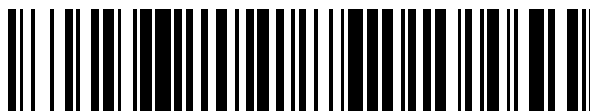


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 629 109**

51 Int. Cl.:

**C23C 2/02** (2006.01)

**C23C 2/06** (2006.01)

**C23C 2/26** (2006.01)

**C23G 1/20** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.05.2006 E 06113963 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.04.2017 EP 1857567**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de un producto plano de acero revestido con un sistema de protección frente a la corrosión**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**07.08.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**OSTWALD, CARMEN;  
MEURER, MANFRED;  
BENDICK, OLIVER;  
KELLER, MICHAEL y  
NABBefeld-ARNOLD, ERICH**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 629 109 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 la fabricación de un producto plano de acero revestido con un sistema de protección frente a la corrosión

5 La invención se refiere a un procedimiento para la producción de un producto plano de acero revestido con un sistema de protección frente a la corrosión en el que sobre un sustrato de acero, tal como una cinta o chapa de acero, se aplica un revestimiento basado en cinc mediante revestimiento por inmersión en baño fundido y en el que se aplica un revestimiento orgánico sobre el revestimiento basado en cinc.

10 Para mejorar su resistencia frente a la corrosión, en particular, sobre chapas o cintas de acero, se aplican revestimientos metálicos que se basan en la mayor parte de los casos en aplicación en cinc o aleaciones de cinc. Tales revestimientos de cinc o de aleación de cinc protegen, a causa de su efecto de barrera y de protección catódica, la chapa de acero revestida correspondientemente durante el empleo en la práctica bien frente a la corrosión.

15 Se puede seguir mejorando la resistencia frente a la corrosión de chapas revestidas con cinc mediante la aplicación de revestimientos orgánicos, en cuyo caso se trata en la práctica por norma general de sistemas de barniz estructurados en varias capas. Un procedimiento para el revestimiento de, por ejemplo, chapas de acero provistas de un revestimiento de cinc con un sistema de barniz de este tipo se describe en el documento WO 98/24857. De acuerdo con este procedimiento conocido en primer lugar se limpia la superficie del sustrato. Después, en caso necesario, se aplica un agente de pretratamiento inorgánico y/u orgánico sobre el revestimiento. Sobre la capa de revestimiento preparada de este modo se aplica entonces un denominado "imprimador" que sirve de agente de adherencia sobre el cual se aplica a su vez un barniz que contiene una resina epoxi modificada con amina y un agente reticulante adecuado para la reticulación mediante pulverización, inmersión, aplicación con rasqueta, aplicación con cilindros o esparcimiento. Después de la aplicación del barniz, el mismo seca al horno y en caso necesario se pone una lámina desprendible o permanente sobre la película de barniz para proteger la misma frente a un daño durante el transporte y procesamiento posterior o para ajustar propiedades superficiales específicas. La ventaja lograda mediante esta forma de proceder radica a este respecto en que con una preparación correspondiente de la superficie del revestimiento el imprimador no muestra, o solo muestra pocas, atracciones de la superficie y no se presentan problemas de adherencia. Los sustratos revestidos de este modo deben poseer por tanto una calidad de superficie buena y uniforme y destacar por una buena capacidad de conformación, durabilidad, resistencia frente a sustancias químicas, resistencia frente a la corrosión y la intemperie.

20 La necesidad que por norma general existe también en el estado de la técnica se ha explicado anteriormente de un pretratamiento de la superficie del revestimiento tiene, aparte de la complejidad asociada a ello, la particular desventaja de que los agentes de pretratamiento por norma general son poco respetuosos con el medio ambiente. Una posibilidad de aplicar, prescindiendo de un pretratamiento particular, un sistema de barniz directamente sobre la superficie no tratada está descrito en el documento DE 103 00 751 A1. De acuerdo con el procedimiento descrito en ese documento, mediante el uso de una composición de protección frente a la corrosión indicada con más detalle en el documento DE 103 00 751 A1 y conservando determinados espesores de revestimiento, así como ajustando una determinada flexibilidad y poder de adherencia del revestimiento debe ser posible generar una capa de revestimiento de solo 4-8  $\mu\text{m}$  de espesor sobre una chapa galvanizada por inmersión en caliente no pretratada adicionalmente que asegura una elevada resistencia frente a la corrosión. No obstante, las formas de proceder de este tipo a causa de la complejidad de las magnitudes influyentes y parámetros de funcionamiento que se deben tener en cuenta durante su realización han resultado complejas y, en las condiciones rigurosas de funcionamiento existentes en la práctica industrial, muchas veces solo se puede llevar a la práctica con dificultad.

25 En el estado de la técnica conocido por el documento WO 89/09844 A1 se ha examinado la influencia de Pb y Al en parte en presencia de Si sobre un revestimiento por inmersión en baño fundido de Zn-Al o aleación de revestimiento. Los ensayos planteados para esto por norma general se han llevado a cabo sin Mg. Siempre que los ejemplos considerados contenían Mg, el Mg estaba presente en cantidades tan reducidas que no tiene influencia notable alguna sobre la resistencia frente a la corrosión. En el documento WO 89/09844 A1 no se menciona la influencia positiva de Mg sobre el efecto de protección frente a la corrosión.

30 Además, por el documento EP 1 621 645 A1 se conoce un procedimiento para la producción de una cinta de acero con una capa de revestimiento de aleación de cinc aplicada mediante revestimiento por inmersión en baño fundido, en el que la cinta de acero se compone de (en % en peso) 0,3 - 2,3 % de Mg, 0,5 - 2,3 % de Al, opcionalmente menos del 2 % de uno o varios elementos adicionales y como resto Zn e impurezas inevitables. En este estado de la técnica se calientan muestras de chapa en cuatro etapas a una temperatura de precalentamiento máxima de 670 °C para enfriarse después a una temperatura de entrada de cinta de 475 °C con la que las muestras entran en el baño de cinc caliente típicamente a 460 °C.

35 El objetivo de la invención consistía en indicar un procedimiento que posibilitase una producción económica de productos planos de acero altamente resistentes frente a la corrosión y, al mismo tiempo, que se pudiesen procesar bien adicionalmente.

Este objetivo se ha resuelto en un procedimiento para la producción de un producto plano de acero revestido con un sistema de protección frente a la corrosión en el que se aplica sobre un sustrato de acero, tal como una cinta o chapa de acero, un revestimiento basado en cinc mediante revestimiento por inmersión en baño fundido y en el que se aplica sobre el revestimiento basado en cinc un revestimiento orgánico, al comprender un procedimiento de ese tipo las siguientes etapas de trabajo:

- 5
- precalentamiento del sustrato de acero en un horno de precalentamiento a una temperatura de cinta de 720 – 850 °C en una atmósfera de gas protector;
- enfriamiento del sustrato de acero a una temperatura de entrada de cinta;
- 10 - revestimiento por inmersión en baño fundido de sustrato de acero con exclusión de aire en un baño de cinc que, aparte de cinc e impurezas inevitables, contiene (en % en peso) 0,15 - 0,4 % de Al, 0,2 - 3 % de Mg, así como opcionalmente en la suma hasta el 0,8 % en peso de uno o varios elementos del grupo “Pb, Bi, Cd, Ti, B, Si, Cu, Ni, Co, Cr, Mn, Sn, así como tierras raras” y cuya temperatura de baño asciende a 420 - 500 °C, variándose la diferencia “BET-BT” entre la temperatura de entrada de cinta “BET” y la temperatura de baño “BT” en el intervalo de -10 °C a +70 °C de tal manera que sobre el sustrato de acero se forma un revestimiento de protección frente a la corrosión metálico de Zn-Mg-Al-Fe que contiene (en % en peso) 0,25 - 2,5 % de Mg, 0,2 - 3,0 % de Al, ≤ 4,0 % de Fe, así como opcionalmente la suma hasta el 0,8 % de uno o varios elementos del grupo “Pb, Bi, Cd, Ti, B, Si, Cu, Ni, Co, Cr, Mn, Sn, así como tierras raras”, resto cinc e impurezas inevitables y que en una capa intermedia que se extiende entre una capa superficial que limita directamente con la superficie del producto plano de acero y una capa límite que limita con el sustrato de acero y cuyo espesor asciende al menos al 20 % del espesor total del revestimiento de protección frente a la corrosión, presenta un contenido de Al de como máximo el 0,5 % en peso;
- 15
- Ajuste del espesor del revestimiento de protección frente a la corrosión metálico aplicado en el baño fundido sobre el sustrato de acero a valores de 4 - 12 μm
- 20
- de forma correspondiente a un peso de capa de 30 - 85 g/m<sup>2</sup> por cada lado mediante raspado de exceso de material de revestimiento;
- 25
- enfriamiento del sustrato de acero provisto del revestimiento de protección frente a la corrosión metálico y
- aplicación del revestimiento orgánico sobre el revestimiento de protección frente a la corrosión metálico del sustrato de acero.

De acuerdo con la invención se somete un sustrato de acero presente por ejemplo en forma de una chapa o cinta fina de acero a un procedimiento de revestimiento, cuyas etapas de trabajo se desarrollan en relación con la rentabilidad de su implementación a gran escala preferentemente en paso continuo. Las velocidades de paso ajustadas a este respecto en la práctica pueden encontrarse dependiendo de la respectiva productividad y la necesidad de tiempo para la respectiva etapa de mecanizado en el intervalo de 60 - 150 m/min.

35 Durante el procedimiento de acuerdo con la invención en primer lugar se precalienta el sustrato de acero. El precalentamiento se puede llevar a cabo a este respecto, por ejemplo, en un horno de precalentamiento del tipo DFF (“DFF” = Direkt Fired Furnace), horno de inyección directa o RTF (“RTF” = Radiant Tube Furnace), horno de tubos radiantes). Para evitar durante el calentamiento una oxidación de la superficie de sustrato de acero, el correspondiente recocido se lleva a cabo en atmósfera de gas protector que puede presentar, de forma en sí conocida, una proporción de hidrógeno de al menos el 3,5 % en vol. a típicamente el 75 % en vol.

40 Para preparar el sustrato de acero de forma óptica para la siguiente etapa de revestimiento se ajusta la máxima temperatura de cinta alcanzada en función de la variedad de acero a de 720 °C a 850 °C.

Después del calentamiento, el sustrato de acero entra en un baño de cinc con exclusión de aire. Para esto se puede conducir de forma en sí conocida por ejemplo mediante un morro de tobera unido con el espacio interior del horno de recocido y que se sumerge con su abertura en el baño fundido al interior del baño fundido.

45 El baño fundido se compone de una masa fundida que presenta aparte de cinc y las habituales impurezas debidas a la producción de contenidos de magnesio y aluminio. A este respecto, la composición de la masa fundida está seleccionada de tal manera que sobre el sustrato de acero se forma un revestimiento de protección frente a la corrosión metálico que contiene Zn-Mg-Al-Fe. Este presenta a causa de la distribución de los elementos de aleación contenidos en su interior por un lado una adherencia óptima sobre el sustrato de acero y por otro lado una naturaleza de superficie que es adecuada para una aplicación directa de un revestimiento orgánico sin pretratamiento complejo. Al mismo tiempo, el revestimiento posee una excelente idoneidad para la soldadura que hace los productos planos de acero de acuerdo de la invención adecuados, en particular, para la soldadura por puntos.

55 Así, aplicando el procedimiento de acuerdo con la invención se puede configurar la estructura de capas de revestimiento de tal manera que la capa límite superficial que limita directamente con la superficie, cuyo espesor está limitado como máximo al 10 % del espesor total del revestimiento, están presentes los elementos Mg y Al concentrados en primer lugar como óxido. Además, está presente óxido de Zn en la superficie. La magnitud de la concentración de Al en la superficie directa tiene como máximo a aproximadamente el 1 % en peso. La capa de

óxido que se configura así sobre el revestimiento de aleación de cinc pasiva la superficie y permite una unión directa de barniz.

5 Cuanto menor sea la capa límite superficial, mejor es la capacidad de revestimiento e idoneidad para la soldadura del revestimiento de protección frente a la corrosión metálico producido en el procedimiento de inmersión en baño fundido. Por tanto, se ajustan los parámetros de funcionamiento en el revestimiento por inmersión en cinc de acuerdo con la invención, preferentemente de tal manera que el espesor de la capa límite superficial asciende a menos del 5 %, en particular, a menos del 1 % del espesor total del revestimiento metálico.

10 A la capa límite superficial se le une hasta un espesor de al menos el 25 % de la capa total del revestimiento una capa intermedia con contenidos de Al de como máximo el 0,25 % en peso. En una capa límite que limita por un lado con la capa intermedia y por otro lado con el sustrato de acero, por tanto, aumenta el contenido de Al hasta el 4,5 % en el límite con el sustrato de acero. La concentración de Mg en la superficie inmediata del revestimiento es claramente mayor que la concentración de Al. Aquí se alcanzan proporciones de Mg de hasta el 10 %. Después disminuye la proporción de Mg a lo largo de la capa intermedia y asciende en una profundidad de aproximadamente el 25 % del espesor de capa total del revestimiento a del 0,5 al 2 %. A lo largo de la capa límite tiene lugar entonces un aumento también del contenido de Mg en dirección al sustrato de acero. En el límite con el sustrato de acero, el contenido de Mg asciende hasta el 3,5 %. El menor contenido de Al en la capa intermedia garantiza una idoneidad para la soldadura particularmente buena y una configuración uniforme de la superficie, mientras que el Fe aleado en la capa límite sirve para una adherencia particularmente buena del revestimiento sobre el sustrato de acero. Se garantiza el efecto de protección frente a la corrosión asimismo particularmente bueno e incluso en caso de reducidos espesores de revestimiento gracias a los altos contenidos de Mg y Al en la capa límite.

15 Las indicaciones contenidas aquí y en las reivindicaciones en cuanto a la estructura de la capa de revestimiento de corrosión y sus capas individuales se refieren a un perfil de capa establecido con una medición GDOS (glow discharge optical emission spectrometry, espectrometría de emisión óptica de descarga luminiscente). El procedimiento de medición GDOS descrito por ejemplo en VDI-Lexikon Werkstofftechnik, ed. por Hubert Gräfen, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf 1993 se trata de un procedimiento convencional para registrar rápidamente un perfil de concentración de revestimientos.

20 Se ajustan las propiedades enumeradas anteriormente de un revestimiento de protección frente a la corrosión metálico generado de acuerdo con la invención de forma particularmente segura ascendiendo de acuerdo con la invención el contenido de Al del baño fundido al 0,15 - 0,4 % en peso. Se ha mostrado que en caso de contenidos de Al relativamente bajos de este tipo de baño fundido usado para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención mediante un ajuste adecuado de la temperatura de inmersión de cinta y/o de la propia temperatura de baño se puede influir directamente en la generación de la estructura de capas pretendida de acuerdo con la invención.

25 Mediante la conducción del procedimiento de acuerdo con la invención durante el revestimiento por inmersión en baño fundido se consigue que en la capa límite que limita con el sustrato de acero del revestimiento de protección frente a la corrosión metálico se acumulen elevados contenidos de Al y Mg, mientras que en la capa intermedia están presentes contenidos de Al particularmente bajos. A este respecto adquiere particular importancia la diferencia entre la temperatura de la cinta durante la inmersión y la temperatura del baño fundido. Al variarse esta diferencia de acuerdo con la invención en el intervalo de -10 °C - 70 °C se puede ajustar de forma segura y específica la presencia minimizada de acuerdo con la invención de Al en la capa intermedia.

30 Para respaldar adicionalmente la configuración de la estructura de capas que se debe ajustar de acuerdo con la invención del revestimiento de protección frente a la corrosión metálico se puede limitar el contenido de Mg del baño fundido al 0,2 - 2,0 % en peso, en particular, el 0,5 - 1,5 % en peso. Pueden estar presentes elementos del grupo Pb, Bi, Cd, Ti, B, Si, Cu, Ni, Co, Cr, Mn, Sn, así como tierras raras en un revestimiento de protección frente a la corrosión generado de acuerdo con la invención hasta una suma de sus contenidos del 0,8 % en peso en el revestimiento de acuerdo con la invención. A este respecto, se pueden añadir Pb, Bi y Cd para la configuración de una mayor estructura cristalina (flor de cinc), Ti, B, Si para mejorar la capacidad de conformación, Cu, Ni, Co, Cr, Mn para influir en las reacciones de capa límite, Sn para influir en la oxidación de superficie y tierras raras, en particular, lantano y cerio para mejorar el comportamiento de flujo de la masa fundida. Entre las impurezas que pueden estar contenidas en un revestimiento de protección frente a la corrosión de acuerdo con la invención se encuentran también los constituyentes que como consecuencia del revestimiento por inmersión en baño fundido llevan desde el sustrato de acero en cantidades al revestimiento por los que no se ven influidas las propiedades del revestimiento.

35 Después de atravesar la parte de hincado, el procedimiento de acuerdo con la invención se ajusta el espesor de capa del revestimiento a 3 - 12  $\mu\text{m}$ , lo que se corresponde con un peso de capa del revestimiento de protección frente a la corrosión metálico de 20 - 140  $\text{g}/\text{m}^2$  por lado. El excelente efecto de protección frente a la corrosión de revestimientos formados de acuerdo con la invención a este respecto permite limitar el espesor del revestimiento de 4 - 20  $\mu\text{m}$ , lo que se corresponde con un peso de capa de 30 - 85  $\text{g}/\text{m}^2$  por lado. Los sustratos de acero provistos de revestimientos tan delgados se pueden continuar procesando particularmente bien.

El raspado llevado a cabo para ajustar el espesor del revestimiento del exceso de material de revestimiento se

puede llevar a cabo por ejemplo de forma en sí conocida mediante chorros de gas que salen de un sistema de raspado de toberas. Como gas para los chorros de gas se usa a este respecto preferentemente nitrógeno para reprimir sustancialmente una oxidación de la superficie del revestimiento.

5 Después de que se haya conducido la cinta de acero provista ahora del revestimiento de protección frente a la corrosión metálico basado en cinc que contiene Mg y Al fuera el baño de cinc, se enfría de forma específica. La temperatura final alcanzada a este respecto se corresponde típicamente a la temperatura ambiente.

10 A continuación, el sustrato de acero provisto del revestimiento de protección frente a la corrosión metálico se puede someter a una laminación de acabado para obtener una texturización de su superficie adecuada de forma óptima para el posterior revestimiento. Tanto el enfriamiento controlado como la laminación de acabados llevada a cabo dado el caso, se llevan a cabo a este respecto en relación con la rentabilidad y rendimiento preferentemente en una línea y en un paso continuo con el proceso de cincado.

15 Finalmente se reviste orgánicamente el sustrato de acero revestido de acuerdo con la invención. Esto puede tener lugar en una instalación independiente del revestimiento de cinta o asimismo en línea directamente después del enfriamiento o el acabado llevado a cabo en caso necesario adicionalmente. También en ese caso es adecuada una forma de proceder que sigue de forma continua a la etapa de trabajo en cada caso preferente, ya que entonces el revestimiento se puede aplicar con resultados de trabajo particularmente buenos directamente sobre la superficie metálica recién producida. En particular, se evita en el caso un revestimiento orgánico que sigue en línea a la etapa de trabajo respectivamente precedente que se modifique el revestimiento metálico mediante envejecimiento, lubricación o desengrasado.

20 No obstante, básicamente también es concebible llevar a cabo el revestimiento orgánico de forma en sí conocida de forma discontinua a través de una instalación independiente de revestimiento de cinta en rollo. Con este fin, el sustrato de acero provisto del revestimiento después del cincado, el enfriamiento o la laminación en primer lugar se puede lubricar para garantizar una protección temporal frente a la corrosión.

25 Otra variante es un "sellado" del sustrato de acero y del cincado. Para esto se aplica una capa de hasta aproximadamente 2  $\mu\text{m}$  de espesor de poliacrilato o de poliéster como simple protección frente a la corrosión y ayuda adicional del procesamiento que puede estar realizada entre otras de forma que se cure térmicamente o por UV.

30 En concreto, sorprendentemente se ha mostrado, que precisamente la superficie existente directamente sin limpieza ni pretratamiento después de la etapa de cincado, no influida por otras etapas de tratamiento es particularmente adecuada para la aplicación directa del revestimiento orgánico. Siempre que en un punto del procedimiento de acuerdo con la invención se lleve a cabo una limpieza de la superficie del revestimiento, ha resultado apropiada la limpieza suave para que la capa de óxido nativa que se encuentra sobre el revestimiento metálico se vea afectada en la menor medida posible. Por una "limpieza suave" se entiende en este contexto una limpieza en la que la superficie del revestimiento de protección frente a la corrosión metálico se trata con un agente de limpieza poco alcalino (valor de pH 9 - 10, alcalinidad libre hasta 14), o un agente de limpieza muy alcalino (valor de pH 12 - 12,5, alcalinidad libre 5), es sin embargo poco concentrado. Los agentes de limpieza de acuerdo con este fin son, por ejemplo, líquidos a base de soluciones de hidróxido potásico o sódico que contienen fosfato cuya temperatura se encuentra típicamente en el intervalo de 40 - 70 °C.

40 Antes de la aplicación del revestimiento orgánico se puede aplicar mediante pulverización, inmersión o con ayuda de un dispositivo de revestimiento con rodillo un pretratamiento sobre la superficie de cinta que pasiva la superficie metálica y que sirve para una adherencia entre el revestimiento de metal y el barniz. En el caso de este pretratamiento se trata preferentemente de un sistema sin  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ , preferentemente de un sistema completamente exento de Cr que está preparado por ejemplo a base de Ti, Zr, P y/o Si. Ya que las capas de óxido nativas que se ajustan sobre el sustrato de acero provisto del revestimiento garantizan ya una pasivación muy buena de la superficie, sin embargo, en muchos casos de aplicación importantes para la práctica se puede prescindir por completo de un pretratamiento de este tipo y se puede aplicar el barniz directamente sobre el sustrato metálico dado el caso solo desengrasado.

50 El revestimiento orgánico se puede aplicar de forma en sí conocida como al menos una capa (barnices y dado el caso láminas) mediante dispositivos de revestimiento por rodillo, mediante pulverización, inmersión, etc. De este modo es posible configurar una estructura de una o varias capas, en la que se realizan las siguientes capas o sistemas de capas y dado el caso se combinan entre sí:

1. barniz
2. barniz-lámina
3. barniz-lámina-barniz
- 55 4. barniz (con y sin adhesivo)

A continuación, se realiza el endurecimiento de revestimiento mediante aporte de calor o radiación. En relación con la rentabilidad de la conducción del procedimiento es ventajoso a este respecto un endurecimiento mediante radiación, en particular, radiación UV. Así en el caso de un endurecimiento mediante radiación se puede prescindir

de una combustión posterior térmica de disolventes liberados. Además, se puede realizar una instalación para el curado por UV en una longitud de construcción que es claramente más corta que la longitud que se tiene que prever para un horno de aire circulante necesario para el secado térmico.

5 Los productos planos de acero generados de acuerdo con la invención que presentan un revestimiento metálico y uno orgánico presentan con un espesor disminuido de revestimiento una protección claramente mejorada frente a sustratos de acero revestidos de forma convencional de superficies de corte abiertas y propiedades mejoradas de migración en grietas y cantos de corte.

10 Siempre que se requiera un pretratamiento correspondiente, en la forma de proceder de acuerdo con la invención usando agentes de pretratamiento exentos de  $Cr^{VI}$  se consiguen propiedades de protección frente a la corrosión al menos igual de buenas que en el caso de productos que se pretratan de acuerdo con el estado de la técnica con agentes que contienen  $Cr^{VI}$ .

A continuación, se explica con más detalle la invención mediante ejemplos de realización. Se muestran:

15 el diagrama 1 una secuencia de las etapas de trabajo de una primera variante de un procedimiento para la producción de un producto plano de acero revestido con un sistema de protección frente a la corrosión;

el diagrama 2 una secuencia de las etapas de trabajo de una segunda variante de un procedimiento para la producción de un producto plano de acero revestido con un sistema de protección frente a la corrosión;

20 el diagrama 3 una representación ilustrativa de la distribución establecida mediante una medición GDOS de los contenidos de Zn, Mg, Al y Fe a lo largo del espesor de un primer revestimiento de protección frente a la corrosión aplicado sobre un sustrato de acero;

el diagrama 4 una representación ilustrativa de la distribución de los contenidos establecidos mediante una medición GDOS de Zn, Mg, Al y Fe a lo largo del espesor de un segundo revestimiento de protección frente a la corrosión aplicado sobre un sustrato de acero.

25 Las figuras. 1-4 estructuras de capas de productos planos de acero provistos de un revestimiento de protección frente a la corrosión.

En el diagrama 1 y 2 están representadas ilustrativamente a modo de ejemplo dos posibles secuencias en el marco de la invención de las etapas de trabajo individuales del procedimiento de acuerdo con la invención.

30 En la variante representada en el diagrama 1 se desarrollan todas las etapas de trabajo en el paso continuo. A este respecto en primer lugar se precalienta el respectivo sustrato de acero (chapado o cinta de acero) después se cincea mediante inmersión en baño fundido y después de un ajuste del espesor del revestimiento metálico generado sobre sustrato para la configuración de una estructura superficial optimizada se lamina posteriormente con reducidos grados de conformación. A continuación, se aplica un sistema de revestimiento orgánico formado por un imprimador y un barniz sin limpieza y pretratamiento intercalados directamente sobre el revestimiento de protección frente a la corrosión metálico o no se aplica hasta después de una limpieza que sigue a la laminación posterior y dado el caso el pretratamiento sobre el revestimiento de protección frente a la corrosión metálico.

40 En la secuencia de procedimiento representada en el diagrama 2 se desarrollan las etapas de trabajo "precalentamiento" "cincado", "ajuste de espesor" y "laminación" posterior como en el procedimiento representado en el diagrama 1 en el paso continuo. A continuación, el sustrato de acero obtenido después de la laminación posterior, provisto del revestimiento de protección frente a la corrosión, sin embargo, en primer lugar, se almacena temporalmente antes de que se revistan después de una limpieza de su superficie que se va a proveer del revestimiento orgánico en una instalación independiente de revestimiento con el sistema de revestimiento orgánico formado por el imprimador y el barniz. Para proteger durante el tiempo de espera la superficie que se va a revestir orgánicamente del revestimiento de protección frente a la corrosión metálico incluso frente a la corrosión, el revestimiento de protección frente a la corrosión metálico después de la laminación posterior se puede lubricar o "sellar".

45 Para ensayar el procedimiento de acuerdo con la invención se han llevado a cabo los ensayos de funcionamiento B1 – B8 en los que como sustrato de acero se han usado cintas de acero compuestas de un acero de calidad. En la tabla 1 está indica la composición de la cinta de acero.

50

Tabla 1

C	Si	Mn	P	S	Ti	Al	Fe, impurezas
0,07	0,04	0,40	0,012	0,005	0,005	0,04	Resto

Los parámetros de funcionamiento ajustados en los ensayos de funcionamiento, la respectiva composición de baño fundido, así como un análisis de la capa de protección frente a la corrosión obtenida en cada caso sobre sustrato de acero están indicados en la tabla 2.

5 El espesor de la capa límite superficial que recibe oxidación superficial asciende en las muestras examinadas a como máximo 0,2  $\mu\text{m}$  y se encuentra con respecto al perfil de capas establecido en una medición GDOS en cada caso en el intervalo de hasta el 2,7 % de los espesores de capa total. La magnitud de la concentración de Al en la superficie directa se encuentra como máximo en aproximadamente el 1 % en peso. A esto le sigue hasta un espesor de al menos el 25 % de la capa total del revestimiento en capa intermedia con un bajo contenido de Al de como máximo el 0,25 % en peso. En la capa límite aumenta después el contenido de Al hasta el 4,5 % en el límite con el sustrato de acero. La concentración de Mg en la superficie inmediata del revestimiento es claramente mayor que la concentración de Al. Aquí se alcanzan proporciones de Mg de hasta el 20 %. Después disminuye la proporción de Mg a lo largo de la capa intermedia y asciende en una profundidad de aproximadamente el 25 % en el espesor de capa total de revestimiento a del 0,5 al 2 %. A lo largo de capa límite tiene lugar entonces un aumento también del contenido de Mg en dirección del sustrato de acero. En el límite con el sustrato de acero, el contenido de Mg asciende hasta el 3,5 %.

En los diagramas 3 y 4 está representada ilustrativamente una distribución correspondiente a lo largo del espesor de (superficie D = 0  $\mu\text{m}$ ) a modo de ejemplo, que reproduce el resultado de una medición GDOS de dos estructuras de capas típicas de revestimientos de protección frente a la corrosión metálicos generadas de acuerdo con la invención sobre el sustrato de acero.

20 En los diagramas 3 y 4 se puede ver que en la superficie del respectivo revestimiento se ha formado una capa límite superficial, cuyo contenido de Al como consecuencia de oxidación es alto. El espesor de esta capa límite superficial sin embargo se encuentra con un máximo del 0,2  $\mu\text{m}$  y por tanto durante la soldadura por puntos o con láser se perfora ligeramente sin que se produzca una alteración de la calidad del resultado de la soldadura.

25 A la capa límite superficial le sigue la capa intermedia de aproximadamente 2,5  $\mu\text{m}$  de espesor, cuyo contenido de Al se encuentra en cada caso por debajo del 0,2 %. El espesor de la capa intermedia por tanto se encuentra en alrededor del 36 % del espesor de capa total del respectivo revestimiento de protección frente a la corrosión de 7  $\mu\text{m}$ .

La capa intermedia se transforma en una capa límite aplicado el sustrato de acero en la que los contenidos de Al, Mg y Fe están claramente aumentados con respecto a los contenidos correspondientes de la capa intermedia.

30 La figura 1 muestra no a escala un recorte de un producto plano de acero producido y creado de acuerdo con la invención en un corte transversal. Según esto, el lado A situado durante el empleo en el exterior, particularmente muy expuesto al ataque corrosivo de un sustrato de acero S presente como chapa de acero en primer lugar está aplicado en un revestimiento de protección frente a la corrosión K metálico de aproximadamente 7,5  $\mu\text{m}$  de espesor que se compone esencialmente de Zn, Al, Mg y Fe.

35 Sobre las superficies del revestimiento de protección frente a la corrosión K está aplicada directamente, es decir, sin pretratamiento adicional, una capa de imprimador P. El espesor de la capa de la capa de imprimador P se encuentra en productos de imprimador habituales en 5  $\mu\text{m}$ . Si se usan los denominados "imprimadores de capa gruesa", el espesor de la capa de imprimador P puede ascender hasta 20  $\mu\text{m}$ .

40 Sobre la capa de imprimador P se ha aplicado una capa de barniz L, cuyo grosor asciende aproximadamente a 20  $\mu\text{m}$ . Para la preparación de la aplicación del barniz y el acortamiento del tiempo total de secado, la capa de imprimador P se puede pretratar previamente mediante rayos UV.

45 Finalmente, sobre la capa de barniz L está aplicada todavía una capa de barniz protector D que tiene un espesor hasta 17  $\mu\text{m}$ . La capa de imprimador P, la capa de barniz L y el barniz protector D forman conjuntamente un revestimiento orgánico que junto con el revestimiento de protección frente a la corrosión K metálico a pesar de prescindir de un pretratamiento de la superficie del revestimiento de protección frente a la corrosión K protege particularmente bien frente a la corrosión al sustrato de acero S.

50 En el lado I situado durante el empleo en la práctica en el interior, afectado con menos intensidad por la corrosión del sustrato de acero S está aplicado asimismo en primer lugar un revestimiento de protección frente a la corrosión Ki metálico de aproximadamente 7,5  $\mu\text{m}$  de espesor que se compone esencialmente de Zn, Al, Mg y Fe. Sobre la superficie del revestimiento de protección frente a la corrosión Ki está aplicada directamente una capa de barniz Li, cuyo espesor asciende a 5 - 10  $\mu\text{m}$ .

Los productos planos de acero del tipo representado en la figura 1 son particularmente adecuados para el empleo en el campo de la construcción de vehículos.

55 La figura 2 no a escala muestra un recorte de un segundo producto plano de acero generado y creado de acuerdo con la invención, asimismo particularmente adecuado para el empleo en el campo de la construcción de vehículos

en el corte transversal. Según esto, en el lado situado durante el empleo en el exterior, expuesto con particular intensidad al ataque corrosivo del sustrato de acero S presente como chapa de acero está aplicado en primer lugar un revestimiento de protección frente a la corrosión K metálico de aproximadamente 5  $\mu\text{m}$  de espesor que se compone esencialmente de Zn, Al, Mg y Fe.

- 5 En este caso, la superficie de revestimiento de protección frente a la corrosión K se ha sometido en primer lugar a un pretratamiento en el que ha quedado sobre el revestimiento de protección frente a la corrosión K una delgada capa de pretratamiento V. Sobre la capa de pretratamiento V está aplicada una capa de imprimador P1 de aproximadamente 8  $\mu\text{m}$  de espesor.

10 La capa de imprimador P1 lleva una capa de adhesivo E de aproximadamente 5  $\mu\text{m}$  de espesor, sobre la que está adherida una lámina compuesta F aplicada sobre la capa de adhesivo E de aproximadamente 52  $\mu\text{m}$  de espesor sobre la capa e imprimador P1. En el lado exterior de la lámina compuesta F está aplicada otra capa de imprimador P2 que a su vez lleva una capa de barniz protector D de aproximadamente 20  $\mu\text{m}$  de espesor. La capa de barniz protector D deforma la terminación exterior del sistema del revestimiento orgánico formado por la capa de imprimador P1, la capa de adhesivo E, la lámina compuesta F, la capa de imprimador P2 y la capa de barniz protector D.

15 En el lado situado en el interior durante el empleo en la práctica, afectado con menor intensidad por la corrosión del sustrato de acero S está aplicado asimismo en primer lugar un revestimiento de protección frente a la corrosión Ki metálico de aproximadamente 5  $\mu\text{m}$  de espesor que se compone esencialmente de Zn, Al, Mg y Fe. La superficie del revestimiento frente a la corrosión Ki se ha pretratado en este caso en primer lugar configurando una delgada capa de pretratamiento Vi. Después se ha aplicado sobre la capa de pretratamiento V una capa de barniz Li que típicamente tiene 5  $\mu\text{m}$  de espesor.

20 La figura 3 muestra un recorte no a escala de un tercer producto plano de acero producido y generado de acuerdo con la invención particularmente adecuado para aplicaciones exteriores de construcción generales en un corte transversal. Según esto, en el lado situado en el exterior durante el empleo, expuesto con particular intensidad al ataque corrosivo del sustrato de acero S presente como chapa de acero está aplicado en primer lugar un revestimiento de protección frente a la corrosión K metálico de aproximadamente 10  $\mu\text{m}$  de espesor que se compone esencialmente de Zn, Al, Mg y Fe. También en este caso la superficie del revestimiento de protección frente a la corrosión se sometió en primer lugar a un pretratamiento en el que ha quedado sobre el revestimiento de protección frente a la corrosión K una delgada capa de pretratamiento V.

- 25 Sobre la capa de pretratamiento V se ha aplicado una capa de imprimador P de aproximadamente 5  $\mu\text{m}$  de espesor que lleva a su vez una capa de barniz protector de aproximadamente 20  $\mu\text{m}$  de espesor.

La propia capa de barniz protector D lleva en su lado exterior una lámina protectora U desprendible que protege al producto plano de acero durante su transporte y su almacenamiento.

- 30 Pero la lámina de protección U puede ser realizada también como lámina de adhesión permanente para mejorar las propiedades superficiales.

35 En el lado situado en el interior durante el empleo práctico, afectado con menor intensidad por la corrosión del sustrato de acero S está aplicado asimismo en primer lugar un revestimiento de protección frente a la corrosión Ki metálico de aproximadamente 10  $\mu\text{m}$  de espesor que se compone esencialmente de Zn, Al, Mg y Fe. También en ese caso, la superficie de revestimiento de protección frente a la corrosión Ki se ha preparado en primer lugar configurando una delgada capa de pretratamiento V. Después se ha aplicado sobre la capa de pretratamiento V una capa de barniz Li que tiene típicamente 7 - 15  $\mu\text{m}$  de espesor.

40 La figura 4 no a escala muestra un recorte de un cuarto producto plano de acero producido y generado de acuerdo con la invención adecuado, en particular, para la construcción de apartados domésticos en el corte transversal. Según esto, sobre el lado situado en el exterior durante el empleo, expuesto con particular intensidad al ataque corrosivo de un sustrato de acero S presente como chapa de acero se ha aplicado en primer lugar un revestimiento de protección frente a la corrosión K metálico de aproximadamente 4 - 5  $\mu\text{m}$  de espesor que se compone esencialmente de Zn, Al, Mg y Fe.

- 45 Sobre la superficie del revestimiento de protección frente a la corrosión K se ha aplicado directamente, es decir, sin pretratamiento adicional, una capa de imprimador P de aproximadamente 8  $\mu\text{m}$  de espesor. En este caso se ha usado como imprimador un denominado "imprimador de estructura" que configura una superficie estructurada que presenta elevaciones y depresiones.

Sobre la capa de imprimador P se ha aplicado entonces una capa de barniz L cuyo espesor asciende a aproximadamente a 20  $\mu\text{m}$ .

- 50 Dado el caso se puede aplicar sobre la capa de barniz, por ejemplo, una capa de protección de adhesión permanente que se emplea entre otras cosas para mejorar las propiedades superficiales.



En el lado situado en el interior durante el empleo en la práctica, afectado con menor intensidad por la corrosión del sustrato de acero S se ha aplicado asimismo en primer lugar un revestimiento de protección frente a la corrosión Ki metálico de aproximadamente 4 - 5  $\mu\text{m}$  que se compone esencialmente de Zn, Al, Mg y Fe. Sobre la superficie del revestimiento de protección frente a la corrosión Ki se ha aplicado directamente una capa de barniz Li cuyo espesor asciende a 7 - 10  $\mu\text{m}$ .

5

Tabla 2

Ensayo	Temperatura de entrada de cinta BET	Temperatura de baño BT	Diferencia BET- BT	Espesor de revestimiento	Peso de capa	Al		Fe	
						Al	Fe	Al	Fe
		[°C]		[µm]	[g/m <sup>2</sup> ]	[% en peso]	[% en peso]	[g/m <sup>2</sup> ]	[g/m <sup>2</sup> ]
B1	516	466	50	4,9	34,7	1,61	1,46	0,81	0,56
B2	536	478	58	7,8	55,1	1,00	0,88	0,82	0,55
B3	500	472	28	11,4	80,6	0,65	0,51	0,82	0,52
B4	522	472	50	10,2	72,1	0,94	0,82	0,81	0,68
B5	493	467	26	5,7	40,2	0,66	0,47	0,81	0,27
B6	457	456	1	11,2	79,2	0,43	0,20	0,81	0,34
B7	483	464	19	4,8	34,4	0,97	0,92	0,83	0,33
B8	509	466	43	9,2	65,5	0,72	0,61	0,81	0,47

\*) Resto Zn e impurezas inevitables

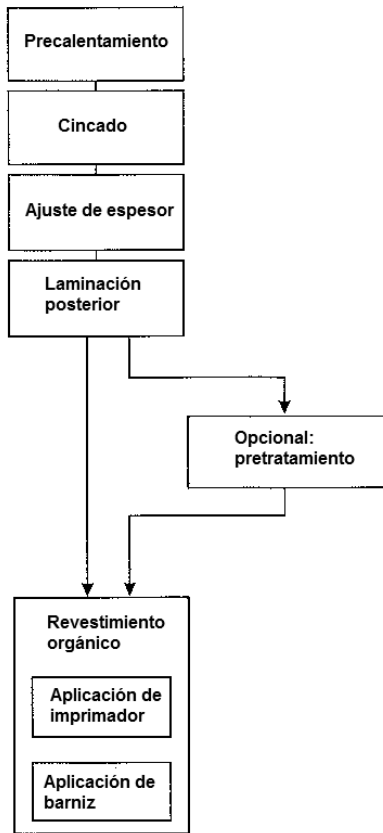
## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de un producto plano de acero revestido con un sistema de protección frente a la corrosión, en el que sobre un sustrato de acero, tal como una cinta o chapa de acero
- 5 - se aplica un revestimiento basado en cinc mediante revestimiento por inmersión en baño fundido y en el que sobre el revestimiento basado en cinc se aplica un revestimiento orgánico, que comprende las siguientes etapas de trabajo:
- 10 - precalentamiento del sustrato de acero en un horno de precalentamiento a una temperatura de cinta de 720 – 850 °C bajo una atmósfera de gas protector;
- 10 - enfriamiento del sustrato de acero a una temperatura de entrada de cinta;
- 10 - revestimiento por inmersión en baño fundido del sustrato de acero con exclusión de aire en un baño de cinc que, aparte de cinc e impurezas inevitables, contiene (en % en peso) del 0,15 - 0,4 % de Al, del 0,2 - 3 % de Mg así como opcionalmente en suma hasta el 0,8 % en peso de uno o varios elementos del grupo “Pb, Bi, Cd, Ti, B, Si, Cu, Ni, Co, Cr, Mn, Sn así como tierras raras” y cuya temperatura de baño asciende a 420 – 500 °C,
- 15 - variando la diferencia “BET-BT” entre la temperatura de entrada de cinta “BET” y la temperatura de baño “BT” en el intervalo de -10 °C a +70 °C de tal manera que sobre el sustrato de acero se forma un revestimiento metálico de protección frente a la corrosión que contiene Zn-Mg-Al-Fe, que contiene (en % en peso) del 0,25 - 2,5 % de Mg, del 0,2 - 3,0 % de Al,  $\leq 4,0$  % de Fe, así como opcionalmente en suma hasta el 0,8 % de uno o varios elementos del grupo “Pb, Bi, Cd, Ti, B, Si, Cu, Ni, Co, Cr, Mn, Sn así como tierras raras”, resto cinc e impurezas inevitables y que en una capa intermedia que se extiende entre una capa superficial que limita directamente con la superficie del producto plano de acero y una capa límite que limita con el sustrato de acero y cuyo espesor asciende al menos al 20 % del espesor total del revestimiento de protección frente a la corrosión, presenta un contenido de Al de como máximo el 0,5 % en peso;
- 20 - ajuste del espesor del revestimiento metálico de protección frente a la corrosión, aplicado en el baño fundido sobre el sustrato de acero, a valores de 4 - 12  $\mu\text{m}$
- 25 - de forma correspondiente a un peso de capa de 30 - 85  $\text{g}/\text{m}^2$
- 25 - por cada lado mediante raspado del exceso de material de revestimiento,
- 30 - enfriamiento del sustrato de acero provisto del revestimiento de protección frente a la corrosión metálico y
- 30 - aplicación del revestimiento orgánico sobre el revestimiento de protección frente a la corrosión metálico del sustrato de acero.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** las etapas de trabajo se desarrollan en un paso continuo.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado porque** la velocidad con la que el sustrato de acero pasa por las etapas de trabajo se encuentra en el intervalo de 60 - 150 m/min.
- 35 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el contenido de Mg del baño de cinc asciende a del 0,2 - 2,0 % en peso.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el contenido de Mg del baño de cinc asciende a del 0,5 - 1,5 % en peso.
- 40 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el raspado del exceso de material de revestimiento para el ajuste del espesor del revestimiento de Zn-Mg-Al-Fe se realiza mediante chorros de gas.
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado porque** como gas para los chorros de gas se usa nitrógeno.
- 45 8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el sustrato de acero provisto del revestimiento de Zn-Mg-Al-Fe se somete a una laminación de acabado.
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el revestimiento orgánico se aplica directamente sobre la superficie no limpiada ni pretratada previamente del revestimiento de Zn-Mg-Al-Fe aplicado sobre el sustrato de acero.
- 50 10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** la superficie del revestimiento de Zn-Mg-Al-Fe aplicado sobre el sustrato de acero se limpia antes de la aplicación del revestimiento orgánico.
11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8 o 10, **caracterizado porque** antes de la aplicación del revestimiento orgánico se lleva a cabo un pretratamiento químico de la superficie del revestimiento de

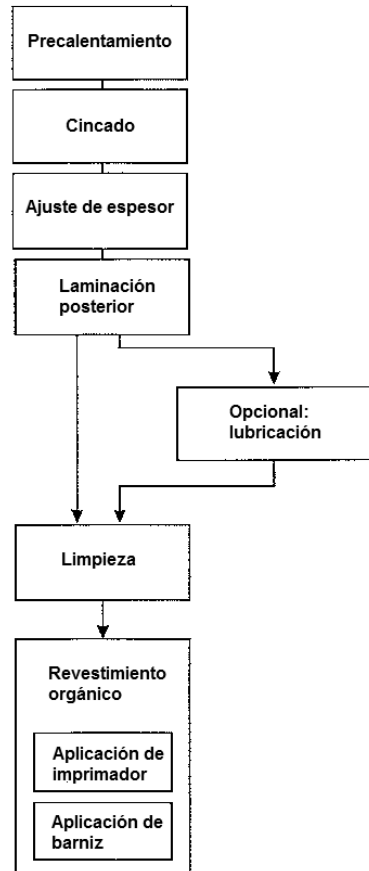
Zn-Mg-Al-Fe aplicado sobre el sustrato de acero con un agente de pretratamiento exento de Cr<sup>VI</sup>.

12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizado porque** el agente de pretratamiento está exento de Cr.

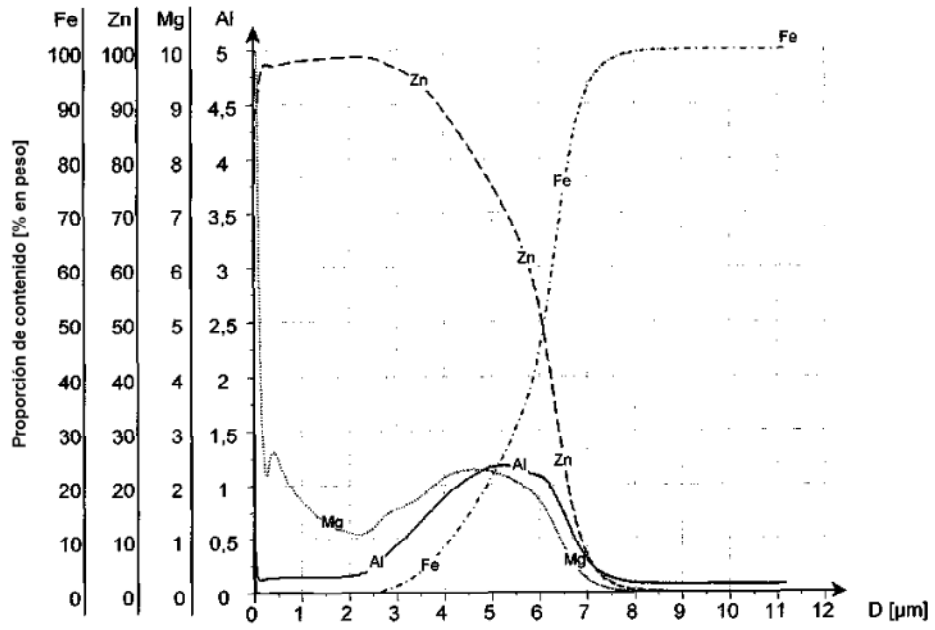
5 13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el revestimiento orgánico se endurece mediante rayos UV.



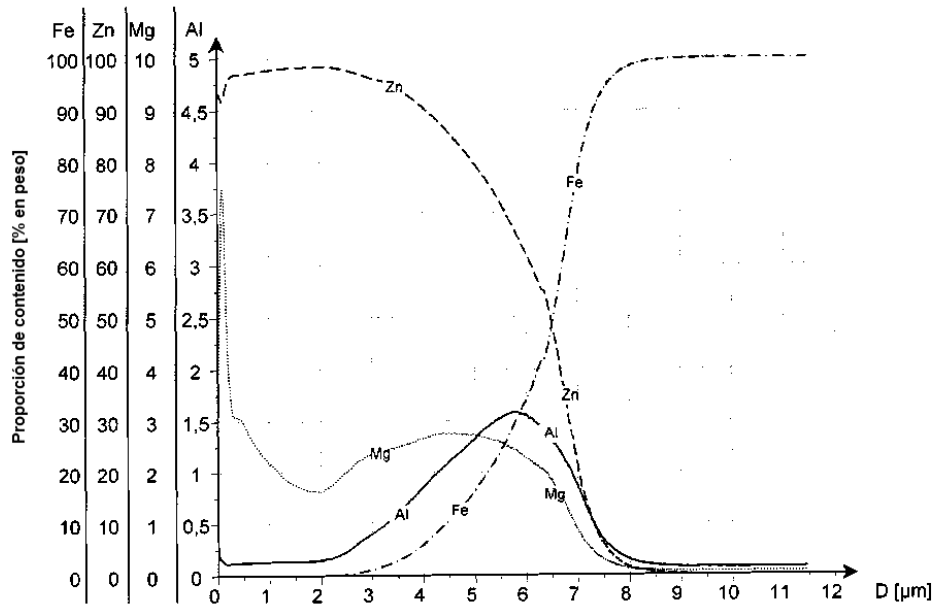
Diag. 1



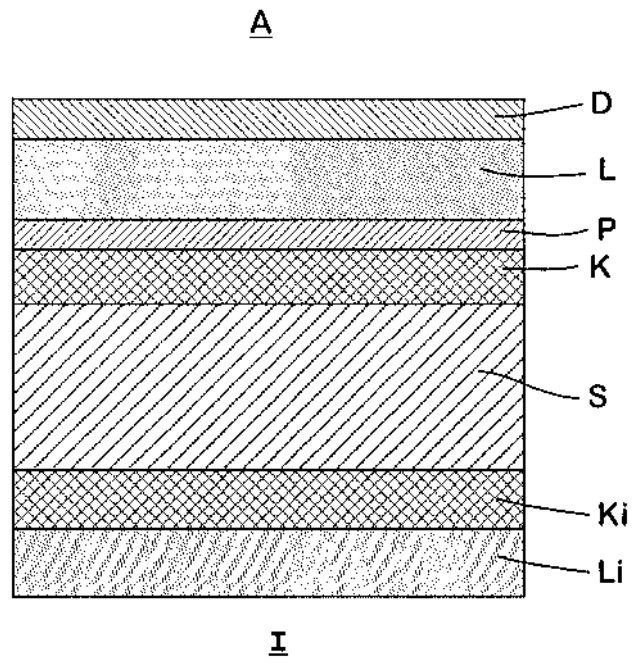
Diag. 2



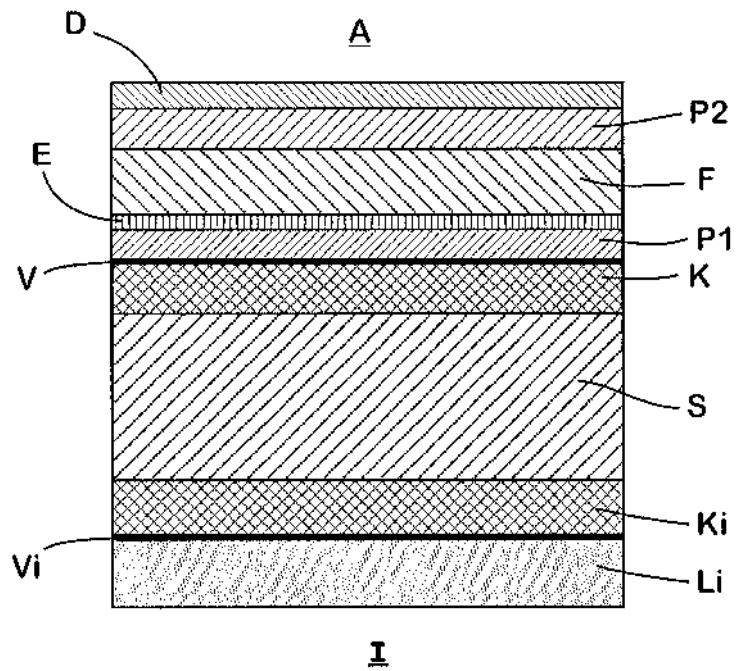
Diag. 3



Diag. 4



**Fig. 1**



**Fig. 2**



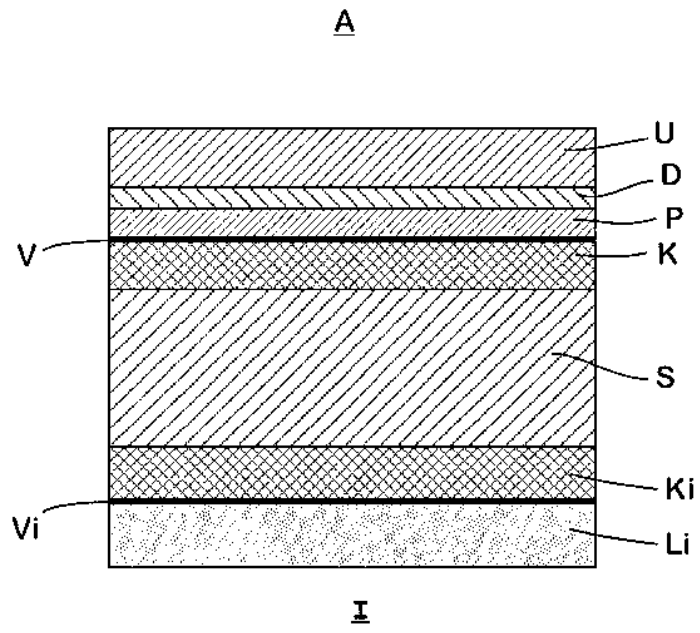


Fig. 3

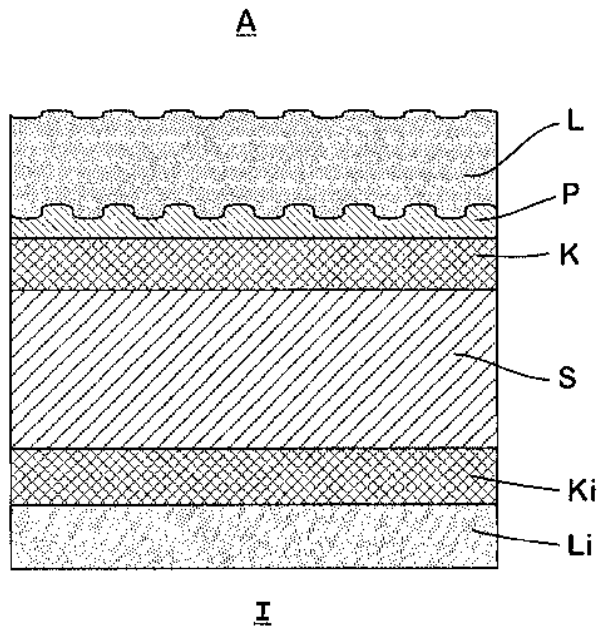


Fig. 4