

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 701 756**

51 Int. Cl.:

C23C 2/06 (2006.01)

C23C 2/02 (2006.01)

C23C 2/12 (2006.01)

C23C 2/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.08.2011 PCT/EP2011/064222**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.03.2012 WO12028465**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.08.2011 E 11745783 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.10.2018 EP 2611946**

54 Título: **Procedimiento para el revestimiento por inmersión en baño fundido de un producto plano de acero**

30 Prioridad:

31.08.2010 DE 102010037254

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

25.02.2019

73 Titular/es:

**THYSSENKRUPP STEEL EUROPE AG (100.0%)
Kaiser-Wilhelm-Strasse 100
47166 Duisburg, DE**

72 Inventor/es:

**BLUMENAU, MARC;
HEILER, HANS-JOACHIM;
JINDRA, FRED;
SCHÖNENBERG, RUDOLF y
KRAUTSCHICK, HANS-JOACHIM**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 701 756 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 por inmersión en baño fundido de un producto plano de acero

5 La invención se refiere a un procedimiento para el revestimiento por inmersión en baño fundido de un producto plano de acero producido a partir de un acero que no se oxida que contiene más del 5 % en peso y hasta el 30 % en peso de Cr con un revestimiento de protección metálico que protege frente a la corrosión. Cuando en el presente documento se habla de "productos planos de acero", con ello se quiere decir cintas o chapas de acero. Los aceros de los que se habla en el presente documento con un claro contenido de cromo que se encuentra por encima del 5 % en peso y normalmente hasta el 30 % en peso se caracterizan por una resistencia química particularmente buena y una elevada resistencia a la corrosión. Esta propiedad de producto se basa en la formación de una capa estable de óxido de cromo que pasiviza la superficie de acero incluso a temperaturas elevadas de forma eficaz frente a influencias externas. Por lo tanto, las calidades de acero con una proporción de Cr > 10,5 % en peso se denominan también aceros resistentes a oxidación, calor y ácido (RHS) o brevemente aceros inoxidable. Otros elementos de aleación tales como níquel o molibdeno pueden respaldar esta pasivación.

A pesar de estas excelentes propiedades específicas del material frente a influencias ambientales, el empleo de aceros aleados con cromo para componentes o piezas constructivas particularmente solicitadas puede hacer que la aplicación de un revestimiento de protección adicional técnicamente sea necesaria y/o económicamente razonable. A este respecto resulta problemática la pasividad química de la capa cubriente de óxido de cromo. Por esta capa se obstaculiza la reacción tanto de humectación como de adherencia con el revestimiento con un revestimiento metálico. Por lo tanto, el revestimiento de acero con al menos el 5,0 % en peso de Cr representa un desafío particular.

Por el documento AT 392089 B se sabe que los aceros inoxidable se pueden galvanizar electrolíticamente en uno y ambos lados en un proceso de banda continua. Sin embargo, este procedimiento comparativamente es más costoso y por tanto no se ha generalizado en la práctica.

Como alternativa más económica al revestimiento electrolítico se plantea el refinado por inmersión en baño fundido continuo de cintas de acero. En este procedimiento, una cinta de acero, después de que se haya recocido con recristalización en un horno de paso continuo, se sumerge brevemente en un baño fundido metálico que normalmente se basa en cinc, aluminio o sus aleaciones.

El refinado por inmersión en baño fundido de aceros aleados requiere un particular cuidado, ya que en estos aceros durante la fase de recocido pueden oxidar constituyentes de la aleación afines al oxígeno selectivamente en la superficie del acero. Si la oxidación selectiva se realiza externamente, es decir, con oxígeno de la atmósfera ambiental, se tiene que contar con alteraciones de la humectación y defectos de adherencia.

Para aceros multifásicos de alta/máxima resistencia, que presentan una proporción de aleación de Cr comparativamente reducida, que asciende normalmente al 0,3-2,0 % en peso, se ha generalizado un procedimiento descrito en el documento EP 2 010 690 B1 en el que el respectivo producto de acero plano se calienta en una primera etapa de trabajo en una atmósfera reductora con un contenido de H₂ de al menos el 2 % en volumen al 8 % en volumen a una temperatura de > 750 °C a 850 °C, en el que a continuación la superficie compuesta sobre todo por hierro puro se transforma por un tratamiento térmico que dura de 1 a 10 s del producto plano de acero a una temperatura de > 750 °C a 850 °C en una cámara de reacción integrada en el horno de paso continuo con una atmósfera oxidante con un contenido de O₂ del 0,01 % en volumen al 1 % en volumen en una capa de óxido de hierro y en el que finalmente el producto plano de acero se recuece en una atmósfera reductora con un contenido de H₂ de 2 % en volumen al 8 % en volumen por calentamiento hasta como máximo 900 °C durante un periodo de tiempo que es más largo en la duración del tratamiento térmico que se ha llevado a cabo para la formación de la capa de óxido de hierro, de modo que la capa de óxido de hierro que se ha formado previamente se reduce al menos en su superficie en hierro puro. El producto plano de acero así pretratado se puede revestir entonces por inmersión en baño fundido en el estado calentado en un baño fundido que contiene en total al menos el 85 % en peso de cinc y/o aluminio con el revestimiento metálico.

Por el documento EP 2 184 376 A1 se conoce además un producto plano de acero refinado por inmersión en baño fundido con aluminio para instalaciones de gas de escape. Sin embargo, de este documento no se desprende la forma en la que se puede llevar a cabo en la práctica el revestimiento por inmersión en baño fundido. No obstante, se indicaría la posibilidad de un revestimiento previo con hierro, lo que facilitaría claramente el aluminizado a la llama, sin embargo, es más caro.

Para el refinado por inmersión en baño fundido de aceros con más del 5 % en peso de Cr, en particular más del 10 % en peso de Cr, se conocen fundamentalmente dos tipos de procedimientos que en cada caso parten de que la cinta de acero que va a revestirse puede preparar por un tratamiento de recocido de tal manera que se consigue un resultado óptimo de revestimiento. El primer tipo de procedimiento prevé un recocido en una atmósfera muy reductora.

Una variante de este tipo de procedimiento está descrita en cada caso en los documentos US 4.675.214 (EP 0 246 418 B1), US 5.066.549 y US 4.883.723. A este respecto, esta variante parte de que el producto plano de acero que se

va a revestir se calienta en una atmósfera no oxidante y a continuación se mantienen a más de 677 °C en una atmósfera muy reductora que presenta más del 95 % en volumen de H₂/N₂ para aceros con el 6,0-14,5 % en peso de Cr. Entonces, el revestimiento se realiza en un baño fundido de aluminio o aluminio/silicio.

5 Por el documento US 5.023.113 se conoce otra variante del primer tipo de procedimiento. Esta variante parte de productos planos de acero con un contenido de Cr de > 10 % en peso. Estos productos planos de acero se calientan a 650 °C en oxígeno libre y a continuación se mantienen a 845-955 °C en una atmósfera que contiene > 95 % en volumen de H₂/N₂. De forma complementaria, en el morro de la tobera a través del cual se conduce la respectiva cinta de acero del horno al baño fundido debe existir una atmósfera de > 97 % en volumen de H₂/N₂ con un punto de rocío de < -29 °C.

15 Una tercera variante del primer tipo de procedimiento se conoce por el documento US 5.591.531. De acuerdo con esta variante se someten cintas de acero con hasta el 30 % en peso de Cr a un recocido de campana en el que se genera una capa superficial rica en hierro. Entonces el recocido en sí se debe producir de acuerdo con una de las dos variantes que se han explicado anteriormente del primer tipo de procedimiento.

20 El procedimiento conocido por el documento EP 0 467 749 B1 (DE 691 04 789 T2) evita estas condiciones de recocido por un precalentamiento a temperaturas de menos de 500 °C en una atmósfera no oxidante que a pesar de esto puede contener < 3 % en volumen de O₂. A continuación se produce un calentamiento adicional a una temperatura de mantenimiento de menos de 950 °C en una atmósfera de N₂ o de H₂/N₂ no reactiva, no oxidante, con un punto de rocío que se encuentra por debajo de -40 °C. Para revestimiento por inmersión en baño fundido se usa asimismo una masa fundida de Al o AlSi.

25 El segundo tipo de procedimiento conocido se basa en la aplicación de la técnica de oxidación/reducción ("preoxidación").

30 Una primera variante de este segundo tipo de procedimiento está descrita en el documento JP 3111546 A. De acuerdo con este procedimiento conocido se oxida una cinta de acero aleada con el 10,0-25,0 % en peso de Cr en un precalentador calentado directamente a temperaturas de 400-600 °C. A continuación, la capa de FeO generada a este respecto se produce durante una fase de mantenimiento a 700-950 °C en una atmósfera reductora. La cinta de acero tratada de este modo se somete entonces aún aluminizado a la llama.

35 De acuerdo con el documento JP 5311380 A de acuerdo con una segunda variante del segundo tipo de procedimiento de forma similar se somete a aluminizado a la llama una cinta de acero que contiene el 10,0-25,0 % en peso. A este respecto, la preoxidación se realiza asimismo durante un calentamiento directo hasta una temperatura entre 550-750 °C mediante regulación del valor de λ a 0,9-1,5. Entonces, la reducción de la capa de FeO se realiza en una atmósfera reductora a una temperatura de mantenimiento que asciende aproximadamente a 800 °C o que alcanza como máximo 1050 °C.

40 El primer tipo de procedimiento se puede realizar en la vida cotidiana de la industria en una instalación de revestimiento por inmersión en baño fundido que está concebida para aceros aleados de forma convencional solo con una gran complejidad. Las altas temperaturas de recocido necesarias así como el alto consumo de H₂ causan costes claramente elevados de funcionamiento. Asimismo, la práctica a gran escala muestra que un punto de rocío < -40 °C en la zona de mantenimiento del horno de paso continuo no se puede observar con seguridad en el proceso.

45 Las variantes pertenecientes al segundo tipo de procedimiento ciertamente se pueden realizar de forma claramente más sencilla en el marco del revestimiento por inmersión en baño fundido a gran escala. No obstante, también aquí la práctica en la industria muestra que no se pueden evitar con seguridad del proceso alteraciones de la humectación en productos planos de acero de aceros con altos contenidos de Cr. En particular, las bajas temperaturas de preoxidación predefinidas en el documento JP 3111546 A resultan particularmente críticas en las condiciones de funcionamiento existentes en la práctica.

50 Otra desventaja común de los tipos de procedimientos que se han explicado anteriormente consiste en que estos procedimientos se refieren en cada caso solo al aluminizado a la llama.

55 Aparte del estado de la técnica que se ha explicado anteriormente, en el documento EP 1 829 983 A1 se describe en general un procedimiento para el revestimiento por inmersión en baño fundido de productos planos de acero en calidades de acero que contienen constituyentes de la aleación que se oxidan más fácilmente que el hierro. En este caso se basa en particular en aceros que contienen Si. No obstante, este estado de la técnica no detalla los problemas que se producen durante el revestimiento por inmersión en baño fundido de productos planos de acero que se componen de un acero que no se oxida con más del 5 % en peso de Cr.

60 Tampoco en el documento WO 2006/061151 A1 se hace referencia alguna a los problemas particulares que se presentan en el caso del revestimiento por inmersión en baño fundido de un producto plano de acero que no se oxida con altos contenidos de Cr. Así, con los procedimientos que se describen en este documento se pueden revestir ciertamente productos planos de acero con contenidos de Cr > 0,3 % en peso. Sin embargo, esta observación no va

asociada con la indicación de que en el caso de los respectivos aceros se trata de aceros de mayor resistencia. En estos aceros, como es sabido, el contenido de Cr contribuye a la templabilidad. Sin embargo, esto no tiene nada que ver con aceros que no se oxidan que presentan contenidos de Cr de más del 5 % en peso.

5 También en el documento WO 2007/124781 A1 únicamente se menciona que el procedimiento descrito en ese documento es adecuado para aceros de mayor resistencia con contenidos de Cr de más del 0,3 % en peso sin detallar a este respecto las exigencias particulares que se producen durante el revestimiento por inmersión en baño fundido de productos planos de acero que no se oxidan que contienen > 5 % en peso de Cr.

10 Ante este trasfondo, el objetivo de la invención consistía en indicar un procedimiento que permitiese de forma económica y respetuosa con el medio ambiente dotar a productos planos de acero previstos para casos de aplicación especialmente expuestos a corrosión, que contienen más del 5,0 % en peso y hasta el 30 % en peso de cromo, de un revestimiento por inmersión en baño fundido.

15 De acuerdo con la invención se ha conseguido este objetivo mediante el procedimiento indicado en la reivindicación 1.

Están indicadas configuraciones ventajosas de la invención en las reivindicaciones dependientes y se explican al igual que el concepto general de la invención a continuación en particular.

20 De acuerdo con la invención, un producto plano de acero facilitado, aleado con un alto contenido de Cr, en un proceso llevado a cabo en una secuencia de etapas de trabajo sucesivas de forma continua en primer lugar se trata térmicamente en un horno de paso continuo y directamente a continuación se refina en la superficie en línea. En función del fin de uso pretendido se puede aplicar a este respecto de acuerdo con la invención un revestimiento por inmersión en baño fundido de cinc, cinc/aluminio, cinc/magnesio, aluminio o aluminio/silicio.

25 El procedimiento de acuerdo con la invención para el revestimiento de baño fundido de un producto plano de acero, que está producido a partir de un acero que no se oxida que contiene más del 5 % en peso y hasta el 30 % en peso de Cr con un revestimiento de protección metálico que protege frente a la corrosión, comprende para este fin las etapas de trabajo indicadas en la reivindicación 1.

30 Por tanto, de acuerdo con la invención se consiguen una humectación particularmente buena y una buena adherencia del revestimiento por inmersión en baño fundido también con altos grados de conformación por una regulación específica de temperatura y atmósfera en el horno de paso continuo con seguridad de proceso al llevarse a cabo un calentamiento de dos pasos como combinación de un calentamiento rápido (primer paso de calentamiento-etapa de trabajo a)) y un calentamiento adicional convencional (segundo paso de calentamiento-etapa de trabajo b)) hasta la temperatura de mantenimiento. Esta vía de procedimiento permite una preoxidación particularmente homogénea y, por tanto, particularmente eficaz durante el segundo paso de calentamiento que se puede controlar bien. Por ello se genera sobre el producto plano de acero que se va a revestir una capa de FeO que cubre de forma uniforme que contrarresta la oxidación de Cr como barrera de difusión.

35 Se producen resultados de trabajo óptimos cuando la temperatura del producto plano de acero al final de la fase de calentamiento (etapa de trabajo a)) se encuentra en el intervalo de 200-500 °C.

40 La fase de calentamiento (etapa de trabajo a)) preferentemente debería durar solo 1-5 s.

45 En la práctica se puede realizar el calentamiento rápido de acuerdo con la invención (etapa de trabajo a)) con ayuda de un denominado "equipo de calentamiento booster (de refuerzo)", tal como está descrito en el documento DE 10 2006 005 063 A. Con este equipo de refuerzo conocido se hace funcionar el quemador con un combustible, en particular un gas de combustión, y un gas que contiene oxígeno. El producto plano de acero que se va a calentar se pone en contacto directo con la llama generada por el quemador, ajustándose dentro de la llama la razón de λ dependiendo de la temperatura de partida y/o de la temperatura objetivo. A este respecto, para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención se ajusta la temperatura, la atmósfera y el valor λ de las llamas del refuerzo de tal manera que con respecto a los equilibrios de metal/óxido de metal de los elementos de aleación existen condiciones termodinámicas no reactivas o reductoras. A este respecto se debe evitar de forma obligada una oxidación de la superficie de acero durante la etapa de trabajo a).

50 La atmósfera de calentamiento durante la etapa de trabajo a) contiene aparte de N₂ e impurezas técnicamente inevitables opcionalmente el 1-50 % en volumen de H₂.

55 Tanto la atmósfera de calentamiento como la atmósfera de preoxidación pueden contener por ejemplo H₂O, CO o CO₂ como impurezas inevitables debido a la producción.

60 Mientras que la atmósfera de calentamiento mantenida en la etapa de trabajo a) debe estar exenta de oxígeno, es decir, en la misma está presente O₂ en todo caso en cantidades ineficaces técnicamente inevitables, la atmósfera de preoxidación aparte de N₂ e impurezas técnicamente inevitables presenta el 0,1-3,0 % en volumen de O₂ con un punto

de rocío de -20 °C a +25 °C para conseguir el resultado deseado de oxidación.

La preoxidación (etapa de trabajo b) durante normalmente 1-15 segundos. Se puede llevar a cabo por ejemplo en un horno calentado directamente del tipo DFF ("DFF" = Direct Fired Furnace). En un horno DFF se puede generar en los quemadores de gas empleados el potencial de oxidación mediante ajuste de la razón de λ en la atmósfera que circunda a la cinta. El calentamiento en el horno DFF tiene la ventaja adicional de que se retiran las impurezas orgánicas presentes sobre la superficie del producto plano de acero mediante combustión. Como alternativa también es concebible usar un horno de tipo RTF (RTF = Radiant Tube Furnace) en el que se usan en exclusiva tubos de chorro y la preoxidación del hierro se realiza a través de un ajuste de la presión parcial de oxígeno de la atmósfera de preoxidación.

De forma óptima, el producto plano de acero a este respecto para evitar una capa externa de óxido de cromo sobre la superficie de acero se oxida en un intervalo de temperatura de oxidación de 550-800 °C, de forma ideal a una temperatura de oxidación de 600-700 °C, durante una duración que asciende normalmente a 1-15 s. Para esto, la sección del horno a lo largo de la cual existe el intervalo respectivo de la temperatura de oxidación, la atmósfera de recocido de N_2/H_2 predefinida se puede exponer adicionalmente al 0,1-3,0 % en volumen de O_2 , mientras que en la zona de horno situada delante y detrás se mantiene en cada caso una atmósfera en esencia exenta de oxígeno. Esta atmósfera oxidante se puede ajustar en forma dirigida en una instalación de DFF al ajustarse en la respectiva sección de horno un valor $\lambda > 1$. En una instalación de RTF por el contrario se puede configurar una zona de horno cerrada con respecto a la zona atravesada previa y posteriormente en la que existe la atmósfera que contiene oxígeno. Como alternativa se puede realizar la preoxidación también a través de un equipo de refuerzo intercalado adicional.

Durante la preoxidación llevada a cabo de acuerdo con la invención se genera sobre la superficie de acero una capa de óxido de hierro con un espesor que asciende a menos de 300 nm, idealmente se encuentra en el intervalo de 20-200 nm. El espesor de esta capa configurada óptimamente de forma cubriente debería estar configurado a lo largo de la superficie en cada caso considerada del producto plano de acero en la medida de lo posible de forma homogénea para causar una barrera de difusión eficaz con respecto a la oxidación de Cr selectiva externa. El punto de rocío de la atmósfera que se mantiene en la sección de oxidación del punto de horno para eso se puede encontrar entre -20 +25 °C.

Se obtienen tiempos de proceso óptimos con una conducción al mismo tiempo sencilla de procedimiento cuando se llevan a cabo las etapas de trabajo realizadas sucesivamente en el procedimiento de acuerdo con la invención en una línea de tratamiento térmico en la que están combinados un equipo de refuerzo, un horno DFF y/o un horno de RTF entre sí y en el que a la parte de horno le sigue una zona de mantenimiento o enfriamiento que pasa a una zona de morro que lleva al respectivo baño de inmersión en baño fundido.

Durante la etapa de trabajo b) se sigue calentando el producto plano de acero partiendo de la temperatura de calentamiento alcanzada después de la etapa a), que asciende a 100-600 °C, a la temperatura de mantenimiento pretendida de 750-950 °C. En el caso de que el producto plano de acero procesado se haya sometido antes de la etapa de trabajo a) ya para un ablandamiento a un recocido de recristalización, a este respecto se puede limitar la temperatura de mantenimiento a 750-850 °C. Si por el contrario el producto plano de acero entra en el estado con dureza de laminación en la etapa de trabajo a), resulta apropiado ajustar la temperatura de mantenimiento 800-850 °C para causar durante el mantenimiento una recristalización.

Al alcanzar una temperatura de mantenimiento, el producto plano de acero calentado en dos pasos de acuerdo con la invención y a este respecto preoxidado se mantiene durante un tiempo suficiente a la respectiva temperatura de mantenimiento (etapa de trabajo c)). Además de la recristalización conseguida en caso necesario de la estructura, durante la fase del mantenimiento (etapa de trabajo c)) se reduce la capa de FeO generada previamente en una atmósfera de mantenimiento ajustada correspondientemente de nuevo hasta dar hierro metálico.

La nueva formación de óxidos de Cr externos se puede evitar de forma eficaz forzando la oxidación de Cr interna. Eso se puede conseguir al mantenerse el punto de rocío de la atmósfera de mantenimiento a -30 a +25 °C, en particular a más de -25 °C. Un punto de rocío de este tipo asegura de este modo una alta relación de H_2O/H_2 de modo que está disponible una cantidad suficiente de sustancia de oxígeno. Por consiguiente, se obtienen los resultados óptimos del mantenimiento a la temperatura de mantenimiento cuando la atmósfera de un mantenimiento durante el mantenimiento aparte de N_2 e impurezas técnicamente inevitables contiene el 1,0-50,0 % en volumen de H_2 y presenta un punto de rocío de -30 °C a +25 °C. Al ascender el punto de rocío de la atmósfera de mantenimiento al menos a -30 °C, en particular al encontrarse en el intervalo de -25 a 0 °C, se inhibe, tal como se ha mencionado, adicionalmente la oxidación de Cr que se produce desde el exterior. La duración de la fase de mantenimiento ascenderá en la práctica normalmente a 10-120 s, habiendo resultado óptima en las instalaciones disponibles actualmente la duración de mantenimiento de 30-60 s.

Después del mantenimiento (etapa de trabajo c)) y el tratamiento de sobre-envejecimiento llevado a cabo opcionalmente (etapa de trabajo d)) se enfría el producto plano de acero a la respectiva temperatura de baño fundido y se conduce a través de una construcción de morro en sí conocida al respectivo baño fundido (etapa de trabajo e)). A este respecto ha resultado particularmente ventajoso para el resultado de la humectación que la atmósfera de morro posea un punto de rocío de -80 a -25 °C, en particular -40 °C.

ES 2 701 756 T3

Un punto de rocío tan bajo en la práctica se puede realizar por una limitación adicional de N₂ o H₂ directamente a la zona de morro.

5 El baño fundido cargado en un reactor adecuado de baño fundido de tipo en sí conocido a continuación es atravesado por el producto plano de acero preparado de la forma de acuerdo con la invención en un paso continuo, habiendo dado buen resultado en la práctica una duración de inmersión de 0,5-10 s, en particular 1-3 s. En el reactor de baño fundido, el baño fundido humecta la superficie del acero y se produce una reacción química entre el hierro metálico de la cinta de acero y el baño fundido hasta dar una capa límite intermetálica que garantiza la buena adherencia del revestimiento. A este respecto, las temperaturas de inmersión de cinta y de baño fundido se obtienen dependiendo de la composición del baño fundido. En la Tabla 1 están indicados para revestimientos a base de Zn (por ejemplo, revestimientos de Zn, ZnAl, ZnMg o ZnMgAl) y Al (por ejemplo, revestimientos de AlZn, AlSi) intervalos típicos para la temperatura con la que se sumerge el producto plano de acero en el respectivo baño fundido así como en el intervalo adecuado de la temperatura del respectivo baño fundido.

Tabla 1

Baño fundido	Temperatura de inmersión de cinta	Temperatura de baño fundido
Base de Zn	430-650 °C	420-600 °C
Base de Al	650-800 °C	650-780 °C

20 En el caso de que el revestimiento por inmersión en baño fundido se lleva a cabo como aluminizado a la llama y se lleve a cabo sobre envejecimiento de producto plano de acero, se puede ajustar la temperatura de sobre-envejecimiento a 650-780 °C para conseguir una adherencia optimizada adicionalmente del revestimiento.

25 Después de abandonar el baño fundido se ajusta el espesor del revestimiento en caso necesario mediante toberas de rascado y se enfría el producto plano de acero aleado con Cr revestido por inmersión en baño fundido obtenido. Al enfriamiento pueden seguir en cada caso opcionalmente una conformación posterior (cilindros acabadores), una pasivación, una aplicación de aceite así como un bobinado del producto plano de acero hasta dar una bobina.

30 Dependiendo del revestimiento respectivamente aplicado, el producto plano de acero revestido de acuerdo con la invención es adecuado para una conformación en frío o en caliente llevada a cabo en uno, dos, o más pasos hasta dar una pieza constructiva. A este respecto se desprenden ventajas con respecto a productos planos de acero convencionales y productos planos de acero aleados con Cr no refinados por inmersión en baño fundido en particular con respecto a la resistencia a la corrosión claramente mejorada de piezas constructivas que se emplean en un entorno con un alto potencial de corrosión. Esto resulta ventajoso en especial cuando existen temperaturas elevadas en el respectivo lugar de empleo.

35 También se produce una especial diversidad de la aplicabilidad de productos planos de acero revestidos de acuerdo con la invención al poderse usar de forma eficaz revestimientos orgánicos o adhesivos que están optimizados para superficies galvanizadas ahora también para piezas constructivas compuestas por aceros aleados con Cr que no se oxidan. Esto amplía el espectro de uso de productos de acero aleados con Cr, por ejemplo para aplicaciones estructurales en la construcción de carrocerías de automóviles o en la construcción de aparatos e instalaciones químicas. El acero que no se oxida a partir del cual se ha producido el producto plano de acero procesado de acuerdo con la invención contiene aparte de hierro e impurezas inevitables (en % en peso): Cr: el 5,0-30,0 %, Mn: menos del 6,0 %, Mo: menos del 5,0 %, Ni hasta el 30,0 %, Si: menos del 2,0 %, Cu: menos del 2,0 %, Ti: menos del 1,0 %, Nb: menos del 1,0 %, V: menos del 0,5 %, N: menos del 0,2 %, Al: menos del 0,2 %, C: menos del 0,1 %. Mediante la aleación de hasta 30,0 % en peso de Ni se puede generar a este respecto una estructura doble austenítica o ferrítica-austenítica que aumenta adicionalmente la capacidad de conformación del producto plano de acero. Asimismo por ello se aumenta adicionalmente la resistencia a la corrosión y se mejora la conformabilidad del producto plano de acero. Son particularmente adecuados para el procedimiento de acuerdo con la invención chapas o cintas de acero que están producidos a partir de un acero basado en la instrucción de aleación que se ha indicado anteriormente que presenta (en % en peso) Cr: 10,0-13,0 %, Ni: menos del 3,0 %, Mn: menos del 1,0 %, Ti: menos del 1,0 %, C: menos del 0,03 %.

55 Si se han de galvanizar a la llama productos planos de acero preparados de acuerdo con la invención, para ello son adecuados baños fundidos que aparte de cinc e impurezas inevitables que comprenden dado el caso trazas de Si y Pb presentan (en % en peso) el 0,1-60,0 % de Al y hasta el 0,5 % de Fe. Asimismo se puede aplicar un baño de galvanizado que según el estado de la técnica que está en cada caso documentado en el documento EP 1 857 566 A1, EP 2 055 799 A1 y EP 1 693 477 A1, cuyos contenidos se incluyen en ese sentido en el contenido de la presente invención. Según esto, el baño fundido aparte de cinc e impurezas inevitables puede contener (en % en peso) 0,1-8,0 % de Al, 0,2-8,0 % de Mg, < 2,0 % de Si, < 0,1 % de Pb, < 0,2 % de Ti, < 1 % de Ni, < 1 % de Cu, < 0,3 % de Co, < 0,5 % de Mn, < 0,1 % de Cr, < 0,5 % de Sr, < 3,0 % de Fe, < 0,1 % de B, < 0,1 % de Bi con la condición de que para la relación formada a partir del contenido de Al % de Al y el contenido de Mg % de Mg de la masa fundida % de Al/ % de Mg se aplica: % de Al/ % de Mg < 1. Independientemente de la composición del baño fundido se obtiene resultados óptimos de revestimiento con el galvanizado a la llama cuando la temperatura del baño fundido asciende a 420-600 °C.

ES 2 701 756 T3

Si se deben aluminizar a la llama productos planos de acero preparados de acuerdo con la invención, para esto son adecuados baños fundidos que presentan aparte de aluminio e impurezas inevitables que comprenden dado el caso trazas de Zn (en peso) hasta el 15 % de Si y hasta el 5 % de Fe.

5 A este respecto se producen resultados óptimos del revestimiento cuando la temperatura del baño fundido asciende a 660-680 °C. La duración de inmersión durante el aluminizado a la llama asciende normalmente a 0,5-10 s, en particular 1-3 s. A continuación se explica con más detalle la invención mediante un ejemplo de realización.

10 La Figura muestra esquemáticamente una instalación de refinado por inmersión en baño fundido 1 destinado al revestimiento de acuerdo con la invención de una cinta de acero S.

15 La instalación de refinado por inmersión en baño fundido 1 comprende una zona de refuerzo 2, en la que se calienta la cinta de acero S rápidamente de temperatura ambiente a una temperatura de 100-600 °C. En el equipo de refuerzo apantallado con respecto al entorno por una carcasa se calienta la cinta de acero en una atmósfera exenta de oxígeno, que aparte de nitrógeno contiene opcionalmente hasta el 5 % en volumen de H₂ y cuyo punto de rocío se mantiene en -20 °C a +25 °C, en el intervalo de 1-30 s rápidamente a una temperatura de cinta que asciende a 100-950 °C (etapa de trabajo a)).

20 Después de la zona de refuerzo 2, la cinta de acero S entra sin interrupciones y sin ponerse en contacto con la atmósfera ambiental U en una zona de preoxidación 3. Allí se calienta la cinta de acero a una temperatura de cinta que asciende hasta 950 °C en una atmósfera que está formada por nitrógeno así como hasta 50 % en volumen de H₂ y el 0,1-3 % en volumen de O₂ y cuyo punto de rocío se mantiene en -15 °C a +25 °C. Como equipo de calentamiento se emplean también en este caso equipos de combustión de DFF, estando ajustado en este caso su valor $\lambda > 1$ para oxidar de forma dirigida la superficie de la cinta de acero S.

25 A continuación, la cinta de acero S atraviesa una zona de mantenimiento 4 asimismo apantallada con respecto al entorno en la que la cinta de acero S se mantiene a la temperatura de cinta conseguida previamente, situada en el intervalo de 750-950 °C. La atmósfera en la zona de mantenimiento 4 está compuesta aparte de por nitrógeno e impurezas inevitables del 1-50 % en volumen de H₂ para conseguir aparte de la recristalización una reducción de la cinta de acero S. El punto de rocío de la atmósfera de zona de mantenimiento se mantiene a este respecto entre -30 °C y +25 °C.

30 A la zona de mantenimiento 4 está conectada una zona de enfriamiento 5 en la que se enfría la cinta de acero S en la atmósfera de zona de mantenimiento no modificada a la respectiva temperatura de entrada con la que llega al baño fundido 5.

35 La introducción de la cinta de acero S en el baño fundido 6 se realiza a través de un morro 7 que atraviesa la cinta de acero S procedente sin introducciones de la zona de enfriamiento 5 y todavía apantallada con respecto al entorno U. En el morro 7 se mantiene una atmósfera de morro que está compuesto por nitrógeno o por hidrógeno o una mezcla de estos dos gases. A este respecto se mantiene el punto de rocío de la atmósfera de morro en -80 °C a -25 °C.

40 En la Tabla 2 está indicada la composición de un acero usado para la producción de la cinta de acero S (indicaciones en % en peso, resto hierro e impurezas inevitables).

45

Tabla 2

Cr	C	Si	Mn	Mo	Ni	Ti	Nb	Cu	Al
11,52	0,015	0,55	0,39	0,01	0,12	0,212	0,01	0,03	0,02

50 Se han conducido seis muestras de la cinta de acero S para seis ensayos V1 – V6 a través de la instalación de refinado por inmersión en baño fundido 1. El estado inicial de la muestra respectivamente procesada, los parámetros de procedimiento ajustados a este respecto

Tb a) = Temperatura de cinta al final de la zona de refuerzo 2,
Tb b) = Temperatura de cinta al final de la zona de preoxidación 3,
55 Atm b) = Composición de la atmósfera en la zona de preoxidación 3,
TB c) = Temperatura de cinta máx. en la zona de mantenimiento 4,
Atm c) = Composición de la atmósfera en la zona de mantenimiento 4,
TP c) = Punto de rocío de la atmósfera en la zona de mantenimiento 4,
TB e) = Temperatura de cinta en la zona de morro 7,
60 Atm e) = Composición de la atmósfera en la zona de morro 7,
TP e) = Punto de rocío de la atmósfera en la zona de morro 7

y la composición del baño fundido usado en cada caso están numerados en la Tabla 3.

En la Tabla 4 están resumidas las valoraciones de los resultados de revestimiento para los seis ensayos V1 – V6. Se muestra que las muestras revestidas de acuerdo con la invención poseen resultados de revestimiento óptimos aparejados con un comportamiento en sí mismo óptimo del revestimiento con la conformación de la respectiva muestra hasta dar una pieza constructiva, mientras que las muestras no procesadas de acuerdo con la invención no consiguen esta combinación de propiedades.

5

Tabla 3

Ensayo	Estado inicial	TB a) [°C]	TB b) [°C]	Atm b) [% en vol.]	TB c) [°C]	Atm c) [% en vol.]	TP c) [°C]	TB e) [°C]	Atm e) [% en vol.]	TP e) [°C]	Composición de baño fundido [% en peso]
V1	No recocido	170	656	0,85 % O ₂ resto N ₂	818	5 % H ₂ resto N ₂	-21	480	N ₂	-51	0,9 % Al 0,9 % Mg resto Zn
V2	Recocido	200	711	0,62 % O ₂ resto N ₂	810	7 % H ₂ resto N ₂	-24	715	N ₂	-50	10 % Si resto Al
V3	Recocido	200	657	1,16 % O ₂ resto N ₂	750	5 % H ₂ resto N ₂	-10	678	N ₂	-57	10 % Si resto Al
V4	Recocido	200	685	1,18 % O ₂ resto N ₂	765	5 % H ₂ resto N ₂	-10	709	N ₂	-57	10 % Si resto Al
V5	No recocido *)		660	N ₂	900	10 % H ₂ resto N ₂	-29	680	N ₂	-50	10 % Si resto Al
V6	Recocido *)		730	0,10 % O ₂ resto N ₂	804	5 % H ₂ resto N ₂	-24	462	N ₂	-53	0,9 % Al 0,9 % Mg resto Zn

*) Etapa de trabajo a) (calentamiento rápido en la zona de refuerzo 2) se omite

Tabla 4

Ensayo	Revestimiento		Valores teóricos mecánicos	De acuerdo con la invención
V1	Bueno	Bueno	Cumplidos	SÍ
V2	Bueno	Bueno	Cumplidos	SÍ
V3	Bueno	Bueno	Cumplidos	SÍ
V4	Bueno	Bueno	Cumplidos	SÍ
V5	Alterado	Alterado	No cumplidos	NO
V6	Alterado	Alterado	No cumplidos	NO

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el revestimiento por inmersión en baño fundido de un producto plano de acero que está fabricado a partir de acero que no se oxida, que contiene (en % en peso) Cr: 5,0 - 30,0 %, Mn: < 6,0 %, Mo: < 5,0 %, Ni: < 30,0 %, Si: < 2,0 %, Cu: < 2,0 %, Ti: < 1,0 %, Nb: < 1,0 %, V: < 0,5 %, N: < 0,2 %, Al: < 0,2 %, C: < 0,1 %, el resto hierro e impurezas inevitables, con un revestimiento de protección metálico que protege frente a la corrosión, que comprende las siguientes etapas de trabajo realizadas en una secuencia sucesiva continua:
- 5 a) calentamiento que se produce en el intervalo de 1-30 s del producto plano de acero a una temperatura de calentamiento que asciende a 100-600 °C en una atmósfera de calentamiento exenta de oxígeno a excepción de impurezas debidas al proceso, que descarta una oxidación de la superficie del producto plano de acero, conteniendo la atmosfera de calentamiento aparte de N₂ e impurezas técnicamente inevitables opcionalmente el 1-50 % en volumen de H₂;
- 10 b) continuación del calentamiento del producto plano de acero hasta una temperatura de mantenimiento que asciende a 750-950 °C, llevándose a cabo el calentamiento
- 15 - hasta una ventana de temperatura de preoxidación de 550-800 °C en una atmósfera de calentamiento inerte o reductora,
- 20 - dentro de la ventana de temperatura de preoxidación, el calentamiento durante 1 a 15 s en una atmósfera de preoxidación oxidante para causar una preoxidación de la superficie del producto plano de acero, presentando la atmósfera de preoxidación aparte de N₂ e impurezas técnicamente inevitables el 0,1-3,0 % en volumen de O₂ así como opcionalmente el 1-50 % en volumen de H₂ y presentando un punto de rocío de -20 °C a +25 °C, y
- 25 - después de abandonar la ventana de temperatura de preoxidación de nuevo en una atmósfera inerte o reductora
- hasta que se haya alcanzado la temperatura de mantenimiento;
- 30 c) mantenimiento del producto plano de acero preoxidado a la temperatura de mantenimiento durante 10-120 s en una atmósfera de mantenimiento reductora;
- d) opcionalmente: sobre-envejecimiento del producto plano de acero durante 1-30 s en una atmósfera de sobre-envejecimiento de acción inerte o de acción reductora a una temperatura de sobre-envejecimiento que asciende a 430-780 °C; conteniendo la atmósfera de mantenimiento durante el mantenimiento o la atmósfera de sobre-envejecimiento durante el sobre-envejecimiento, realizado de forma opcional, en cada caso aparte de N₂ e impurezas técnicamente inevitables el 1,0-50,0 % en volumen de H₂ y presentando un punto de rocío de -30 °C a +25 °C;
- 35 e) paso del producto plano de acero a través de una zona de morro y después a través de un baño fundido en el que se reviste por inmersión en baño fundido el producto plano de acero con el revestimiento metálico, manteniéndose el producto plano de acero hasta la entrada en el baño fundido en la zona de morro en una atmósfera de morro inerte o reductora que presenta un punto de rocío de -80 °C a -25 °C y que contiene, aparte de N₂ e impurezas técnicamente inevitables, opcionalmente el 1 -50 % en volumen de H₂ o se compone aparte de impurezas técnicamente inevitables por completo de H₂, y la temperatura del producto plano de acero durante el paso a través de la zona de morro asciende a 430 °C-780 °C.
- 40
- 45 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la etapa de trabajo a) se realiza en el intervalo de 1-5 s.
3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la temperatura de calentamiento en la etapa de trabajo a) asciende a 200-500 °C.
- 50 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el producto plano de acero antes de la etapa de trabajo a) se somete a un recocido de recristalización y la temperatura de mantenimiento asciende a 750-850 °C.
- 55 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** el producto plano de acero entra en el estado de dureza de laminación en la etapa de trabajo a) y la temperatura de mantenimiento asciende a 800-850 °C.
- 60 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el revestimiento por inmersión en baño fundido se lleva a cabo como galvanizado a la llama y la temperatura de sobre-envejecimiento ajustada durante el sobre-envejecimiento llevado a cabo opcionalmente asciende a 430-650 °C.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** el revestimiento por inmersión en baño fundido se lleva a cabo como aluminizado a la llama y la temperatura de sobre-envejecimiento ajustada durante el sobre-envejecimiento llevado a cabo opcionalmente asciende a 650-780 °C.
- 65

ES 2 701 756 T3

8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el revestimiento por inmersión en baño fundido del producto plano de acero se lleva a cabo como galvanizado a la llama y la temperatura del baño fundido asciende a 420-600 °C.
- 5 9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** el revestimiento por inmersión en baño fundido del producto plano de acero se lleva a cabo como aluminizado a la llama y la temperatura del baño fundido asciende a 650-780 °C.
- 10 10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el acero contiene (en % en peso) Cr: 10,0-13,0 %, Ni: < 3,0 %, Mn < 1,0 %, Ti: < 1,0 %, C: < 0,03 %.

