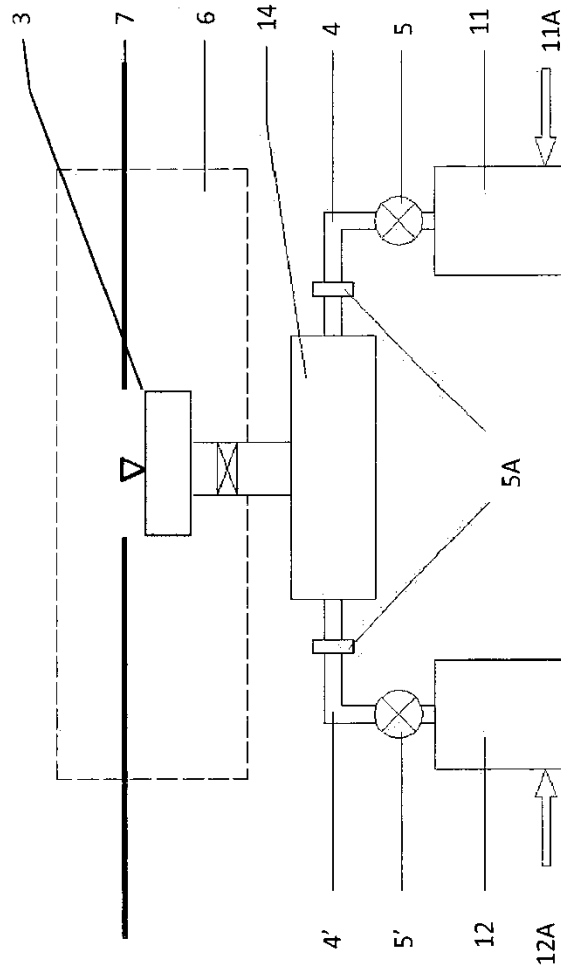


FIG. 1

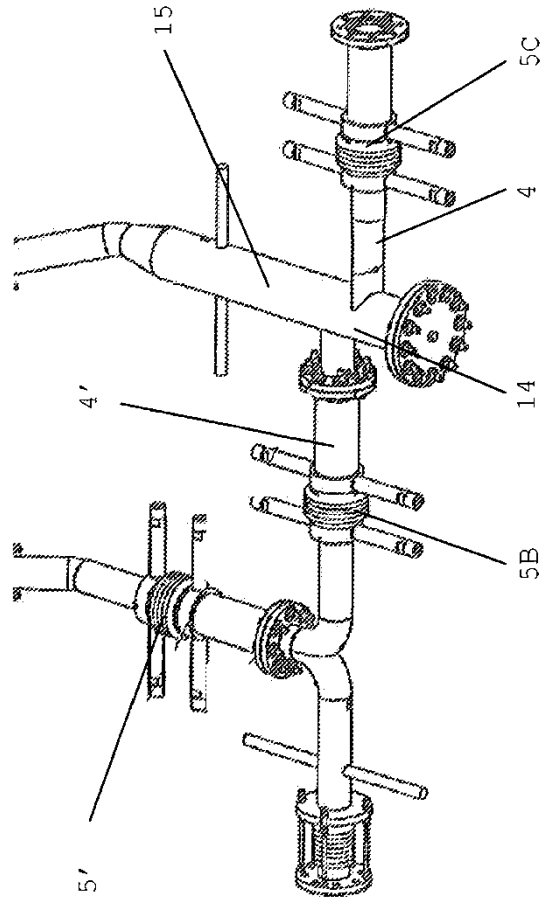


FIG. 2A

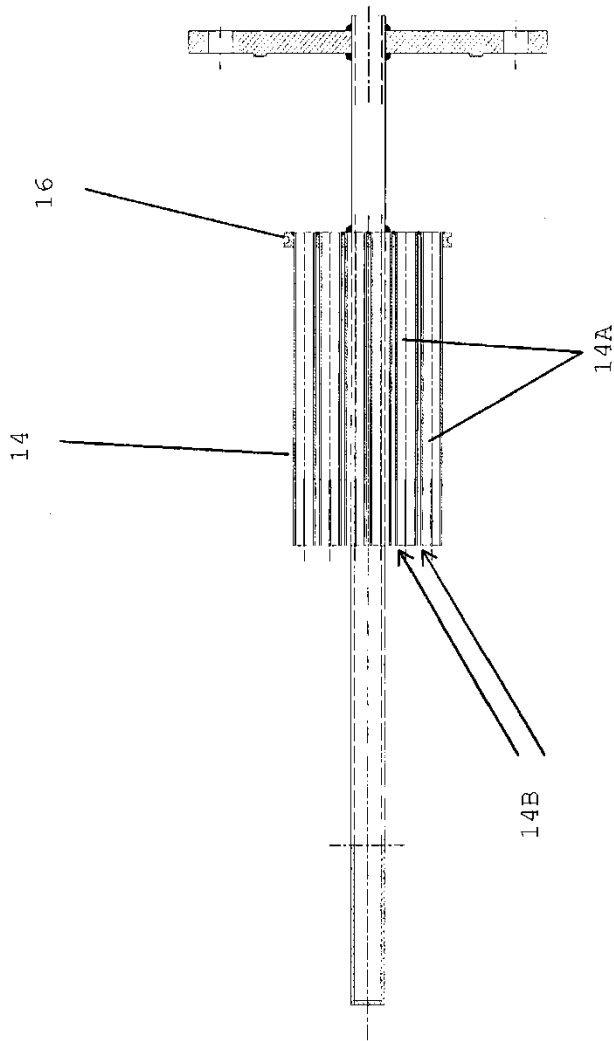


FIG. 2B

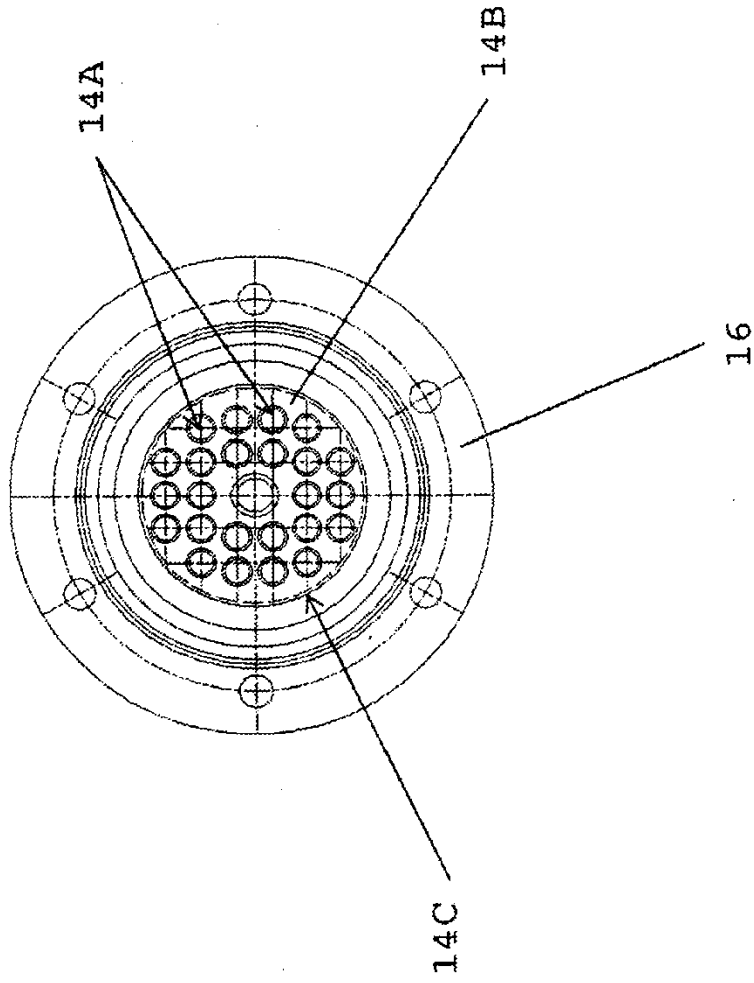


FIG.2C

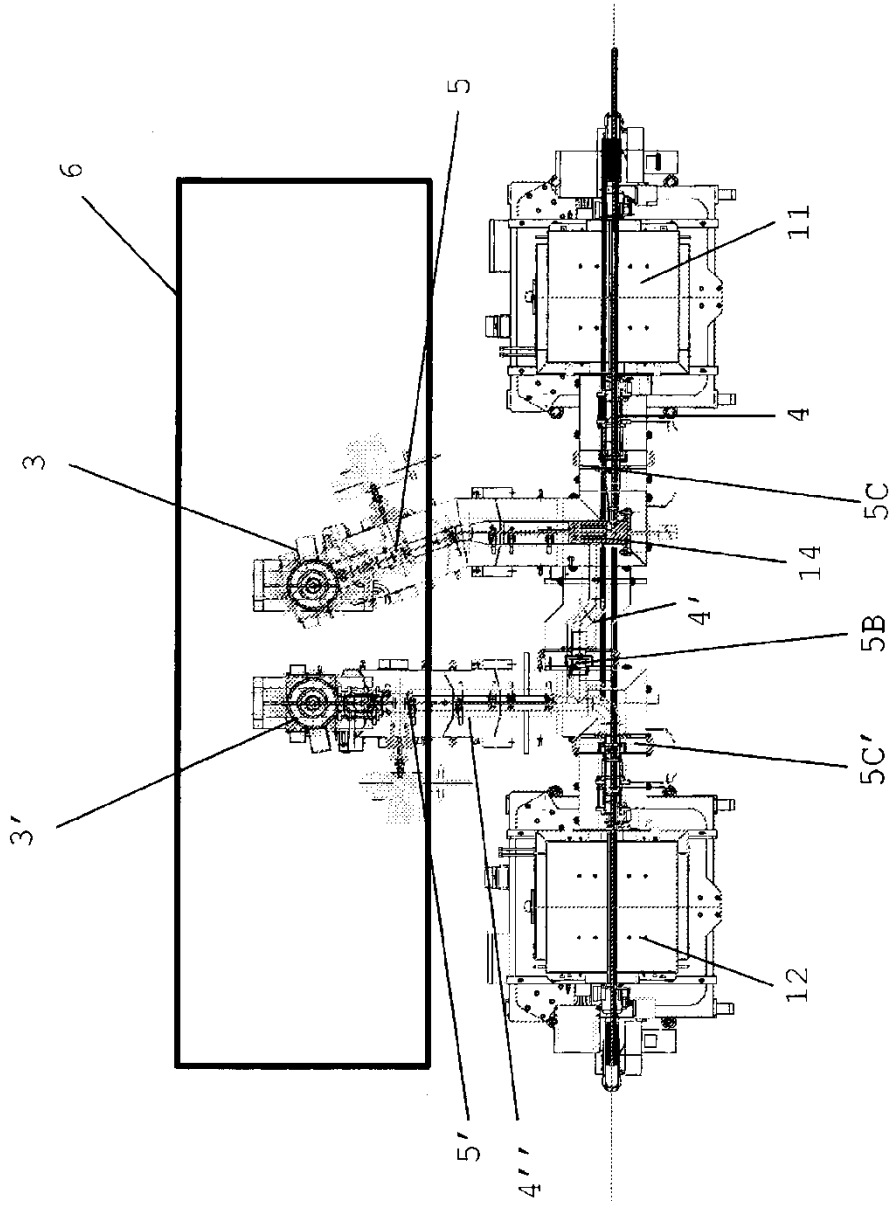


FIG. 3A

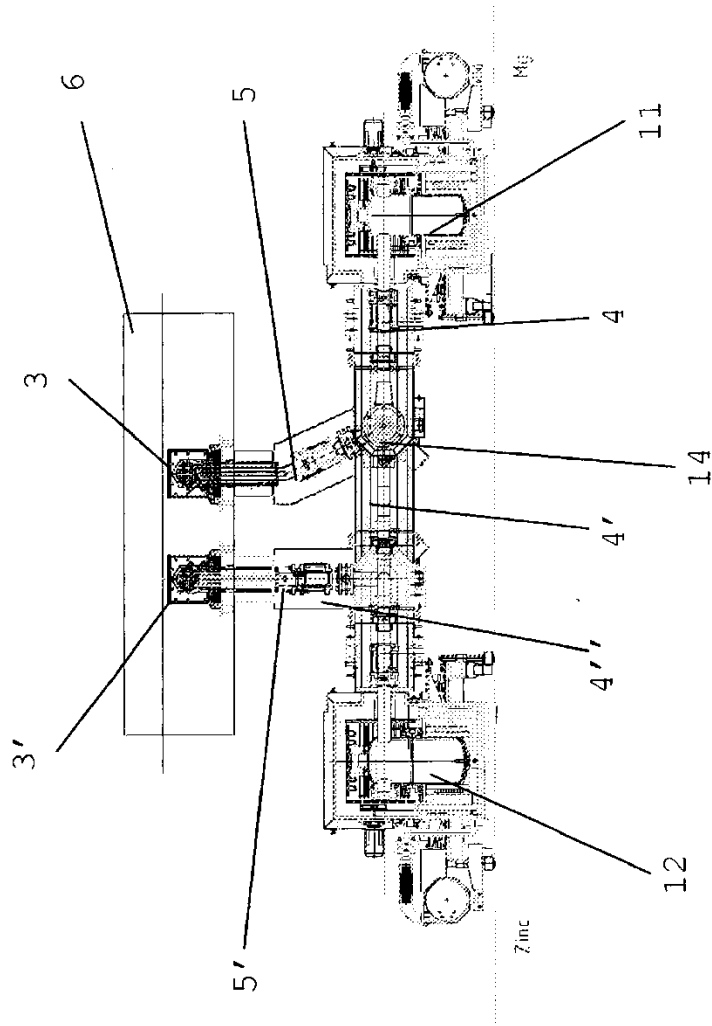


FIG. 3B

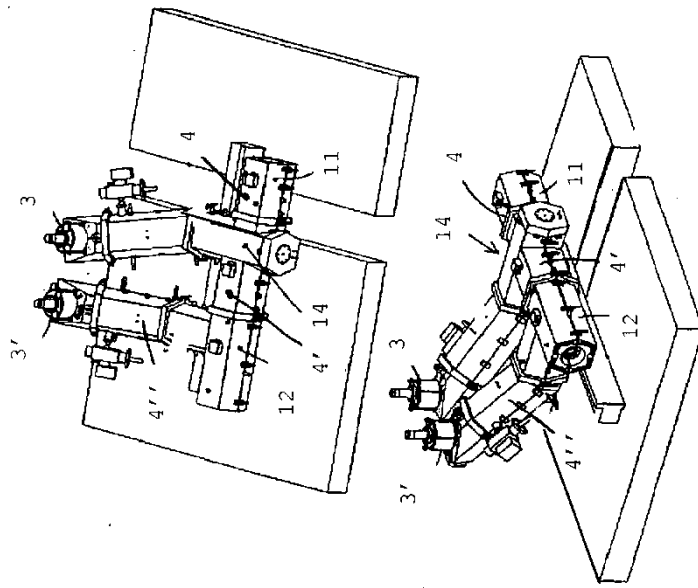


FIG. 4

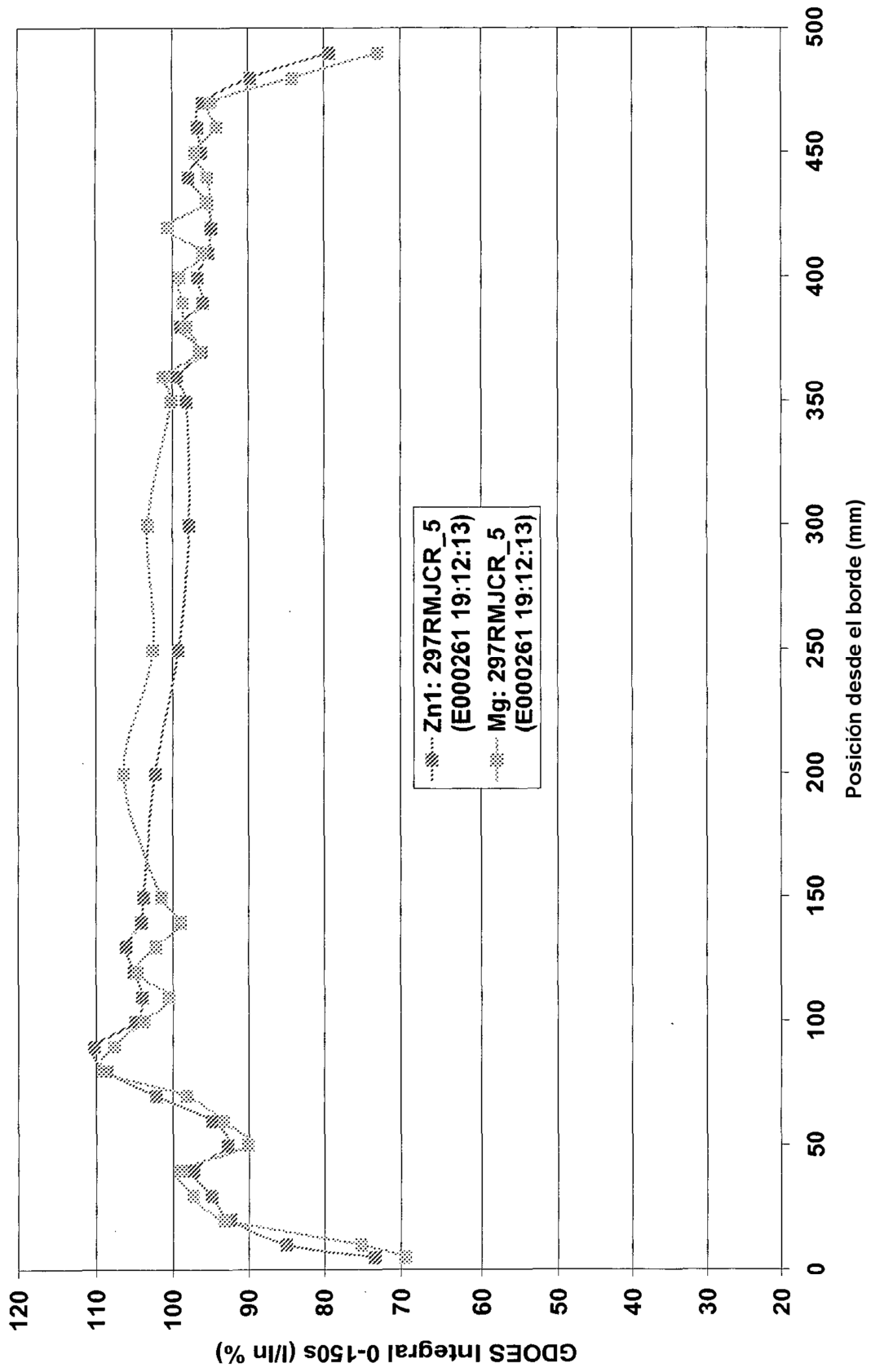


FIG. 5

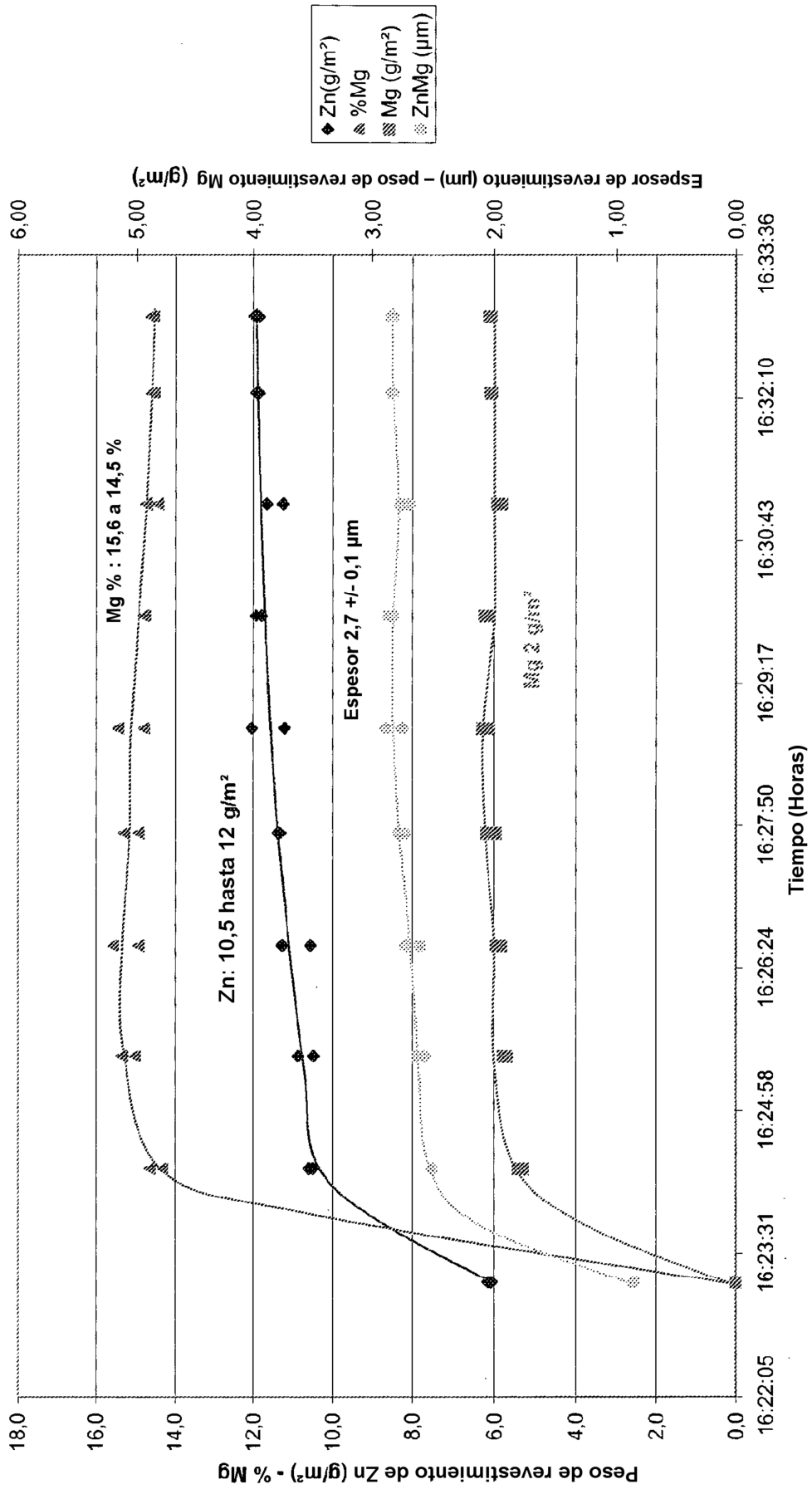


FIG. 6