

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 593 834**

51 Int. Cl.:

**C22C 38/04** (2006.01)

**C23C 2/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.01.2009 PCT/EP2009/050657**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.07.2009 WO09092733**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.01.2009 E 09704868 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.06.2016 EP 2235229**

54 Título: **Procedimiento para el revestimiento de un producto plano de acero laminado en caliente o en frío que contiene el 6 - 30 % en peso de Mn con una capa metálica de protección**

30 Prioridad:

**22.01.2008 DE 102008005605**

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

**13.12.2016**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MEURER, MANFRED;  
LEUSCHNER, RONNY, y  
STEINHORST, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 593 834 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 revestimiento de un producto plano de acero laminado en caliente o en frío que contiene el 6 - 30 % en peso de Mn con una capa metálica de protección

5 La invención se refiere a un procedimiento para el revestimiento de un producto plano de acero laminado en caliente o en frío que contiene el 6 - 30 % en peso de Mn con una capa metálica de protección mediante revestimiento por inmersión en baño fundido. Cuando en el presente documento se habla de "productos planos de acero", con ello se quiere decir cintas y chapas de acero o artículos laminados comparables.

10 Los aceros con elevados contenidos de manganeso, a causa de su combinación favorable de propiedades de elevadas resistencias de hasta 1400 MPa y alargamientos extremadamente elevados (alargamientos uniformes de hasta el 70 % y alargamientos a la rotura del 90 %), en principio son especialmente adecuados para un uso en el ámbito de la construcción de vehículos, en particular en la construcción de automóviles. Se conocen aceros adecuados para este fin de uso con elevados contenidos de Mn del 6 % en peso al 30 % en peso, por ejemplo, por el documento DE 102 59 230 A1, DE 197 27 759 C2 o DE 199 00 199 A1. Los productos planos generados a partir de los aceros conocidos presentan, con elevadas resistencias, un comportamiento a la deformación isotrópico y, además, todavía son dúctiles incluso a bajas temperaturas.

15 Sin embargo, frente a estas ventajas se encuentra la desventaja de que los aceros con elevado contenido de manganeso tienden a la corrosión selectiva y solo se pueden pasivar con dificultad. Esta gran tendencia a una corrosión ciertamente limitada de forma local, sin embargo, intensa, en comparación con aceros de menor aleación en caso de que actúen concentraciones elevadas de iones cloruro dificulta, precisamente en la construcción de carrocerías, el uso de aceros pertenecientes al grupo de materiales de chapas de acero de Mn de alta aleación. Además, los aceros con elevado contenido de manganeso tienden a la corrosión superficial que limita así mismo el espectro de su capacidad de uso.

20 A causa del interés tecnológico en estos aceros, en particular en la industria automovilística, por tanto es necesaria de forma obligada una pasivación de la superficie del acero en forma de una protección contra la corrosión catódica, por ejemplo, mediante la aplicación de un revestimiento metálico de cinc o que contiene cinc.

Por tanto, para abordar el problema de la vulnerabilidad a la corrosión se ha propuesto revestir productos planos de acero generados a partir de aceros de alto contenido de manganeso, al igual que un gran número de otros productos planos de acero previstos para el empleo en el ámbito de la construcción de carrocerías de automóviles, con una capa metálica de protección que proteja frente a un ataque corrosivo.

30 El revestimiento electrolítico con cinc ha resultado adecuado para este fin. No obstante, este modo de aplicación de un revestimiento de cinc es bastante complejo en cuanto a la técnica del procedimiento. Además, a este respecto existe el riesgo de que el material de acero absorba cantidades de hidrógeno, por lo que se alteran sus propiedades mecánicas.

35 Se pueden dotar cintas o chapas de acero de un revestimiento metálico de protección mediante revestimiento por inmersión en baño fundido en un entorno a gran escala de forma más económica y de forma más sencilla en cuanto a la técnica del procedimiento. En el revestimiento por inmersión en baño fundido se calienta el producto plano que en cada caso se va a revestir hasta una temperatura determinada de entrada en el baño con la que entonces se sumerge en un baño fundido. A continuación, para ajustar el espesor de capa del revestimiento de protección se retira del producto plano mediante raspado el exceso de metal del revestimiento. Dependiendo de la base del material de revestimiento que se procese en cada caso, el revestimiento por inmersión en baño fundido se denomina en la práctica también "galvanizado por inmersión en caliente" o "aluminizado por inmersión en caliente".

40 Sin embargo, los intentos en la práctica de dotar a cintas de acero con elevados contenidos de manganeso mediante revestimiento por inmersión en baño fundido de una capa metálica de protección dieron problemas sustanciales en el caso de la humectación de los productos que se debían revestir con el baño fundido de revestimiento. Los mismos condujeron a una adherencia insuficiente del revestimiento sobre el sustrato de acero, con la consecuencia de que, en particular durante la conformación en frío de las chapas de alto contenido de manganeso revestidas de este modo, aparecieron fisuras y desprendimientos del revestimiento.

45 Las posibilidades, conocidas por el campo de aceros de alta aleación que, sin embargo, presentan reducidos contenidos de Mn, de la mejora de la humectabilidad mediante aplicación de una capa intermedia de Fe o Ni no condujeron al éxito deseado en chapas de acero con al menos el 6 % en peso de manganeso.

50 En el documento DE 10 2005 008 410 B3 se ha propuesto aplicar una capa de aluminio sobre una cinta de acero que contiene el 6 - 30 % en peso de Mn antes del último recocido que precede al revestimiento por inmersión en baño fundido. El aluminio adherido sobre la cinta de acero evita en el recocido antepuesto al revestimiento en baño fundido de la cinta de acero que se oxide su superficie. A continuación, la capa de aluminio a modo de un agente adherente causa que el revestimiento generado mediante el revestimiento en baño fundido quede adherido firmemente y sobre toda la superficie sobre la cinta de acero incluso cuando la propia cinta de acero, a causa de su aleación, ofrezca condiciones desfavorables para ello. Para esto, en el procedimiento conocido se aprovecha el

efecto de que en el tratamiento de recocido necesariamente antepuesto al revestimiento en baño fundido se produce una difusión del hierro de la cinta de acero a la capa de aluminio. Durante el recocido se produce, por tanto, sobre la cinta de acero una capa metálica compuesta esencialmente de Al y Fe que está unida en unión de materiales con la base formada por la cinta de acero.

5 Por el documento WO 2006/042931 A1 se conoce otro procedimiento para el revestimiento de una cinta de acero de alto contenido de manganeso que contiene el 0,35 - 1,05 % en peso de C, el 16 - 25 % en peso de Mn, resto hierro así como impurezas inevitables. De acuerdo con este procedimiento conocido, la cinta de acero compuesta de este modo en primer lugar se lamina en frío y a continuación se recuece con recristalización bajo una atmósfera que se comporta de forma reductora en relación con el hierro. A este respecto, los parámetros de recocido están  
10 seleccionados de tal modo que sobre la cinta de acero se genera a ambos lados una capa intermedia que está compuesta esencialmente por completo por óxido amorfo (FeMn) O y adicionalmente se genera una capa externa que está compuesta de óxido de Mn cristalino, ascendiendo el espesor de ambas capas al menos a 0,5 µm. Los exámenes de la práctica han mostrado que tampoco las cintas de acero revestidas de forma compleja de este modo en la práctica presentan la adherencia sobre el sustrato de acero, requerida para una conformación en frío.

15 Aparte del estado de la técnica que se ha explicado anteriormente, por el documento JP 07-216524 A se conoce un procedimiento para el revestimiento por inmersión en caliente de una placa de acero laminada en caliente que presenta una elevada resistencia a la tracción. Durante este procedimiento conocido, en primer lugar la placa de acero se desoxida, se decapa y se limpia. Después se oxida débilmente para generar sobre la misma una película de óxido de hierro que presenta un espesor de 500 - 10.000 Å. Esta película de óxido de hierro se reduce a  
20 continuación mediante calentamiento reductor hasta dar hierro metálico activo. El calentamiento reductor a este respecto se lleva a cabo de tal manera que se evitan una oxidación selectiva de Si y Mn en el acero y una concentración de estos elementos en la superficie. Con este fin, el calentamiento reductor se lleva a cabo bajo una atmósfera cuya concentración de hidrógeno se regula en el intervalo del 3 - 25 % en volumen, de tal manera que, por un lado, presenta una capacidad de reducción suficiente para la reducción del óxido de hierro, sin embargo, por  
25 otro lado, no se produce la oxidación selectiva de Si y Mn.

Finalmente, por el documento US 5.677.005 se conoce un procedimiento para el revestimiento de un producto plano de acero laminado en frío que contiene el 0,5 - 2,0 % en peso de Mn con una capa metálica de protección mediante revestimiento por inmersión en baño fundido en el que el producto plano de acero se somete, antes de su entrada en el baño fundido, a un tratamiento de decapado para retirar el óxido de manganeso adherido sobre el producto plano  
30 de acero, proponiéndose en el caso de mayores contenidos de Mn, Si o Cr combinar el decapado con un procedimiento mecánico para la retirada del óxido. El baño de decapado puede contener de forma convencional ácido clorhídrico o sulfúrico en una concentración suficientemente elevada, mencionándose como ejemplo típico una concentración del 5 % de ácido clorhídrico. El tiempo de permanencia en el baño de decapado asciende en el procedimiento conocido típicamente a 5 - 60 segundos.

35 Además, por el documento US 5.810.950 se sabe que incluso en el caso de aceros con mayores contenidos de Mn, la película de óxido adherida sobre los mismos se puede retirar mediante un decapado en una solución de ácido clorhídrico. No obstante, esta medida con este estado de la técnica no está relacionada con un revestimiento por inmersión en baño fundido realizado posteriormente.

A pesar de las numerosas propuestas que se pueden encontrar en el estado de la técnica para mejorar el resultado de un revestimiento por inmersión en baño fundido, la práctica muestra que tampoco con ello se pueden genera, con la simplicidad en cuanto a la técnica del procedimiento y la seguridad de producción necesarias para una aplicación a gran escala exitosa y conforme al mercado, productos planos de aceros de alto contenido en Mn que estén protegidos frente a ataques corrosivos con una calidad correspondiente a los requisitos de los transformadores.

45 Ante este trasfondo, el objetivo de la invención consistía en indicar un procedimiento con el que se pudiesen revestir, con elevada productividad y seguridad de producción, de forma fiable productos planos compuestos de aceros con altos contenidos de manganeso con una capa metálica de protección que proteja de forma eficaz frente a ataques corrosivos.

Este objetivo se ha resuelto de acuerdo con la invención mediante el procedimiento indicado en la reivindicación 1. Se mencionan configuraciones ventajosas del procedimiento de acuerdo con la invención en las reivindicaciones dependientes de la reivindicación 1.

De acuerdo con la invención, para el revestimiento por inmersión en baño fundido el producto plano de acero que se va a revestir, que contiene el 6 - 30 % en peso de manganeso, se somete antes de su entrada en el baño fundido a un tratamiento de decapado en el que en un baño de decapado se retira esencialmente por completo el óxido de manganeso adherido sobre la cinta de acero.

55 Esta enseñanza se basa en el conocimiento de que las malas propiedades de adherencia constatadas en el estado de la técnica se deben a una capa gruesa y compacta de óxido de manganeso que se genera durante el recocido imprescindible para el revestimiento por inmersión en baño fundido. Las superficies de chapa oxidadas durante el procedimiento de recocido ya no se pueden humectar con el metal de revestimiento con la uniformidad e integridad

necesarias.

Lo mismo se cumple cuando una cinta de laminación en caliente generada a partir de un acero con un elevado contenido de manganeso del 6 % en peso y más, sin haberse laminado previamente en frío, se debe dotar mediante inmersión en baño fundido del revestimiento metálico de protección. También está presente sobre esta cinta de laminación en caliente en el estado suministrado una capa de óxido que evita, en el estado de la técnica, una humectación del sustrato de acero uniforme de forma fiable y densa.

Al decaparse de acuerdo con la invención el producto plano de acero procesado en cada caso en la última etapa de trabajo llevada a cabo inmediatamente antes de la entrada en la instalación de revestimiento por inmersión en baño fundido tan intensamente que se retira el óxido de manganeso presente sobre la superficie del producto plano queda asegurado que el producto plano de acero que se va a revestir entre en el revestimiento por inmersión en caliente con una naturaleza de la superficie que garantiza una humectación uniforme y completa de su superficie. El fin del decapado llevado a cabo de acuerdo con la invención es la retirada, en la medida de lo posible por completo en el marco de lo técnicamente posible, de los óxidos de manganeso que todavía están presentes antes de la entrada en el decapante sobre el producto plano procesado en cada caso. Después de esta retirada, llevada a cabo de acuerdo con la invención, de los óxidos de manganeso queda disponible una superficie de acero acondicionada para la reacción por inmersión en baño fundido que no solo se puede humectar particularmente bien, sino que también garantiza una adherencia del revestimiento que resiste de forma segura los esfuerzos que aparecen, por ejemplo, durante una conformación en frío.

En el caso de que el producto que se va a revestir sea una cinta o chapa de acero laminada en frío que se debe someter antes del revestimiento por inmersión en baño fundido a un recocido de recristalización, el procedimiento de decapado de acuerdo con la invención tiene lugar entre la salida del respectivo equipo de recocido y la entrada en la instalación por inmersión en baño fundido. Por tanto, el recocido de recristalización está desacoplado del revestimiento por inmersión en baño fundido. Por consiguiente se puede llevar a cabo el recocido de recristalización en condiciones de funcionamiento que están optimizadas en relación con el resultado del recocido y la rentabilidad del procedimiento de recocido. De este modo se puede evitar un control complejo de la atmósfera del horno para evitar la formación de óxido.

Se puede llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención de forma particularmente rentable cuando se lleva a cabo de forma continua el tratamiento de decapado. Si un tratamiento de decapado que se realiza de forma continua de este tipo se combina con un revestimiento por inmersión en baño fundido que se realiza así mismo de forma continua, se pueden ajustar en su secuencia temporal las etapas de trabajo de forma sencilla entre sí de tal manera que se reduce a un mínimo el riesgo de una nueva formación de óxido de manganeso sobre la superficie del producto plano de acero que en cada caso se va a revestir durante el paso del equipo de decapado a la instalación de revestimiento por inmersión en baño fundido. En el caso de que se someta el producto plano que se va a procesar antes de su revestimiento a un recocido, resulta favorable además, en vista de la productividad de la totalidad del procedimiento, que también se atraviese el equipo de recocido con el equipo de decapado y la instalación de revestimiento por inmersión en baño fundido, en una línea, en una secuencia continua.

Para el decapado se usa de acuerdo con la invención una solución acuosa que contiene 20 – 200 g HCl/l. Opcionalmente, el baño de decapado puede presentar un contenido adicional de 10 – 200 g/l de Fe. Aparte de soluciones acuosas de ácido clorhídrico es adecuada, por ejemplo, también una solución acuosa de ácido sulfúrico como líquido de decapado para la retirada de los óxidos de manganeso. En caso de concentraciones de ácido que se encuentran en los intervalos mencionados, se da la retirada esencialmente completa, pretendida de acuerdo con la invención, de los óxidos de manganeso con un tiempo de permanencia del producto plano de acero en el baño de decapado que asciende a 5 - 60 segundos por unidad de longitud de la cinta de acero. A este respecto resultan resultados de decapado particularmente buenos cuando la temperatura del baño de decapado asciende a 40 - 90 °C.

La elevada productividad y rentabilidad del procedimiento de acuerdo con la invención se consigue de acuerdo con la invención al exponerse el producto plano de acero durante el tratamiento de decapado al menos a dos baños de decapado. Así, el baño de decapado atravesado en primer lugar se puede aprovechar para disolver grandes acumulaciones de óxido de la superficie del sustrato de acero tratado en cada caso, mientras que en el segundo y los siguientes baños se eliminan los restos de óxido más finos todavía presentes entonces en cada caso. Para conseguir esto con una elevada eficacia, la concentración de ácido del segundo baño de decapado se puede ajustar más elevada que la concentración de ácido del primer baño de decapado. Otra ventaja del uso de dos o más baños de decapado con una concentración de ácido creciente de baño a baño consiste en que el decapante usado del tanque de decapado atravesado en cada caso en último lugar se puede aprovechar para la limpieza previa de la cinta de acero al comienzo del tratamiento de decapado. De este modo se puede mejorar la rentabilidad de todo el tratamiento de decapado. En caso de varios baños de decapado, sus concentraciones de ácido y temperaturas así como los tiempos de permanencia que pasa el producto plano de acero por unidad de longitud en el respectivo baño se encuentran en cada caso en el marco indicado en general anteriormente.

Una configuración particularmente importante para la práctica de la invención está caracterizada porque se seca el producto plano de acero antes de su entrada en el baño fundido. De este modo se evita que llegue líquido de

decapado a la instalación de revestimiento por inmersión en baño fundido e influya allí negativamente en el resultado del revestimiento por inmersión en baño fundido.

Siempre que esto sea necesario, también en el marco del procedimiento de acuerdo con la invención se calienta el producto plano que sale del decapante antes de su entrada en el baño fundido a una temperatura de entrada en el baño que se necesita para un resultado óptimo del revestimiento por inmersión en baño fundido. A este respecto se puede llevar a cabo el calentamiento de tal manera que se controle directamente la temperatura requerida de entrada en el baño en cada caso. Para garantizar un calentamiento a fondo debido del producto plano de acero que se procesa en cada caso, sin embargo, también puede ser apropiado calentar el producto plano de acero en primer lugar a una temperatura pico de calentamiento que se encuentra por encima de la temperatura de entrada en el baño, mantener el mismo en caso necesario allí durante un cierto tiempo y después enfriar el mismo a la temperatura requerida de entrada en el baño en cada caso.

Para evitar que se produzca durante el calentamiento del producto plano de acero antes de su entrada en el baño fundido del revestimiento por inmersión en baño fundido de nuevo una formación de óxido que altera el resultado del revestimiento, la temperatura superficial no debería superar los 700 °C durante el calentamiento. El intervalo de temperaturas preferente para la aplicación práctica del calentamiento asciende a 350 - 700 °C, en particular a 450 - 700 °C, seleccionándose típicamente temperaturas de entrada de 500 - 600 °C. El tiempo de mantenimiento a lo largo del cual se mantiene el producto plano de acero para su calentamiento a fondo a la temperatura pico de calentamiento que se encuentra por encima de la temperatura de entrada en el baño por unidad de longitud se encuentra típicamente en el intervalo de 1 - 30 segundos.

Además se puede contrarrestar el peligro de la formación de óxido al realizarse el calentamiento a la temperatura de entrada bajo una atmósfera protectora que protege la superficie del producto plano de acero frente a la oxidación. Una atmósfera de gas protector adecuada para este fin está compuesta de nitrógeno y hasta el 30 % en volumen, en particular el 5 - 30 % en volumen de hidrógeno. Para mantener lo más reducido posible el potencial de oxidación de la atmósfera en el horno empleado para el calentamiento, además es adecuado mantener el punto de condensación de la atmósfera de gas protector durante el calentamiento del producto plano de acero que se va a revestir en el intervalo de -80 - 0 °C, en particular -50 °C a -15 °C.

El revestimiento por inmersión en baño fundido que sigue al decapado de acuerdo con la invención se puede realizar, por ejemplo, como galvanizado por inmersión en caliente o como aluminizado por inmersión en caliente.

El procedimiento de acuerdo con la invención es adecuado para el revestimiento por inmersión en baño fundido de cintas de acero de alto contenido de manganeso con una capa compuesta sustancialmente por completo de Zn e impurezas inevitables (denominado "revestimiento Z"). Esta capa puede contener adicionalmente (en % en peso) el 0,3 - 0,8 % de Al y hasta el 0,7 % de Fe.

Además es posible revestir por inmersión en baño fundido con el procedimiento de acuerdo con la invención un sustrato de acero que contiene al menos el 6 % de Mn con una capa de cinc-hierro que está compuesta (en % en peso) de hasta el 92 % de Zn y hasta el 12 % de Fe (denominado "revestimiento ZF"). Típicamente, el contenido de Fe de un revestimiento de este tipo se encuentra en el intervalo del 8 - 12 % en peso, pudiendo estar presente adicionalmente el 0,1 - 0,3 % en peso de Al.

También es posible dotar de acuerdo con la invención un producto plano de acero de alto contenido de manganeso mediante revestimiento por inmersión en baño fundido de un denominado "revestimiento ZA" que, aparte de cinc e impurezas inevitables, contiene hasta el 5 % en peso de Al y que puede presentar hasta el 0,05 % en peso de cerio o lantano.

Además, el procedimiento de acuerdo con la invención es adecuado para aplicar sobre un producto plano de acero con un contenido de Mn de al menos el 6 % en peso en una capa de aluminio-cinc mediante revestimiento por inmersión en baño fundido, cuyo contenido de Al asciende a hasta el 60 % en peso y cuyo contenido de Zn asciende a hasta el 50 % en peso (denominado "revestimiento AZ"), pudiendo estar presente adicionalmente hasta el 2 % en peso de Si. Una composición típica de un revestimiento AZ de este tipo presenta un contenido de Al de hasta el 55 % en peso, un contenido de Zn del 43,4 % en peso y un contenido de Si del 1,6 % en peso.

Así mismo se puede revestir por inmersión en baño fundido un producto plano de acero de alto contenido de manganeso de acuerdo con la invención con una capa de aluminio-silicio que presenta un contenido de Al de hasta el 92 % en peso y un contenido de Si de hasta el 12 % en peso (denominado "revestimiento AS"). Típicamente, un revestimiento AS de este tipo presenta en la práctica, aparte de aluminio e impurezas inevitables, un contenido de Si del 8 - 11 % en peso.

Finalmente, en el marco de la invención existe también la posibilidad de revestir por inmersión en baño fundido un sustrato de acero de alto contenido de manganeso con una capa de cinc-magnesio (denominado "revestimiento de ZnMg") que posee una parte de Mg de hasta el 5 % en peso, típicamente el 0,25 - 2,5 % en peso de Mg y que contiene adicionalmente de forma opcional hasta el 11 % en peso de Al, típicamente el 0,2 - 3,0 % en peso de Al, hasta el 4 % en peso de Fe y hasta el 2 % en peso de Si así como, en total, hasta el 0,8 % en peso de uno o varios elementos del grupo "Pb, Bi, Cd, B, Ti, Si, Cu, Ni, Co, Cr, Mn, Sn, tierras raras" y como resto Zn así como impurezas

inevitables.

En el caso de que se haya aplicado un revestimiento que se basa esencialmente en Al, es decir, por ejemplo, un revestimiento AZ o AS de acuerdo con la invención, en vista de una optimización del efecto protector catódico del revestimiento puede ser adecuado aplicar sobre la capa basada en Al que se encuentra directamente sobre el respectivo sustrato de acero adicionalmente una capa de cinc. Esto puede ocurrir, por ejemplo, al aplicarse sobre la capa obtenida mediante aluminizado por inmersión en caliente mediante revestimiento electrolítico, nueva inmersión en un baño de Zn o deposición de la fase gas (por ejemplo, mediante un procedimiento de PVD) la capa de cinc. (Por "PVD" se entiende un procedimiento de revestimiento en el que los respectivos metales o compuestos químicos se depositan mediante aporte de energía térmica o mediante bombardeo con partículas al alto vacío sobre la superficie que se va a revestir de la capa central. Para esto, el material de revestimiento se traspa de un sólido a la fase vapor y se condensa a continuación sobre la respectiva superficie. A los procedimientos de PVD pertenecen también el plaquado iónico y la pulverización catódica (*sputtering*).)

Un primer ejemplo de materiales de acero de alta aleación a partir de los cuales están compuestos los productos planos de acero que se deben dotar de acuerdo con la invención con un revestimiento que proteja frente a la corrosión es un acero que contiene (en % en peso) C:  $\leq 1,6$  %, Mn: 6 - 30 %, Al:  $\leq 10$  %, Ni:  $\leq 10$  %, Cr:  $\leq 10$  %, Si:  $\leq 8$  %, Cu:  $\leq 3$  %, Nb:  $\leq 0,6$  %, Ti:  $\leq 0,3$  %, V:  $\leq 0,3$  %, P:  $\leq 0,1$  %, B:  $\leq 0,01$  %, N:  $\leq 1,0$  %, resto hierro e impurezas inevitables.

Los efectos conseguidos mediante la invención en el revestimiento de cintas de acero que presentan contenidos de manganeso de al menos el 15 % en peso repercuten de modo particularmente ventajoso. Un producto plano de acero que pertenece a esta clase presenta (en % en peso) C:  $\leq 1,00$  %, Mn: 20,0 - 30,0 %, Al:  $\leq 0,5$  %, Si:  $\leq 0,5$  %, B:  $\leq 0,01$  %, Ni:  $\leq 3,0$  %, Cr:  $\leq 10,0$  %, Cu:  $\leq 3,0$  %, N:  $< 0,6$  %, Nb:  $< 0,3$  %, Ti:  $< 0,3$  %, V:  $< 0,3$  %, P:  $< 0,1$  %, resto hierro e impurezas inevitables.

Se dan durante la aplicación del procedimiento de acuerdo con la invención resultados de revestimiento particularmente buenos también en aquellos productos planos de acero que contienen (en % en peso) C:  $\leq 1,00$  %, Mn: 7,00 - 30,00 %, Al: 1,00 - 10,00 %, Si:  $> 2,50 - 8,00$  % (cumpliéndose que la suma de contenido de Al y contenido de Si es  $> 3,50 - 12,00$  %), B:  $< 0,01$  %, Ni:  $< 8,00$  %, Cu:  $< 3,00$  %, N:  $< 0,60$  %, Nb:  $< 0,30$  %, Ti:  $< 0,30$  %, V:  $< 0,30$  %, P:  $< 0,01$  %, resto hierro e impurezas inevitables.

Por tanto, con la invención está disponible un modo económico de proteger cintas de acero de alto contenido de manganeso de forma económica frente a la corrosión, de tal manera que se puedan emplear para la producción de carrocerías para la construcción de vehículos, en particular la construcción de automóviles, que durante su uso práctico están expuestas a medios particularmente corrosivos.

A continuación se explica la invención mediante ejemplos de realización. La única figura muestra una toma ampliada de una muestra de una chapa de acero provista de acuerdo con la invención con un revestimiento de cinc después de un ensayo de impacto de bola.

Para comprobar la eficacia de la invención se llevaron a cabo distintos ensayos.

Para los ensayos expuestos a continuación se ha generado de forma convencional, a partir de un acero de alto contenido de manganeso que contiene, aparte de hierro e impurezas inevitables, (en % en peso) el 0,6 % de C, el 22,7 % en peso de Mn, el 0,18 % de Si, el 0,2 % de V, el 0,01 % de Al, el 0,08 % de Cr, el 0,02 % de P, el 0,001 % de Ti y el 0,001 % de Nb, una cinta de laminación en caliente que a continuación, de forma así mismo convencional, se ha laminado en frío hasta dar una cinta de laminación en frío.

La cinta de laminación en frío obtenida de este modo se ha recocido entonces en una atmósfera de recocido, compuesta del 95 % en volumen de nitrógeno y el 5 % en volumen de hidrógeno, a una temperatura de 830 °C con una velocidad de cinta de 100 m/min en un paso continuo con recristalización. A este respecto se ha mantenido a -30 °C el punto de condensación de la atmósfera de recocido.

Para los tratamientos de decapado llevados a cabo a continuación en las series de ensayo explicadas a continuación en particular se pueden usar en la práctica, por ejemplo, dos tanques de decapado convencionales atravesados en un paso continuo de una longitud de, en cada caso, 30 m. Dependiendo de la velocidad con la que se conduce la cinta de acero que en cada caso se va a tratar a través de los tanques de decapado se puede ajustar entonces el respectivo tiempo de permanencia/ por unidad de longitud de la cinta de acero. Así, por ejemplo con una velocidad de cinta de 90 m/min para cada tanque de decapado resulta un tiempo de permanencia de 20 segundos por unidad de longitud de la respectiva cinta de acero.

En una primera serie de ensayo, la cinta de acero generada de la forma que se ha descrito anteriormente y recocida con recristalización se ha sometido a un tratamiento de decapado llevado a cabo en dos pasos en el que se ha conducido durante, en cada caso, 20 segundos por unidad de longitud sucesivamente a través de dos baños de decapado. El primer baño de decapado contenía ácido clorhídrico en una concentración de 73 g HCl/l, mientras que la concentración de ácido clorhídrico del segundo baño ascendía a 120 g HCl/l.

A la salida del segundo baño de decapado, la superficie de la muestra examinada quedaba liberada de la capa de óxido adherida previamente sobre la misma.

5 Inmediatamente después de abandonar el baño de decapado, la cinta de acero se enjuagó con agua para retirar el ácido adherido y para finalizar el procedimiento de decapado. A continuación se realizó un secado de la superficie de acero eliminando mediante soplado el líquido que permanecía allí.

10 Para el calentamiento a la temperatura requerida de entrada en el baño, la cinta de acero secada en la siguiente etapa se calentó bajo una atmósfera protectora de nitrógeno-hidrógeno que contenía el 10 % en volumen de hidrógeno a un punto de condensación de  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  en primer lugar a una temperatura superficial de  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  y se mantuvo durante 7 segundos a esta temperatura. Después del enfriamiento posterior a una temperatura de entrada en el baño de  $470\text{ }^{\circ}\text{C}$  se realizó la inmersión en un baño de cinc de masa líquida que contenía, aparte de cinc e impurezas inevitables, el 0,22 % en peso de Al.

A continuación, en una muestra de la cinta de acero galvanizada de este modo se llevó a cabo un ensayo de impacto de bola. La adherencia impecable del revestimiento, incluso en el casquete moldeado en la zona deformada con mayor intensidad en la chapa de acero, se puede ver claramente en la Figura 1.

15 En cinco ensayos adicionales de la primera serie de ensayos, partiendo de las condiciones de ensayo que se han explicado anteriormente para la primera serie de ensayos, en primer lugar se variaron los tiempos de permanencia "tiempo de permanencia decapante 1" y "tiempo de permanencia decapante 2" en los baños de decapado, encontrándose en la temperatura pico de calentamiento en el siguiente calentamiento a la temperatura de entrada en el baño en cada caso en  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ . La humectabilidad de la chapa de acero así como la adherencia del revestimiento se valoraron a continuación. En la Tabla 1 se resume el resultado de esta valoración. Se muestra que con un tiempo de permanencia de al menos 20 segundos por unidad de longitud en cada baño de decapado y, consecuentemente, una retirada cada vez más completa de la capa de óxido, se puede garantizar una adherencia óptima.

25 A continuación, también basándose en las condiciones de ensayo que se han explicado anteriormente, en 27 ensayos adicionales con tiempos de permanencia constantes de, en cada caso, 20 s/unidad de longitud en ambos baños de decapado se variaron las temperaturas pico de calentamiento conseguidas durante el calentamiento a la temperatura de entrada en el baño y los tiempos de mantenimiento durante los que se mantuvo la cinta de acero a estas temperaturas pico de calentamiento. También en estos ensayos se valoraron entonces el comportamiento de humectación de la cinta de acero y la adherencia del revestimiento generado sobre la misma. Los resultados de estos ensayos están resumidos en la Tabla 2. A partir de esto se puede ver que con temperaturas pico de calentamiento que se encuentran en el intervalo de  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ , tiempos de mantenimiento de menos de 50 segundos tienen un efecto positivo sobre la humectabilidad y la capacidad de adherencia, mientras que temperaturas pico de calentamiento muy bajas o muy altas así como tiempos de mantenimiento de 50 segundos y más tienen un efecto negativo sobre la humectabilidad y la adherencia.

35 Para un segundo ensayo se generó una cinta de acero laminada en frío y recocida con recristalización del mismo modo como se ha descrito para el primer ensayo. Durante el segundo ensayo se liberó también esta cinta de acero mediante inmersión en un baño de ácido clorhídrico de la capa de óxido de manganeso. Para esto se han usado secuencialmente dos baños de decapado de diferente concentración. El primer baño de decapado contenía a su vez 73 g HCl/l, mientras que el segundo baño de decapado presentaba 120 g de HCl/l. El tiempo de permanencia se encontraba en cada baño de decapado en 20 segundos por unidad de longitud de la cinta de acero.

40 Directamente después de abandonar el último baño de decapado se enjuagó la cinta de acero con agua para retirar el ácido adherido y finalizar el procedimiento de decapado. A continuación se realizó un secado de la superficie del acero. Para el calentamiento a la temperatura requerida de entrada en el baño, la cinta de acero se calentó en la siguiente etapa en una atmósfera de nitrógeno/hidrógeno que contenía el 10 % en volumen de hidrógeno a un punto de condensación de  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  a una temperatura superficial de  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  y se mantuvo durante 7 segundos a esta temperatura.

Después del enfriamiento a la temperatura de entrada en el baño de  $670\text{ }^{\circ}\text{C}$  se sumergió entonces la cinta de acero en un baño de aluminio de masa líquida que contenía el 90 % en peso de Al y el 10 % en peso de Si.

50 Como en la primera serie de ensayo, en cinco ensayos adicionales de la segunda serie de ensayos partiendo de las condiciones de ensayo que se han explicado anteriormente para la segunda serie de ensayo se variaron en primer lugar los tiempos de permanencia "temperatura de permanencia decapante 1" y "tiempo de permanencia decapante 2" en los baños de decapado, encontrándose en este caso la temperatura pico de calentamiento en el siguiente calentamiento a la temperatura de entrada en el baño en cada caso a  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ . La humectabilidad de la chapa de acero así como la adherencia del revestimiento a continuación se valoraron. El resultado de esta valoración está resumido en la Tabla 3. También en este caso resulta que con un tiempo de permanencia de al menos 20 segundos por unidad de longitud en cada baño de decapado y, consecuentemente, retirada creciente por completo de la capa de óxido, se puede garantizar una adherencia óptima de la capa de revestimiento obtenida mediante aluminizado por inmersión en caliente.

## ES 2 593 834 T3

5 A continuación, al igual que en la serie de ensayo 1 basándose en las condiciones de ensayo que se han explicado anteriormente para la segunda serie de ensayo en 18 ensayos adicionales con tiempos de permanencia constantes de en cada caso 20 s/unidad de longitud en los dos baños de decapado se variaron la temperatura pico de calentamiento conseguida durante el calentamiento a la temperatura de entrada en el baño y los tiempos de mantenimiento a lo largo de los cuales se ha mantenido la cinta de acero a estas temperaturas pico de calentamiento. También en estos ensayos se valoró el comportamiento de humectación de la cinta de acero y la adherencia del revestimiento generado sobre la misma. Los resultados de estos ensayos están resumidos en la Tabla 2. A partir de esto se puede ver que a las temperaturas pico de calentamiento que se encuentran en el intervalo de 600 °C a 700 °C el tiempo de permanencia ya no tiene ninguna influencia sustancial sobre la humectabilidad y la capacidad de adherencia, mientras que a temperaturas pico de calentamiento claramente menores o claramente mayores, disminuyen la humectabilidad y la adherencia. Una temperatura pico de calentamiento de 700 °C con un tiempo de permanencia de 7 segundos proporciona el mejor resultado.

15 En una tercera serie de ensayo se ha provisto una cinta de acero aluminizada por inmersión en caliente de forma correspondiente con el ensayo general en la segunda serie de ensayos con una capa de cinc aplicada electrolíticamente. Para esto se limpió en primer lugar de forma alcalina la capa de aluminio aplicada previamente de acuerdo con la invención y se pretrató durante 10 segundos en un baño de decapado caliente a 40 °C que estaba formado por una solución acuosa de HCl (80 g/l HCl). A continuación se depositó sobre la capa de aluminio pretratada de este modo en una celda de electrólisis con ayuda de un electrolito de sulfato de cinc una capa de cinc de 6 µm de espesor.

20

Tabla 1

n.º corr.	Tiempo de permanencia decapante 1 [s]	Tiempo de permanencia decapante 2 [s]	Temperatura pico de calentamiento [°C]	Grado de humectación (')	Adherencia (**)
1	10	10	550	2	2
2	20	20	550	1	1
3	30	30	550	1	1
4	40	40	550	1	1
5	50	50	550	1	1

(\*) Valoración de humectación: 1 = ningún punto sin humectar; 2 = puntos no humectados individuales; 3 = numerosos puntos no humectados.  
 (\*\*) Adherencia de acuerdo SEP 1931: 1 = ninguna fisura 2 = fisuras finas 3 = fisuras, descamaciones finas 4 = descamaciones intensas.

Tabla 2

n.º corr.	Temperatura pico de calentamiento [°C]	Tiempo de permanencia [s]	Tiempo de permanencia decapante 1. [s]	Tiempo de permanencia decapante 2 [s]	Grado de humectación (*)	Adherencia (**)
1	400	7	20	20	2	1
2	400	30	20	20	2	2
3	400	50	20	20	2	2
4	450	7	20	20	2	2
5	450	30	20	20	2	2
6	450	50	20	20	2	2
7	500	7	20	20	1	1
8	500	30	20	20	1	1
9	500	50	20	20	2	2
10	550	7	20	20	1	1
11	550	30	20	20	1	1
12	550	50	20	20	2	2
13	600	7	20	20	1	1
14	600	30	20	20	1	1
15	600	50	20	20	2	2
16	650	7	20	20	1	1

(continuación)

n.º corr.	Temperatura pico de calentamiento [°C]	Tiempo de permanencia [s]	Tiempo de permanencia decapante 1 [s]	Tiempo de permanencia decapante 2 [s]	Grado de humectación (*)	Adherencia (**)
17	650	30	20	20	2	2
18	650	50	20	20	3	3
19	700	7	20	20	2	3
20	700	30	20	20	3	3
21	700	50	20	20	3	9
22	750	7	20	20	3	4
23	750	30	20	20	3	4
24	750	50	20	20	3	4
25	800	7	20	20	3	4
26	800	30	20	20	3	4
27	800	50	20	20	3	4

(\*) Valoración de humectación: 1 = ningún punto sin humectar; 2 = puntos no humectados individuales; 3 = numerosos puntos no humectados.

(\*\*) Adherencia de acuerdo SEP 1931: 1 = ninguna fisura 2 = fisuras finas 3 = fisuras, descamaciones finas 4 = descamaciones intensas

Tabla 3

n.º corr.	Tiempo de permanencia decapante 1 [s]	Tiempo de permanencia decapante 2 [s]	Temperatura pico de calentamiento [°C]	Humectación (')	Adherencia (**)
1	10	10	700	2	2
2	20	20	700	1	1
3	30	30	700	1	1
4	40	40	700	1	1
5	50	50	700	1	1

(\*) Valoración de humectación: 1 = ningún punto sin humectar; 2 = puntos no humectados individuales; 3 = numerosos puntos no humectados.

(\*\*) Adherencia de acuerdo SEP 1937: 1 = ninguna fisura 2 = fisuras finas 3 = fisuras, descamaciones finas 4 = descamaciones intensas

5

Tabla 4

n.º corr.	Temperatura pico de calentamiento [°C]	Tiempo de permanencia [s]	Tiempo de permanencia decapante 1 [s]	Tiempo de permanencia decapante 2 [s]	Humectación (*)	Adherencia (**)
1	550	7	20	20	3	4
2	550	30	20	20	3	4
3	550	50	20	20	3	4
4	600	7	20	20	2	2
5	600	30	20	20	2	2
6	600	50	20	20	2	2
7	660	7	20	20	2	2
8	650	30	20	20	2	2
9	650	50	20	20	2	2
10	700	7	20	20	1	1
11	700	30	20	20	2	2
12	700	50	20	20	2	2
13	750	7	20	20	3	2

ES 2 593 834 T3

(continuación)

n.º corr.	Temperatura pico de calentamiento [°C]	Tiempo de permanencia [s]	Tiempo de permanencia decapante 1 [s]	Tiempo de permanencia decapante 2 [s]	Humectación (*)	Adherencia (**)
14	750	30	20	20	3	3
15	750	50	20	20	3	4
16	800	7	20	20	3	4
17	800	30	20	20	3	4
18	800	50	20	20	3	4

(\*) Valoración de humectación: 1 = ningún punto sin humectar; 2 = puntos no humectados individuales; 3 = numerosos puntos no humectados.

(\*\*) Adherencia de acuerdo SEP 1931: 1 = ninguna fisura 2 = fisuras finas 3 = fisuras, descamaciones finas 4 = descamaciones intensas

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el revestimiento de un producto plano de acero laminado en caliente o en frío que contiene el 6 - 30 % en peso de Mn con una capa metálica de protección mediante revestimiento por inmersión en baño fundido en un baño fundido, sometiéndose el producto plano de acero antes de su entrada en el baño fundido a un tratamiento de decapado en el que se expone el producto plano de acero al menos a dos baños de decapado y conteniendo los baños de decapado en cada caso 20 – 200 g/l de ácido clorhídrico así como opcionalmente 10 – 200 g/l de Fe, **caracterizado porque** la concentración de ácido del segundo baño de decapado es mayor que la concentración de ácido del primer baño de decapado.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** se lleva a cabo de forma continua el tratamiento de decapado.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado porque** el tiempo de permanencia del producto plano de acero en el baño de decapado asciende a 5 - 60 segundos por unidad de longitud.
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la temperatura del baño de decapado asciende a 40 - 90 °C.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el producto plano de acero se seca antes de su entrada en el baño fundido.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el producto plano de acero se calienta antes de su entrada en el baño fundido a una temperatura de entrada en el baño.
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado porque** el producto plano de acero se calienta durante el calentamiento a la temperatura de entrada en el baño en primer lugar a una temperatura pico de calentamiento que se encuentra por encima de la temperatura de entrada en el baño y a continuación se enfría de la temperatura pico de calentamiento a la temperatura de entrada en el baño.
8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado porque** la temperatura superficial durante el calentamiento no supera los 700 °C.
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el calentamiento a la temperatura de entrada en el baño se realiza bajo una atmósfera protectora que protege la superficie del producto plano de acero frente a la oxidación.
10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado porque** la atmósfera protectora está formada por nitrógeno y el 5 – 30 % en volumen de hidrógeno.
11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado porque** el punto de condensación de la atmósfera protectora asciende a -50 °C a -15 °C.
12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el producto plano de acero está laminado en frío y se somete antes del tratamiento de decapado a un recocido de recristalización.
13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el revestimiento por inmersión en baño fundido se realiza como galvanizado por inmersión en caliente.
14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado porque** se lleva a cabo el revestimiento por inmersión en baño fundido como aluminizado por inmersión en caliente.
15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, **caracterizado porque** sobre la capa de protección obtenida después del aluminizado por inmersión en caliente se aplica una capa de cinc.
16. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** se lleva a cabo de forma continua el revestimiento por inmersión en baño fundido.
17. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el producto plano de acero contiene (en % en peso) C: ≤ 1,6 %, Mn: 6 - 30 %, Al: ≤ 10 %, Ni: ≤ 10 %, Cr: ≤ 10 %, Si: ≤ 8 %, Cu: ≤ 3 %, Nb: ≤ 0,6 %, Ti: ≤ 0,3 %, V: ≤ 0,3 %, P: ≤ 0,1 %, B: ≤ 0,01 %, N: ≤ 1,0 %, resto hierro e impurezas inevitables.
18. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 17, **caracterizado porque** el producto plano de acero contiene (en % en peso) C: ≤ 1,00 %, Mn: 20,0 - 30,0 %, Al: ≤ 0,5 %, Si: ≤ 0,5 %, B: ≤ 0,01 %, Ni: ≤ 3,0 %, Cr: ≤ 10,0 %, Cu: ≤ 3,0 %, N: < 0,6 %, Nb: < 0,3 %, Ti: < 0,3 %, V: < 0,3 %, P: < 0,1 %, resto hierro e impurezas inevitables.
19. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 16, **caracterizado porque** el producto plano de acero contiene (en % en peso): C: ≤ 1,00 %, Mn: 7,00 - 30,00 %, B: < 0,01 %, Ni: < 8,00 %, Cu: < 3,00 %, N: < 0,60 %, Nb: < 0,30 %, Ti: < 0,30 %, V: < 0,30 %, P: < 0,01 %, así como Al: 1,00 - 10,00 % y Si: > 2,50 - 8,00 %, a

## ES 2 593 834 T3

condición de que el contenido de Al + contenido de Si > 3,50 - 12,00 %, resto hierro e impurezas inevitables.



Fig. 1