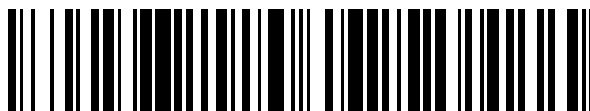


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 485 644**

51 Int. Cl.:

**C23C 2/02** (2006.01)

**C23C 2/06** (2006.01)

**C23C 2/26** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.07.2009 E 09784279 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.05.2014 EP 2456903**

54 Título: **Procedimiento de revestimiento metálico "por temple" de un producto largo de acero, y producto largo revestido así obtenido**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**14.08.2014**

73 Titular/es:

**ARCELORMITTAL BISSEN & BETTEMBOURG  
(100.0%)  
Route de Finsterthal  
7769 Bissen, LU**

72 Inventor/es:

**RESIAK, BERNARD;  
HERMAN, PHILIPPE;  
DAVID, PATRICK y  
DAUTECOURT, THIERRY**

74 Agente/Representante:

**CURELL AGUILÁ, Mireia**

**ES 2 485 644 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 de revestimiento metálico "por temple" de un producto largo de acero, y producto largo revestido así obtenido.

5 La presente invención se refiere al revestimiento de protección contra la corrosión de productos largos de acero, más particularmente en movimiento, en particular alambres laminados, por inmersión en un baño de zinc fundido.

10 Se recuerda que la operación de revestimiento "en caliente", denominada "temple", en un baño de zinc fundido (clásicamente una aleación de zinc y de aluminio al 95% de Zn aproximadamente en peso), de productos siderúrgicos largos laminados en movimiento, considerada en la presente memoria a título principal, permite en primer lugar mejorar la resistencia a la corrosión de los productos así revestidos.

15 El caso de alambres de acero laminados se deberá considerar como la aplicación preferida de la invención, pero sin que sea exclusiva. Podrá, de la misma manera, ser utilizada en efecto para el revestimiento de cualquier producto siderúrgico largo, como las barras, redondas y cuadrangulares, así como las piezas finales resultantes de dichos productos, como los perfiles, pernos, tornillos, etc. en la medida en la que el producto de acero a revestir, en movimiento o no, puede ser sumergido en un baño de zinc fundido contenido en un recipiente calentador. Sin embargo, en aras de la claridad de la descripción, se considerará en la continuación que el producto en movimiento a revestir es un alambre de acero.

20 Se recuerda también que el procedimiento de revestimiento "por temple" impone una preparación de la superficie del alambre, que implica habitualmente tres operaciones sucesivas: desengrase, decapado y fluxado. Al final de esta preparación, el alambre es guiado a través del baño de zinc fundido, en el que se deposita el flujo de revestimiento, permitiendo iniciar en la superficie del alambre la reacción hierro-zinc que garantiza la calidad del depósito. A la salida del baño, se regula el espesor del revestimiento metálico, entre otros, por soplado de nitrógeno o por secado mecánico. A continuación, para dar al revestimiento metálico una microestructura deseada, el alambre sufre un enfriamiento pasando a través de los chorros de agua y de nebulizado de agua (mezcla aire-agua). En este momento, el alambre revestido puede ser bobinado en coronas para su expedición a la clientela, o también ser sometido a tratamientos tales como trefilado, conformación en frío, y eventualmente lacado o pintado.

Se conoce añadir unos elementos de aleaciones al baño de zinc convencional para mejorar la resistencia a la corrosión del producto acabado.

35 En primer lugar, se debe citar por supuesto el aluminio. El aluminio se añade habitualmente hasta el 5% aproximadamente, pero también a veces a más del 50% en peso. Una aleación de zinc al 5% de Al muy conocida y ampliamente utilizada está por ejemplo, comercializada con el nombre de Galfan<sup>®</sup>. Se recuerda que el procedimiento denominado de "galvanización" se efectúa según un doble temple ("double dip"): se realiza una primera inmersión del alambre de acero en un baño de zinc puro (es decir técnicamente puro, al 99% de Zn y más), en el que a veces se pueden añadir unos elementos que permiten obtener más fácilmente las características del revestimiento deseado (disminución del espesor de la capa de intermetálicos formada en contacto con hierro-zinc, etc.). Después, se efectúa una segunda inmersión del alambre, en el baño de Galfan<sup>®</sup> propiamente dicho esta vez, es decir que contiene las concentraciones en zinc y aluminio deseadas. Se observa sin embargo que si se pudiera disponer de medios especialmente perfeccionados de limpieza previa de la superficie del alambre, éste podría ser revestido en una sola etapa ("single dip") directamente por inmersión en un baño de Galfan<sup>®</sup>.

50 Se recuerda asimismo que para mejorar más la resistencia a la corrosión del revestimiento Zn-Al, ya se ha propuesto añadir magnesio al baño de zinc. Una aleación Zn-Al-Mg se presenta, por ejemplo, en un estudio titulado "Zinc alloy Coated Steel Wire with High Corrosion Resistance" por Sugimaru *et al.*, publicado en "Nippon Steel Technical Report n° 96 julio de 2007". Se mencionan tres composiciones de aleaciones con un contenido en Mg creciente: a una base Zn-11% Al, se añaden respectivamente 1, 2 y 3% de Mg. La aplicación se lleva a cabo por doble temple, con un primer paso en un baño de Zn puro, seguido de un temple en el baño de aleación de Zn al 11% Al y 1 a 3% de Mg. Una mejor resistencia a la corrosión, en particular en medio salino, se constataría sobre el conjunto de la gama, en comparación con una aleación de Zn al 10% Al, por lo tanto sin Mg.

55 El estudio mencionado anteriormente es un documento entre otros que ilustra el efecto beneficioso obtenido por una adición de Mg en el baño de zinc y, según un conocimiento unánime admitido en la actualidad, cuanto más elevada es la adición de Mg en el baño, más aumenta la resistencia a la corrosión del revestimiento formado. Sin embargo, se conoce también que un inconveniente principal de la adición de Mg en el baño de aleación de zinc es que puede llevar a degradar la resistencia al agrietamiento del revestimiento formado. Un fenómeno de este tipo se debe seguramente a varios factores, pero el principal parece ser la formación de un compuesto intermetálico de tipo MgZn<sub>2</sub>, cuya resistencia al agrietamiento es baja bajo la adición de una sollicitación mecánica.

65 Por otra parte, la adición de Mg en el baño de zinc conduce generalmente a la formación de una microestructura más basta del revestimiento. La distribución de las tensiones dentro de la capa de revestimiento formada es entonces menos homogénea y pueden aparecer unas tensiones más importantes en la interfaz de diferentes fases

que constituyen el revestimiento. Así, resulta que la adición de Mg para mejorar la resistencia a la corrosión puede, por el contrario, provocar problemas de fabricación y de calidad de uso del producto revestido. Además, el aumento del contenido en Mg tiende a incrementar la formación de suciedad, o "matas" (in inglés: dross) que decantan y flotan en la superficie del baño de zinc. Otros documentos que presentan unas aleaciones Zn-Al-Mg son los documentos US nº 4.812.371, WO 84/00039 y EP 1 158 069.

El objetivo de la presente invención es proponer un procedimiento de revestimiento metálico de superficie aplicable a los productos siderúrgicos largos, en particular a los alambres de acero en movimiento, que permita la realización de un revestimiento que resiste mejor a la corrosión que una aleación Galfan<sup>®</sup> clásica, sin soportar por ello los inconvenientes conocidos debidos a la presencia de magnesio.

Con este objetivo a la vista, la presente invención tiene por objeto un procedimiento de revestimiento metálico de un producto largo de acero en el que se temple dicho producto en un baño de zinc y se enfría el producto revestido a su salida del baño, procedimiento caracterizado por que dicho baño de zinc comprende, en peso, además del zinc, del 4 al 8% de aluminio y del 0,2 al 0,7% de magnesio, y por que se efectúa sobre dicho producto revestido, a su salida del baño, un enfriamiento controlado para dar a dicho revestimiento metálico una microestructura homogénea dotada de una porción de fase  $\beta$  superior al 25% aproximadamente en volumen.

Como la aleación de zinc utilizada comprende aluminio y magnesio en una composición parecida a la eutéctica, se forma en el seno de esta capa de revestimiento una microestructura de granos finos que comprende típicamente una fase  $\beta$  de Zn, una fase eutéctica ternaria Zn/Al/MgZn<sub>2</sub>, finos cristales de MgZn<sub>2</sub>, así como, admitida pero no buscada, una fase  $\alpha$  pro-eutéctica muy rica en Al (poco Zn).

Según los primeros resultados obtenidos, en comparación con una aleación Galfan<sup>®</sup> clásica sin Mg, el revestimiento metálico obtenido según la presente invención presenta una resistencia a la corrosión en medio salino de dos a tres o más veces superior, para un mismo espesor de revestimiento.

Dicho procedimiento resulta particularmente adaptado para el revestimiento de alambres de acero, pero se puede aplicar también a otros productos siderúrgicos largos, tales como barras y perfiles diversos así como a piezas terminadas, en la medida en la que la operación de revestimiento puede llevarse a cabo "por temple".

Se observará que el procedimiento según la invención se distingue de los procedimientos de revestimiento por temple conocidos, tales como los del estudio japonés mencionado al principio, que utiliza un baño Zn-Al-Mg con una concentración muy elevada de Mg (del 1 al 3% en peso).

Otra diferencia importante con las aleaciones de Zn-Al-Mg conocidas es la microestructura del revestimiento metálico formado, la cual es homogénea (y preferentemente fina) en la mayor parte del volumen, con una parte más importante de fase  $\beta$ , que puede superar incluso el 30%. La parte más importante de fase  $\beta$ , conjugada con la fineza de su distribución en la masa, es garantía de una buena ductilidad de la capa de revestimiento.

Una microestructura de este tipo se obtiene gracias a la composición química seleccionada para el baño de zinc, que es parecida a la de la eutéctica Al-Zn y comprende un bajo contenido en Mg, lo que procura, con la ayuda de un enfriamiento apropiado, un conjunto fino y homogéneo de las diferentes fases presentes. Por ello, el revestimiento obtenido con el presente procedimiento se distingue de los revestimientos conocidos que presentan típicamente una microestructura basta que comprende grandes islotes (granos) de fase  $\beta$  y  $\alpha$ , y una concentración en volumen en fase  $\beta$  inferior al 20% (la cual se desea incluso inferior).

Preferentemente, en el revestimiento metálico según la invención, la fase  $\beta$  se presenta en forma de granos finos de Zn, cuyo tamaño individual medio, tomado por ejemplo en sección transversal según el espesor de la capa de revestimiento, se sitúa a alrededor de 1  $\mu\text{m}^2$ . Una microestructura fina deseada será sin embargo considerada como obtenida cuando la dimensión máxima de los granos del revestimiento no excede aproximadamente los 10  $\mu\text{m}$ , siendo precisada una preferencia para menos de 5  $\mu\text{m}$  e incluso para menos de 3  $\mu\text{m}$ .

Estos granos de fase  $\beta$  están distribuidos en la capa de revestimiento de manera homogénea. Éste es también el caso para la distribución y el tamaño de los granos de fase  $\alpha$  pro-eutéctica.

Para el experto en la materia, el zinc, y por lo tanto la fase  $\beta$ , son conocidos por que presentan una resistencia a la corrosión menor que las otras fases presentes. Ésta es la razón por la cual se ha intentado limitar su formación en los procedimientos conocidos. Sin embargo, la solicitante ha observado que con un revestimiento que presenta una microestructura homogénea y de granulometría fina, es posible alcanzar una resistencia a la corrosión elevada, incluso cuando la proporción en volumen de fase  $\beta$  excede el 25% o el 30%. Así, incluso cuando la fase  $\beta$  es más abundante que en los revestimientos conocidos, ésta está en este caso finamente mezclada con unos granos finos (o nódulos o laminillas) de las otras fases, lo cual conduce a su protección aumentada contra la corrosión, probablemente por un efecto de sinergia con las otras fases presentes. Aparentemente, la corrosión que progresa en las juntas de los granos y/o en las fases eutécticas formará unos productos de corrosión estables y protectores en las zonas ricas en Al y Mg finamente repartidas.

La homogeneidad de la microestructura y su fineza permiten también una progresión más uniforme de la corrosión según el espesor de la capa de revestimiento, por lo tanto más lenta, así como la formación de productos de corrosión estables repartidos uniformemente en el revestimiento, que también contribuyen a ralentizar la progresión de la corrosión. Este tipo de protección no se puede obtener cuando la estructura no es homogénea y en particular está constituida por granos gruesos, o islotes, que pueden atravesar casi la totalidad del revestimiento formando entre sí unas vías de corrosión preferidas.

Además de una resistencia a la corrosión incrementada, el revestimiento obtenido con su microestructura fina y homogénea es menos sensible a los problemas de agrietamiento y presenta un mejor comportamiento mecánico. Se obtiene una ductilidad equivalente a la de un revestimiento de tipo Galfan<sup>®</sup> clásico.

En el conjunto, el producto revestido resulta más eficiente en los planos mecánico y de corrosión, procurando así una mejor calidad de uso.

Se apreciará también que el baño de aleación de zinc fundido utilizado en el presente procedimiento comprende una cantidad de Mg sustancialmente inferior a la contenida en los baños de Zn-Al-Mg conocidos, minimizando así los problemas de grietas en el revestimiento así como la generación de matas en la superficie del baño de zinc.

Preferentemente, el baño de zinc utilizado comprende Al y Mg en las cantidades recomendadas, siendo el resto el Zn y las impurezas residuales y/o inevitables. Se podrán sin embargo añadir otros elementos de aleación sin apartarse por ello de la invención, lo cual confiere al baño unas propiedades fisicoquímicas aún más ventajosas, sin afectar a la resistencia a la corrosión del revestimiento y su ductilidad.

El aluminio permite, como se sabe, mejorar la resistencia a la corrosión de los revestimientos a base de zinc. Un contenido del 4 al 8% está considerado como particularmente eficaz, por que está próximo a la eutéctica Zn-Al, lo cual es por lo tanto ventajoso desde el punto de vista del crecimiento cristalino deseado, pero también desde el punto de vista de la aplicación del procedimiento (bajo punto de fusión). Preferentemente, el contenido en Al está comprendido entre el 4,5 y el 6,5%, y de manera más ventajosa entre el 4,5 y el 5,5%, incluso un contenido óptimo de aproximadamente 5%.

El magnesio es conocido porque mejora la resistencia a la corrosión del revestimiento obtenido. El Mg estabiliza en efecto los productos de corrosión del zinc. En el presente procedimiento, su distribución fina y uniforme en el revestimiento tiene por efecto ralentizar la corrosión del zinc y por lo tanto limitar notablemente la velocidad de progresión del frente de la corrosión en el seno del revestimiento. Más allá del 0,7% de Mg en peso, el riesgo de aparición de fisuras en el revestimiento solicitado mecánicamente aumenta debido a la formación más importante de cristales MgZn<sub>2</sub>, sin que por eso aporte una mejora significativa de la resistencia a la corrosión. La gama de concentraciones ponderales en Mg seleccionada para el baño, a saber del 0,2 al 0,7%, preferentemente del 0,3 al 0,6%, y de manera más preferida del 0,35%, da buenos resultados minimizando al mismo tiempo los problemas que puede generar la adición de Mg.

Desde un punto de vista de su aplicación, el procedimiento según la invención comprenderá las etapas habituales de preparación de la superficie del producto largo a revestir, tales como, preferentemente, las empleadas en el ámbito de la "Galvanización". En el caso de los alambres de acero, éstos sufren típicamente, antes del remojo en el baño de aleación de zinc, los tratamientos de limpieza, lavado y/o desengrase y/o decapado, y de fluxado (que evita la reoxidación del alambre limpio y favorece la reacción metalúrgica hierro-zinc).

El producto a revestir según el presente procedimiento, en particular en el caso del alambre, podrá por lo tanto ser sometido a este tratamiento o a cualquier tratamiento apropiado, por ejemplo electrofluxado o paso por horno de reducción.

A la salida del baño de aleación de zinc, el alambre sufre un enfriamiento forzado, preferentemente mediante rociado con agua (por ejemplo en forma de chorros o de nebulizado) o mediante cualquier otro medio equivalente.

Además, si el presente procedimiento puede ser realizado mediante un solo "temple" (el producto a revestir se sumerge directamente en el baño de aleación de Zn-Al-Mg después de un tratamiento de preparación de la superficie destinado a conferirle la limpieza en la superficie necesaria para este tipo de procedimiento), se puede realizar una doble inmersión, denominada "doble dip", en particular para el revestimiento de alambres de acero. En este último caso, el alambre preparado se temple en primer lugar en un baño de Zn técnicamente puro (que puede contener bajas adiciones de elementos conocidos para optimizar las características de la capa de revestimiento formada y en particular para limitar el crecimiento de compuestos intermetálicos), y después en el baño de aleación de Zn-Al-Mg según la invención. Este primer baño de zinc puede tener una composición química convencional, lo cual permite utilizar también los baños de fluxado tradicionales. A la salida de este primer baño de zinc, se forma en la superficie del producto una capa de intermetálicos Fe-Zn. Con el fin de minimizar los riesgos de grietas/fisuras del revestimiento final, se forma preferentemente dicha capa de intermetálicos a la salida del primer baño que sea de poco espesor, en este caso de menos de 15 µm preferentemente, y más preferentemente de menos de 10 µm,

incluso del orden de 5  $\mu\text{m}$ , o incluso que sea invisible por microscopio óptico.

El espesor total del revestimiento metálico final se ajustará en función del uso del producto revestido, teniendo en cuenta la resistencia a la corrosión así como las propiedades de uso deseadas. Se apreciará que la resistencia a la corrosión aportada por el revestimiento metálico realizado según la invención permitirá por lo tanto, para una resistencia a la corrosión dada, reducir el espesor de revestimiento en comparación con el Galfan<sup>®</sup> clásico, entendiéndose que ésta es actualmente definida por la norma europea 10244-parte 2.

El procedimiento según la invención permite la fabricación de alambres revestidos que presentan una resistencia mejorada a la corrosión y unas propiedades de uso o de aplicación, como la ductilidad, requeridas para las aplicaciones tradicionales: redes, rejillas, enrejados, estructuras de gaviones, alambres de forma, alambres para vides, etc.

La invención se entenderá bien y otras particularidades y características se pondrán más claramente de manifiesto a la vista de la descripción detallada de un modo de realización ventajoso presentado a continuación, a título de ilustración, con referencia a los dibujos adjuntos, en los que se muestra:

- figuras 1 y 2: unas imágenes con el microscopio electrónico de barrido (MEB) que muestran la sección transversal de un alambre de acero revestido, con dos velocidades de enfriamiento a la salida del baño Zn-Al-Mg; y/o a la salida del primer baño de Zn puro;
- figura 3: una imagen con el MEB de una sección transversal de un alambre revestido obtenido según el presente procedimiento que muestra en detalle unas juntas de grano;
- figura 4: una imagen con el MEB de una sección transversal de un alambre revestido según el presente procedimiento y plegado, por el lado exterior del codo, estando trabajado en extensión;
- figura 5: una imagen con el MEB del alambre plegado presentado en la figura 4, por el lado de la compresión del codo;
- figura 6: una imagen con el MEB que ilustra la progresión de la corrosión en el revestimiento durante un ensayo en nebulizado salino;
- figura 7, 8 y 9: sucesivamente y en este orden, una imagen con el MEB (figura 7) de una sección longitudinal "transversal" de la capa de revestimiento de un alambre de acero, seguida por su transformada por tratamiento de imágenes (figura 8) que muestra los granos por contraste con las juntas de granos, seguida a su vez por su transformada (figura 9) por tratamiento de contornos que muestra una imagen de granos únicamente enteros para el cálculo del tamaño medio de los granos.

Como se ha mencionado anteriormente, la adición de magnesio en un baño de zinc del tipo Galfan<sup>®</sup> o con 10 a 11% y más de aluminio mejora la resistencia a la corrosión del revestimiento formado. Además, la bibliografía menciona que la resistencia a la corrosión del revestimiento aumenta con el contenido en Mg en el baño. Pero, se conoce y se reconoce también que la adición de Mg en el baño adolece del inconveniente de degradar en gran medida la resistencia al agrietamiento del revestimiento formado. Como ya se ha subrayado, la causa principal es probablemente la formación de un compuesto de tipo  $\text{MgZn}_2$  cuya resistencia al agrietamiento bajo la acción de una sollicitación mecánica es más bien débil. La adición de magnesio en el baño conduce también a la formación de una microestructura más basta, en términos de tamaño de granos, que provoca unas acumulaciones de tensiones más importantes en la interfaz de diferentes fases constitutivas de la capa de revestimiento. La resistencia a la corrosión excepcional de los revestimientos Zn-Al-Mg explica que numerosos estudios se han dedicado a este tipo de revestimiento. A la vista del estado de la técnica, en particular ilustrado por el Nippon Steel Technical Report nº 96 citado al principio del documento, parece que la vía seleccionada fue dar prioridad a una composición de baño que tiene un contenido en Al y Mg elevado.

Precisamente, en esta relación, se indican unos contenidos ponderales en Al del orden del 11% y unos contenidos en Mg del orden del 1% al 3%. Aunque los resultados presentados sean considerados satisfactorios en el plano de la resistencia a la corrosión, sin embargo, tal como se ha observado por la solicitante en todos los casos, resulta que la utilización de un contenido en Al demasiado elevado con respecto a la eutéctica con el Zn no es de hecho deseable por otras razones. En efecto, esto puede conducir a la formación de un revestimiento que tiene una estructura basta y no homogénea tanto desde el punto de vista estructural (la red cristalina) como químico. Así, por encima de la capa de intermetálicos formada en la superficie del acero en los ensayos Nippon Steel citados anteriormente, se encuentra en cantidad importante en el revestimiento una fase denominada  $\alpha$  (o primary crystal Al phase). Esta fase se presenta en forma granular. El tamaño y el número de estos granos dependen por supuesto del contenido en Al pero también en Mg en el baño. En la gama de composiciones mencionada, estos granos son de dimensiones al mismo tiempo importantes y muy heterogéneas. Pueden así, en ciertos casos, ocupar casi la totalidad del espesor del revestimiento metálico formado (fuera de la capa intermetálica), siendo observados unos tamaños de granos superiores a 10  $\mu\text{m}$ , incluso del orden de 20  $\mu\text{m}$ . Para las concentraciones en Mg mencionadas

(del 1 al 3%), el revestimiento comprende asimismo una fase  $MgZn_2$  que se encuentra también en forma granular. Para unos contenidos en Mg en el baño superiores al 1%, esta fase  $MgZn_2$ , cuya dureza y cuya fragilidad son conocidas, llega incluso a englobar los granos de fase  $\alpha$  constituida por aluminio primario. El resto de la microestructura del revestimiento está constituido por la eutéctica  $Zn/Al/MgZn_2$ . Sin embargo, también puede estar presente una baja cantidad de la fase denominada  $\beta$  constituida en su gran mayoría por Zn.

Parece también que, para la gama de composiciones mencionada y, en particular, los contenidos en Mg empleados en el artículo de Nippon Steel, sea cual sea la velocidad de enfriamiento del alambre revestido a la salida del baño (en la gama de velocidades permitida evidentemente por las técnicas en uso), las características estructurales del revestimiento siguen siendo globalmente similares. La estructura se afina ligeramente con el aumento de la velocidad de enfriamiento pero, incluso con la alcanzada utilizando agua como fluido de enfriamiento, no se pueden obtener microestructuras finas comparables a las de la presente invención. Las fases  $MgZn_2$  y  $\alpha$  formadas siguen siendo todavía de morfología granular para los tamaños importantes. La microestructura del revestimiento es por lo tanto todavía basta y heterogénea.

Un mérito de los diseñadores del presente procedimiento consiste, por lo tanto, en el hecho de haber identificado las lagunas de los revestimientos existentes a base de Zn-Al-Mg que revelan sus límites en términos de adherencia y de resistencia al agrietamiento, inducida por la presencia de la fase  $MgZn_2$ . A pesar de una resistencia a la corrosión superior con un revestimiento de tipo Galfan<sup>®</sup>, la heterogeneidad de la estructura no permite que este tipo de revestimiento pueda ofrecer una protección totalmente equivalente en cualquier punto de la pieza a proteger. Así, pueden existir unas vías de corrosión preferidas, lo que conduce así prematuramente a la aparición de óxido rojo en algunas zonas.

Por el contrario, el presente procedimiento permite la realización de un revestimiento metálico que tiene una buena resistencia a la corrosión, pero también una excelente ductilidad que le permite acomodarse a las sollicitaciones habituales a las que está sometido el producto largo revestido, en particular si se trata de un alambre de acero. Para ello, según el presente procedimiento, se utiliza un baño de zinc (más exactamente de aleación de zinc) que comprende, en porcentajes ponderales, del 4 al 8% de aluminio y del 0,2 al 0,7% de magnesio. Después de su temple en este baño, el alambre (se supondrá que se trata de un alambre de acero) revestido es sometido a un enfriamiento controlado, bajo chorros de agua o nebulizado de agua proyectada por ejemplo, con el fin de formar en el revestimiento una vez solidificado una microestructura homogénea y fina con una fase  $\beta$  que puede alcanzar el 30% en volumen.

Las figuras 1 y 2 muestran unas imágenes con el MEB de la sección de alambres de acero revestidos según el presente procedimiento, pero en su variación de realización en "doble dip" (un primer temple en caliente en un baño de zinc puro y después enfriamiento), correspondiendo cada una de las imágenes a un enfriamiento diferente del alambre a la salida del primer o del segundo baño. Se trata de un alambre de acero redondo de 5 mm de diámetro en primer lugar limpiado según el método convencional que implica el desengrasado, el decapado y el fluxado, y después templado en un primer baño de zinc puro clásico. Después, el alambre se temple en un baño de zinc fundido que comprende el 4,8% de Al y el 0,3% de Mg en peso, antes de sufrir un enfriamiento controlado a su salida.

Más en la figura 1 que en la figura 2, se observa una zona de intermetálicos experimentados 3 inferior a 5  $\mu m$  de espesor directamente en la superficie 1 del alambre 2, incluso no visible en algunos sitios. Por encima, una microestructura 4 fina y homogénea, es posible gracias a la composición del baño colocada alrededor de la eutéctica Al-Zn con poco Mg y un enfriamiento apropiado. Se observará que en la variante de realización en "doble dip", no sólo se consigue reducir el espesor de los intermetálicos, sino también el ajuste de los parámetros apropiados para el primer baño de zinc (zinc puro) y en particular para el enfriamiento del alambre a su salida, permite aumentar la ductilidad de esta capa intermetálica y, por lo tanto, mejorar su resistencia al agrietamiento.

Durante estos ensayos, el enfriamiento del alambre consistió en rociarlo con unos chorros de agua a baja presión (aproximadamente 0,1 bar) con el fin de obtener un bonito aspecto de superficie, además de la microestructura deseada. El experto en la materia sabrá, de hecho, si es necesario, adaptar los parámetros de enfriamiento a las características y tipo del producto a revestir, como el diámetro del alambre o el espesor del revestimiento.

En la imagen aumentada de la figura 3, se observa bien que la fase  $\beta$  (Zn) aparece en blanco. La fase  $\alpha$  rica en Al es generalmente gris cuando es visible. La eutéctica ternaria  $Zn/Al/MgZn_2$  aparece en su forma habitual más o menos laminar y el  $MgZn_2$  en zonas grises, cuando es visible. Se observará que la fase primaria  $\alpha$  no es visible en este caso debido a su composición sub-eutéctica.

Como se puede observar, el resultado buscado para este revestimiento metálico es la obtención de una microestructura homogénea, desprovista de granos gruesos. Preferentemente, en la estructura fina deseada, los granos tienen un tamaño medio (determinado por niveles de gris en el analizador de imágenes) cuya mayor dimensión no excede los 10  $\mu m$ , preferentemente los 5  $\mu m$ , e incluso los 3  $\mu m$ . Se observará que el tamaño de los granos se ha medido en este caso a partir de la imagen (figura 7) obtenida por microscopía electrónica denominada MEB de una sección "transversal", la cual es después tratada por un programa de tratamiento de imagen por niveles

de grises (figura 8). La estructura fina comprende típicamente unos nódulos y/o laminillas.

Alternativamente, un segundo criterio posible para apreciar la finura de la microestructura es la superficie media de los granos  $\beta$ , la cual puede ser determinada de la siguiente manera: se adquiere en primer lugar una imagen con el MEB (figura 7). En este caso, como para las demás figuras, se ha utilizado un MEB FEG de marca LEO, tipo 1520. La adquisición de imágenes se realiza con un detector de electrones retrodifundidos que disocia los elementos según su número atómico. Después, se trata la imagen MEB mediante un programa apropiado, en este caso mediante VISILOG de la compañía NOESIS, para obtener una imagen de trabajo (figura 8) que distingue los granos de fase  $\beta$ . Esta se vuelve a trabajar después para eliminar los granos que intersecan con los bordes de la imagen con el fin de conservar sólo en la imagen unos granos enteros (figura 9). Esta última podrá entonces servir para la determinación de la superficie media de los granos, sumando las superficies individuales de los granos enteros, que se divide entonces por el número de granos enteros. Preferentemente, para la precisión del método, se hará este cálculo para un número de granos enteros superiores a 100. Sobre esta base, los granos  $\beta$  presentan en este caso un tamaño medio de aproximadamente  $1 \mu\text{m}^2$ , es decir más precisamente entre  $0,8$  y  $1,2 \mu\text{m}^2$ .

A título de ejemplo, se han determinado los tamaños siguientes para las imágenes 7, 8 y 9:

- % de eutéctica (fase de color muy oscuro sobre la imagen de trabajo 7b): 14%
- número de granos  $\beta$  (Zn) (la fase más clara en la imagen de trabajo 7b): 23
- superficie media de los granos  $\beta$ :  $1,8 \mu\text{m}^2$
- superficie máxima de los granos  $\beta$ :  $4 \mu\text{m}^2$
- longitud máxima de los granos  $\beta$ :  $3,1 \mu\text{m}$

La figura 3 muestra a su vez una imagen con el MEB de una sección transversal de un alambre revestido según el presente procedimiento. Esta figura es un detalle aumentado que hace aparecer una zona de puenteo entre dos zonas de eutécticas ternarias, que corresponde a una fase de  $\text{MgZn}_2$  (en gris).

Parece, por lo tanto, que el revestimiento metálico según la invención comprende, en el conjunto de su volumen, salvo la zona de intermetálicos, una mezcla fina y homogénea de las diferentes fases que lo constituyen. No existen grandes islotes, y por lo tanto no hay ninguna vía preferida de corrosión. De hecho, debido a la microestructura particular obtenida (pluralidad de fases presentes), se forma en el seno de la capa del revestimiento una multitud de productos de corrosión estables y cercanos, que constituye un tipo de "barrera continua" que se opone a la progresión de la corrosión. Asimismo, no sólo el zinc presente en el revestimiento ve sus productos de corrosión estabilizarse gracias a la presencia de Al y de Mg según los mecanismos descritos en la bibliografía, sino que además, la estructura particular obtenida, es decir la proximidad de las fases eutécticas ternarias, de las fases  $\text{MgZn}_2$  (y de la fase  $\alpha$  cuando está presente) ofrece una protección incrementada a este último contra las agresiones exteriores, lo cual aumenta así en gran medida su resistencia a la corrosión. A este respecto se hará referencia la figura 6, que muestra por la imagen cómo progresa la corrosión y cómo se estabiliza en las juntas de los granos, protegiendo los granos de la fase  $\beta$ .

Además, conviene subrayar de nuevo en este caso que esta microestructura fina confiere excelentes propiedades mecánicas: bajo agrietamiento y buena ductilidad.

Se han realizado unos ensayos de corrosión en las condiciones de producción mencionadas anteriormente, a saber limpieza de superficie y doble temple. El baño de aleación de zinc (2º baño) comprendía, en peso, el 4,8% de Al y el 0,35% de Mg. Se ha formado así sobre un alambre de acero redondo de 5,5 mm de diámetro un revestimiento de  $320 \text{ g/m}^2$ , que representa un espesor del orden de  $40 \mu\text{m}$ . El alambre se ha sometido al ensayo en nebulizado salino definido por la norma DIN 50 021 SS (o EN ISO 92227 - marzo de 2007). La resistencia obtenida es superior a 4000 horas, sin aparición de óxido rojo, es decir una resistencia al nebulizado salino de más de 100 horas por micrómetro de revestimiento. Comparativamente, un alambre revestido de  $320 \text{ g/m}^2$  de Galfan® resiste menos de 1500 h antes de la aparición de óxido rojo.

Para ilustrar la ductilidad del revestimiento, se ha plegado un alambre revestido en forma de U. Las figuras 4 y 5 ilustran por la imagen la manera en que trabaja el revestimiento en extensión y en compresión, respectivamente. Como se puede observar, la microestructura fina y homogénea permite absorber la deformación sin fracturas o fisuras de la capa de revestimiento.

Se observará también que, en las zonas plegadas, la resistencia a la corrosión sigue siendo excelente. No se observa óxido rojo después de 3000 horas de nebulizado salino. Gracias a la ausencia de fisuras, no se observa óxido rojo incluso después de 4000 horas bajo nebulizado salino.

Resulta evidente que la presente invención no estará limitada a los ejemplos descritos anteriormente, sino se extiende a múltiples variantes y equivalentes en la medida en la que se respeta su definición, dada por las reivindicaciones siguientes.

Se observará por otra parte que si la invención se ha realizado para una aplicación específica a los productos

metalúrgicos largos, es muy probable que la definición considerada para la composición química del baño de zinc con magnesio pueda también servir útilmente para la realización de un procedimiento de revestimiento anti-corrosión de los productos metalúrgicos planos, como las bandas en movimiento, las chapas, las platinas, etc.



**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Procedimiento de revestimiento metálico de un producto largo de acero, en particular en movimiento, en el que, después de haberlo sometido a una limpieza de su superficie, se temple el producto a revestir por lo menos en un baño de aleación de zinc y se enfría dicho producto revestido a su salida del baño, caracterizado por que dicho baño de aleación de zinc comprende, en porcentajes ponderales, del 4 al 8% de aluminio y del 0,2 al 0,7% de magnesio, siendo el resto el zinc y las impurezas residuales y/o inevitables; y por que dicho enfriamiento está controlado para dar a dicho revestimiento metálico una microestructura homogénea dotada de una porción de fase  $\beta$  superior al 25% en volumen.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que dicho baño de aleación de zinc comprende del 4,5 al 5,5% de Al.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que dicho baño de aleación de zinc comprende 0,35% de Mg.
4. Procedimiento según la reivindicación 1, 2 o 3, caracterizado por que dicho enfriamiento controlado del producto revestido a la salida del baño de aleación de zinc se realiza por rociado, preferentemente por chorros de agua.
- 20 5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que se forma sobre el producto a revestir un revestimiento metálico que tiene una masa específica de 100 a 500 g/m<sup>2</sup>.
- 25 6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que después de haberlo sometido a una limpieza de su superficie, se somete el producto largo a revestir a un primer temple en un baño de zinc puro, antes de enfriarlo para templearlo después en dicho baño de aleación de zinc.
7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por que a la salida del baño de zinc del primer temple, se forma una capa de intermetálicos de un espesor máximo de 20  $\mu$ m.
- 30 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el tamaño medio de los granos de la microestructura del revestimiento no excede aproximadamente 10  $\mu$ m.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que dicho producto largo a revestir es un alambre de acero.
- 35 10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que el alambre de acero a revestir tiene un diámetro comprendido entre 0,5 y 15 mm aproximadamente.
- 40 11. Alambre de acero revestido por capa metálica obtenida mediante el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, teniendo dicha capa una composición química que corresponde sustancialmente a la de dicho baño de aleación de zinc y que comprende una microestructura homogénea y fina que comprende por lo menos el 25% en volumen de fase  $\beta$ .
- 45 12. Producto siderúrgico largo, o pieza acabada procedente del mismo, revestido de una capa de aleación de zinc obtenido mediante el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que dicho revestimiento metálico presenta una composición química que corresponde sustancialmente a la de dicho baño de aleación de zinc, y por que comprende una microestructura homogénea y fina que comprende por lo menos el 25% en volumen de fase  $\beta$ .

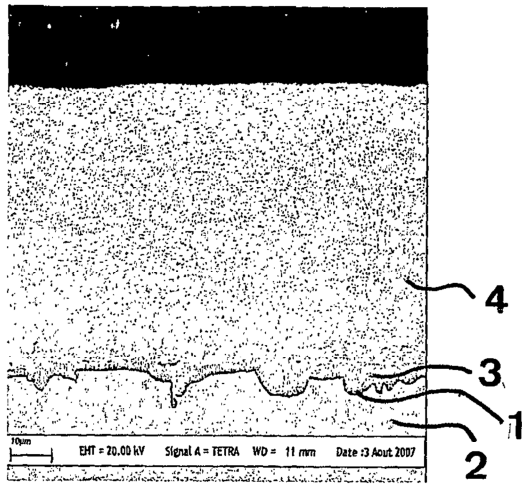


Figura 1

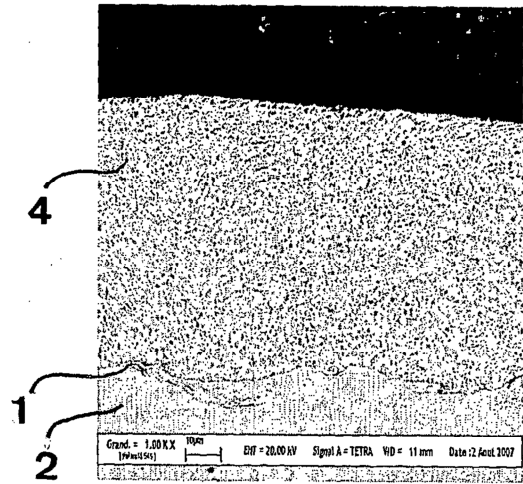


Figura 2

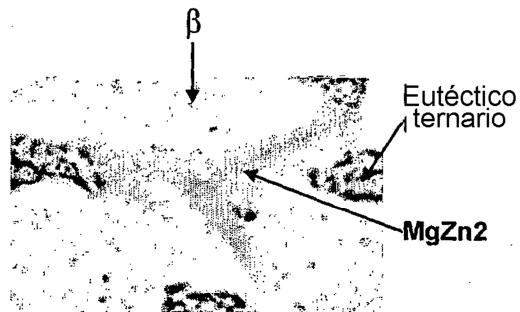


Figura 3

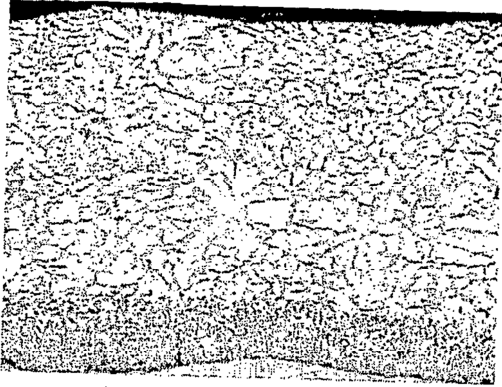


Figura 4

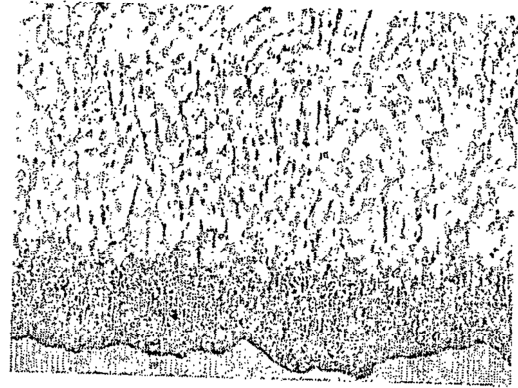


Figura 5

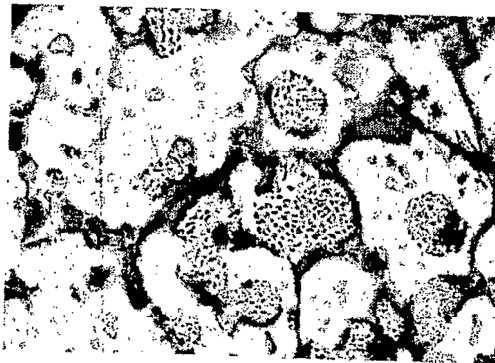


Figura 6

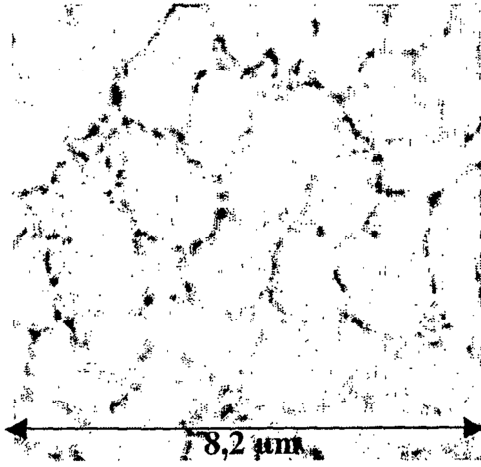


Figura 7

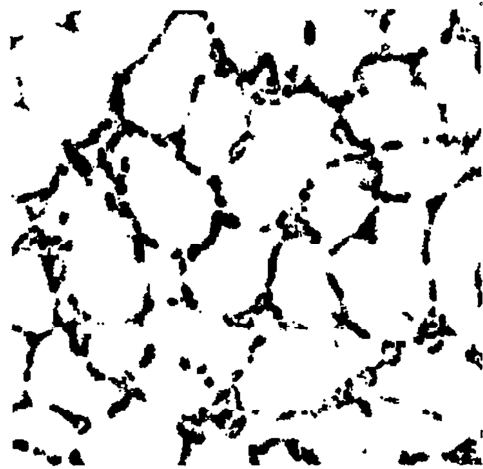


Figura 8

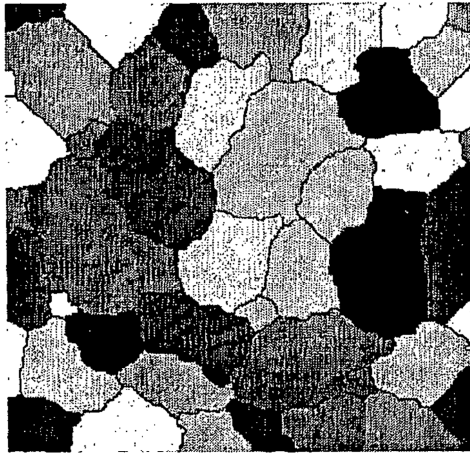


Figura 9