

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 710 700**

51 Int. Cl.:

C09D 5/08

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.06.2015 PCT/EP2015/064820**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.01.2016 WO16008714**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.06.2015 E 15735889 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.11.2018 EP 3169734**

54 Título: **Producto de acero con un revestimiento de protección frente a la corrosión de una aleación de aluminio así como procedimiento para su fabricación**

30 Prioridad:

16.07.2014 DE 102014109943

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

26.04.2019

73 Titular/es:

**THYSSENKRUPP STEEL EUROPE AG (50.0%)
Kaiser-Wilhelm-Strasse 100
47166 Duisburg, DE y
THYSSENKRUPP AG (50.0%)**

72 Inventor/es:

**BLUMENAU, MARC;
MOLL, OLIVER;
PETERS, MICHAEL y
WUTTKE, THIEMO**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 710 700 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

Producto de acero con un revestimiento de protección frente a la corrosión de una aleación de aluminio así como procedimiento para su fabricación

5 La invención se refiere a un producto de acero, en particular producto plano de acero, con un revestimiento de protección frente a la corrosión metálico de una aleación de aluminio así como a un procedimiento para la fabricación de un producto de acero de este tipo.

10 Por un producto plano de acero se entiende en el presente contexto productos de acero cuya anchura y longitud ascienden en cada caso a un múltiplo de su espesor. Un producto plano de acero es por ejemplo una banda de acero o un llantón.

15 La estabilidad frente a la corrosión de aluminio se ve influida esencialmente por la capa de cubierta de Al_2O_3 que se forma sobre el aluminio y su estabilidad. Una corrosión del aluminio tiene lugar solo en medios fuertemente ácidos o soluciones alcalinas. El intervalo de uso de aleaciones de aluminio se limita por tanto habitualmente al intervalo de pH de 5 - 8. Existen excepciones en este sentido en relación a los ácidos concentrados que contienen oxígeno tal como ácido nítrico, ácido acético y ácido fosfórico. Además, el aluminio tiene una estabilidad de buena a muy buena en soluciones de NH_3 .

20 Los revestimientos de aluminio para productos de acero se usan principalmente en forma de aleaciones de AlSi como protección frente a la oxidación en el caso de aplicaciones a alta temperatura. Por ejemplo, el objetivo del revestimiento con AlSi es impedir una oxidación de chapas de acero en el proceso del conformación en caliente. Mediante la conformación en caliente (endurecimiento en prensa) se vuelve quebradizo el revestimiento y ya no ofrece entonces ninguna protección frente a la corrosión satisfactoria.

30 El documento US 2006/0099332 A1 divulga una superficie metálica que está revestida con una o varias capas de protección frente a la corrosión A, B y C. La capa de protección frente a la corrosión A contiene al menos o bien A1) un compuesto químico para el tratamiento previo o A2) un compuesto orgánico o A3) un compuesto de silicio, que contiene al menos un silano, un silanol, un siloxano o un polisiloxano. La capa de protección frente a la corrosión B contiene al menos un compuesto de silicio que se aplica como solución o dispersión y al menos un silano, un silanol, un siloxano o un polisiloxano o una mezcla de esto. La capa de protección frente a la corrosión C contiene al menos un compuesto orgánico.

35 El documento GB 2 452 552 A divulga una capa de protección frente a la corrosión microbiana, que puede aplicarse sobre superficies metálicas, conteniendo la suspensión que va a aplicarse un microorganismo.

40 El documento WO 2007/117270 A2 divulga un procedimiento para la mejora de la resistencia a la corrosión de metales. A este respecto se aplica polvo de magnesio, que contiene al menos el 50 % en peso de magnesio, y un aglutinante sobre la superficie.

45 El documento WO 2006/050915 A2 divulga una composición acuosa para el revestimiento de superficies metálicas. La solución contiene al menos un compuesto orgánico, al menos un compuesto que contiene titanio, hafnio, zirconio, aluminio o/y boro, al menos un tipo de cationes de los metales del 1^{er}-3^{er} y 5^o-8^o grupo secundario así como del 2^o grupo principal.

50 El documento US 2008/0138615 A1 divulga una composición acuosa para el revestimiento de superficies metálicas, por ejemplo, para el tratamiento previo de un lacado. La solución contiene además al menos un compuesto de silicio que es un silano, un silanol, un siloxano o un polisiloxano, al menos un compuesto orgánico, al menos una sustancia que influye en el valor de pH, al menos dos componentes de compuestos de titanio, hafnio, zirconio, aluminio y/o boro y al menos un catión de los metales del 1^{er}-3^{er} y 5^o-8^o grupo secundario así como del 2^o grupo principal.

55 Sin embargo, los revestimientos de aleaciones de AlSi, también cuando no se conforman en caliente, ofrecen solo una protección frente a la corrosión mediocre.

Partiendo de esto la invención se basaba en el objetivo de facilitar un producto de acero, en particular producto plano de acero del tipo mencionado anteriormente, que dispusiera de una alta estabilidad frente a medios, en particular una alta estabilidad frente a ácidos y frente a la corrosión.

60 Este objetivo se logra mediante un producto de acero con las características indicadas en la reivindicación 1 así como mediante un procedimiento con las características indicadas en la reivindicación 9. Ciertas configuraciones preferentes y ventajosas del producto de acero de acuerdo con la invención o bien del procedimiento de acuerdo con la invención están indicadas en las reivindicaciones dependientes que se refieren a la reivindicación 1 o 9.

ES 2 710 700 T3

El producto de acero de acuerdo con la invención, en particular producto plano de acero, está dotado de un revestimiento de protección frente a la corrosión metálica de una aleación de aluminio, en el que la aleación de aluminio además de Al e impurezas inevitables está constituida por los siguientes elementos:

5		Mn	0,2 - 2 % en peso
	y/o	Mg	0,2 - 7 % en peso
		Fe	0,5 - 5 % en peso como elemento obligatorio
		Ti	0,05 - 0,4 % en peso
10	y/o	Zr	0,05 - 0,4 % en peso

y opcionalmente uno o varios de los siguientes elementos

		Si	0,1 - 15 % en peso
		Ni	0,05 - 2 % en peso
15		Sb	0,05 - 0,4 % en peso
		Cr	0,05 - 0,4 % en peso
		Co	como máximo el 0,4 % en peso
		Cu	como máximo el 0,1 % en peso
20		Zn	como máximo el 0,1 % en peso

así como opcionalmente otros elementos acompañantes, cuyo contenido individual asciende como máximo al 0,05 % en peso y cuya suma asciende como máximo al 0,15 % en peso.

El procedimiento de acuerdo con la invención está caracterizado de manera correspondiente a esto por las siguientes etapas:

- facilitar un producto de acero, en particular producto plano de acero en estado laminado en caliente o en frío,
- activar la superficie del producto de acero, de modo que se eliminen óxidos pasivos de la superficie del producto de acero y
- revestir el producto de acero activado en superficie mediante inmersión en un baño de revestimiento fundido, que contiene una aleación de aluminio, que además de Al e impurezas inevitables está compuesta de los siguientes elementos:

		Mn	0,2 - 2 % en peso
	y/o	Mg	0,2 - 7 % en peso
35		Fe	0,5 - 5 % en peso como elemento obligatorio
		Ti	0,05 - 0,4 % en peso
	y/o	Zr	0,05 - 0,4 % en peso

y opcionalmente uno o varios de los siguientes elementos

40		Si	0,1 - 15 % en peso
		Ni	0,05 - 2 % en peso
		Sb	0,05 - 0,4 % en peso
		Cr	0,05 - 0,4 % en peso
45		Co	como máximo el 0,4 % en peso
		Cu	como máximo el 0,1 % en peso
		Zn	como máximo el 0,1 % en peso

así como opcionalmente otros elementos acompañantes, cuyo contenido individual asciende como máximo al 0,05 % en peso y cuya suma asciende como máximo al 0,15 % en peso.

El manganeso (Mn) conduce a que las fases que contienen hierro o bien agujas se unan o bien se transformen en una morfología menos dañina, de modo que la estabilidad frente a la corrosión aumente significativamente en comparación con otros revestimientos a base de aluminio. Con un contenido de Mn del baño de revestimiento fundido inferior al 0,2 % en peso no pudo detectarse este efecto positivo de parte de los inventores. Un contenido de Mn de más del 7,0 % en peso no mejoraba más este efecto, sino que conducía a una formación de escoria elevada en el baño de revestimiento (baño de fusión), que puede influir negativamente sobre la calidad del revestimiento. Partiendo de un contenido de Mn del 0,2 % en peso pudo detectarse con contenido de Mn creciente un aumento de la resistencia al calor. Esto último debía tener su base en acción inhibitoria de la recristalización de manganeso.

El magnesio (Mg) como elemento de aleación puede provocar tanto un endurecimiento de cristal mixto como también en unión con otros elementos de aleación (tal como por ejemplo silicio) un endurecimiento por precipitación. De parte de los inventores se detectó que las aleaciones de aluminio con un contenido de Mg de hasta el 7 % en peso presentan una alta estabilidad frente a la corrosión. A partir de un contenido de Mg del 5 % en peso y más se observó sin embargo una corrosión intercrystalina, que sin embargo puede evitarse mediante recocido del producto de acero revestido para la homogeneización del revestimiento.

Además se distinguió de parte de los inventores que la combinación de los elementos de aleación Mn y Mg en el baño de revestimiento conduce a un aumento de las propiedades mecánicas del revestimiento, produciéndose en el caso de conformación en frío un aumento adicional de la resistencia.

5 De acuerdo con la invención debe contener el baño de revestimiento fundido del 0,5 - 5 % en peso de Fe como elemento obligatorio. El hierro (Fe) en el baño de revestimiento (baño de fusión) satura éste frente a la solución de Fe muy fuerte del producto de acero sumergido en el baño de revestimiento. Con un contenido de Fe inferior al 0,5 % en peso no es suficiente este efecto; con un contenido de Fe de más del 5 % en peso puede producirse, por el contrario, ya un aumento de la formación de escoria, que puede influir negativamente sobre la calidad del revestimiento del producto de acero.

15 Los elementos de aleación titanio (Ti) y zirconio (Zr) del baño de revestimiento de acuerdo con la invención pueden contribuir de manera individual o en combinación a que el revestimiento de protección frente a la corrosión del producto de acero generado mediante revestimiento por inmersión en fundido presente una estructura finamente cristalina. Mediante la estructura finamente cristalina se distribuyen finamente las fases dañinas en la matriz del revestimiento de protección frente a la corrosión y por consiguiente aumenta la estabilidad frente a la corrosión. Este efecto puede conseguirse también mediante adición de aleaciones previas de afinamiento del grano. De parte de los inventores se distinguió que con un contenido de Ti o contenido de Zr en cada caso inferior al 0,05 % en peso no puede determinarse ningún efecto positivo con respecto a un aumento de la estabilidad frente a la corrosión. Tampoco puede aumentar más el efecto positivo descrito con un contenido de Ti o contenido de Zr de en cada caso más del 0,4 % en peso. Desde puntos de vista económicos se fija por tanto en este caso el límite superior para el contenido de Ti o contenido de Zr del baño de revestimiento. La adición de titanio puede elevar, al margen del aumento de la estabilidad frente a la corrosión del producto de acero, adicionalmente la estabilidad del revestimiento de protección frente a la corrosión frente a agua de mar y compuestos alcalinos.

25 Según una configuración preferente de la invención contiene el baño de revestimiento o bien el revestimiento de protección frente a la corrosión adicionalmente uno o varios de los siguientes elementos:

30	Si	0,1 - 15 % en peso
	Ni	0,05 - 2 % en peso
	Sb	0,05 - 0,4 % en peso
	Cr	0,05 - 0,4 % en peso
	Co	como máximo el 0,4 % en peso
35	Cu	como máximo el 0,1 % en peso
	Zn	como máximo el 0,1 % en peso

40 Otros elementos acompañantes, por ejemplo boro, carbono y/o nitrógeno, pueden estar presentes igualmente de manera opcional en trazas en el baño de revestimiento o bien el revestimiento de protección frente a la corrosión de acuerdo con la invención, ascendiendo sus contenidos individuales a como máximo el 0,05 % en peso y no debiendo sobrepasar su suma un valor máximo del 0,15 % en peso.

45 El silicio (Si) en el baño de revestimiento de acuerdo con la invención inhibe un crecimiento excesivo de la capa de reacción entre el producto de acero y el revestimiento de protección frente a la corrosión aplicado sobre éste y puede mejorar así la capacidad de conformación del producto de acero revestido por inmersión en fundido. De parte de los inventores se distinguió que este efecto positivo ya no puede detectarse cuando el baño de revestimiento o bien el revestimiento de protección frente a la corrosión aplicado sobre el producto de acero presenta un contenido de Si inferior al 0,1 % en peso. Si el baño de revestimiento o bien el revestimiento de protección frente a la corrosión aplicado sobre el producto de acero contiene un contenido de Si de más del 15 % en peso, entonces puede precipitarse silicio ya de manera notable como cristal, lo que puede influir negativamente sobre las propiedades del revestimiento de protección frente a la corrosión.

55 El níquel (Ni) en el baño de revestimiento o bien como elemento de aleación del revestimiento de protección frente a la corrosión aplicado sobre el producto de acero eleva su resistencia, en particular sus resistencia al calor, mediante formación de deposiciones térmicamente estables. El níquel puede añadirse al baño de revestimiento de acuerdo con la invención hasta como máximo el 2 % en peso.

60 El antimonio (Sb) mejora de manera análoga al titanio la estabilidad del producto de acero de acuerdo con la invención frente a agua marina y compuestos alcalinos. Este efecto positivo no pudo observarse por los inventores cuando el contenido de Sb del baño de revestimiento ascendía a menos del 0,05 % en peso. Por otro lado tampoco pudo mejorarse adicionalmente de manera notable este efecto cuando el contenido de Sb del baño de revestimiento ascendía a más del 0,4 % en peso.

65 El cromo (Cr) como elemento de aleación del revestimiento de protección frente a la corrosión puede provocar, con un contenido de hasta el 0,4 % en peso, una reducción de la susceptibilidad del revestimiento frente a la corrosión interna por fisuras.

ES 2 710 700 T3

El cobalto (Co) como elemento de aleación del revestimiento de protección frente a la corrosión conduce a un aumento de la resistencia al calor del revestimiento. El cobalto inhibe el crecimiento del crecimiento de grano a temperaturas más altas. En particular, el cobalto mejora la dureza y tenacidad del revestimiento de protección frente a la corrosión de acuerdo con la invención. Opcionalmente se añaden a la aleación de aluminio del baño de revestimiento o bien al revestimiento de protección frente a la corrosión hasta el 0,4 % en peso de cobalto.

El cobre (Cu) como elemento de aleación del revestimiento de protección frente a la corrosión conduce igualmente a un aumento de la resistencia al calor del revestimiento. A las aleaciones de aluminio convencionales se añade cobre hasta en un contenido del 5 % en peso. Sin embargo, los contenidos en cobre en el intervalo del 1 - 3 % en peso conducen por otra parte a una tendencia elevada a fisuras térmicas. Opcionalmente se añaden a la aleación de aluminio del baño de revestimiento o bien al revestimiento de protección frente a la corrosión hasta el 0,1 % en peso de cobre.

El cinc (Zn) como elemento de aleación del revestimiento de protección frente a la corrosión eleva la resistencia y la dureza del revestimiento, en particular en unión con magnesio. Con altos contenidos en Zn aumenta sin embargo el riesgo de una corrosión interna por fisuras. Opcionalmente se añaden a la aleación de aluminio del baño de revestimiento o bien al revestimiento de protección frente a la corrosión hasta el 0,1 % en peso de cinc.

Otra configuración de la invención prevé que la aleación de aluminio del baño de revestimiento o bien el revestimiento de protección frente a la corrosión del producto de acero presente un contenido de Mn en el intervalo del 0,2 - 1,5 % en peso. Ciertos estudios de los inventores han mostrado que con un contenido de Mn de este tipo puede conseguirse una estabilidad frente a la corrosión alta, en particular una estabilidad alta frente a ácidos y medios alcalinos, y que debido a ello se reduce claramente la formación de escoria, que puede influir negativamente en la calidad del revestimiento. Este es en particular el caso cuando según otra configuración preferente de la invención presenta la aleación de aluminio un contenido de Fe en el intervalo de más del 1,5 % al 5 % en peso, de manera especialmente preferente en el intervalo de más del 3 % al 5 % en peso.

Una configuración alternativa de la invención prevé que la aleación de aluminio del baño de revestimiento o bien el revestimiento de protección frente a la corrosión del producto de acero de acuerdo con la invención presente un contenido de Mn en el intervalo del 1,5 - 2 % en peso.

Los estudios de parte de los inventores han mostrado que con un contenido de Mn de este tipo puede conseguirse a su vez una estabilidad frente a la corrosión especialmente alta, en particular una alta estabilidad frente a ácidos y medios alcalinos, y que debido a ello igualmente se reduce claramente la formación de escoria, que influye negativamente sobre la calidad de revestimiento. El contenido de Fe de la aleación de aluminio se selecciona a este respecto preferentemente de modo que éste se encuentre en el intervalo de más del 1,5 % al 5 % en peso, de manera especialmente preferente en el intervalo de más del 1,5 % al 3 % en peso. Estos límites conducen en cada caso a una formación de escoria reducida.

Otra configuración ventajosa de la invención está caracterizada por que la aleación de aluminio del baño de revestimiento o bien el revestimiento de protección frente a la corrosión del producto de acero de acuerdo con la invención presenta, además de Mn con el contenido de Mn indicado, un contenido de Mg en el intervalo del 0,2 % a menos del 0,6 % en peso. También estos límites conducen a una formación de escoria reducida.

Para la obtención de un resultado de revestimiento óptimo es ventajoso cuando de acuerdo con una configuración preferente del procedimiento de acuerdo con la invención se acciona el baño de revestimiento con una temperatura de baño de revestimiento en el intervalo de 650 a 750 °C, preferentemente en el intervalo de 680 a 750 °C. A temperaturas de baño de revestimiento por encima de esto y por debajo de esto en ocasiones no se consiguió ningún resultado de revestimiento óptimo, dado que entonces, por ejemplo, la velocidad de reacción entre el producto de acero y el baño de revestimiento fundido era muy baja o se producía una formación de escoria reforzada.

La activación de superficie del producto de acero, para eliminar antes de la inmersión en el baño de revestimiento los óxidos pasivos de la superficie de acero, de modo que ésta esté constituida en gran parte por hierro metálico, puede realizarse de la siguiente manera. Un modo de procedimiento eficaz o bien una configuración del procedimiento de acuerdo con la invención eficaz están caracterizados con respecto a esto por que la superficie del producto de acero se activa mediante decapado, por ejemplo con ácido clorhídrico o ácido sulfúrico. El lavado, fluidificación y secado posteriores completan esta activación y deben impedir una nueva pasivación mediante el oxígeno del entorno. El producto de acero así tratado se calienta entonces hasta una temperatura que corresponde a la temperatura del baño de revestimiento o se encuentra como máximo 50 °C por encima de la temperatura del baño de revestimiento. Esta sucesión de proceso se recomienda especialmente para material de partida laminado en caliente.

Otro modo de procedimiento eficaz o bien otra configuración del procedimiento de acuerdo con la invención eficaz con respecto a la activación de superficie del producto de acero están caracterizados por que la superficie del producto de acero se activa mediante decapado, por ejemplo con ácido clorhídrico o ácido sulfúrico, lavado y

recocido, realizándose el recocido en una atmósfera de hidrógeno-nitrógeno a una temperatura de mantenimiento en el intervalo de 500 a 900 °C, y por que el producto de acero así tratado se calienta o se enfría hasta una temperatura que corresponde a la temperatura del baño de revestimiento o se encuentra como máximo 50 °C por encima de la temperatura del baño de revestimiento. Para completar la activación de superficie o bien para impedir una nueva pasivación de la superficie, debía ascender la proporción de H₂ a más de/igual al 1 % en volumen de H₂. Con una proporción de H₂ mayor del 50 % en volumen ya no se observa por el contrario ningún efecto positivo adicional, por lo que han de evitarse tales proporciones de H₂ altas debido a la ineficacia. Por el mismo motivo debe encontrarse el punto de condensación de la atmósfera de H₂-N₂ en el intervalo de - 60 °C a 0 °C. Un punto de condensación más bajo de -60 °C es difícil de realizar a escala técnica y no traería además ningún efecto positivo. En el caso de un punto de condensación mayor de 0 °C no podría excluirse, por el contrario, una nueva oxidación de la superficie de acero, por lo que han de evitarse tales puntos de condensación altos. También esta variante se recomienda para material de partida laminado en caliente.

Según otra variante del procedimiento de acuerdo con la invención se activa la superficie del producto de acero mediante recocido, calentándose el producto de acero en una atmósfera de hidrógeno-nitrógeno hasta una temperatura de mantenimiento en el intervalo de 600 a 1100 °C. Para reducir óxidos en superficie eventualmente existentes así como para evitar su formación durante el recocido, debe ascender la proporción de H₂ a más de/igual al 1 % en volumen de H₂. Con una proporción de H₂ mayor del 50 % en volumen ya no se observa por el contrario ningún efecto positivo adicional, por lo que han de evitarse tales proporciones de H₂ altas debido a la ineficacia. Por el mismo motivo debe encontrarse el punto de condensación de la atmósfera de H₂-N₂ en el intervalo de - 60 °C a 0 °C. Un punto de condensación más bajo de -60 °C es difícil de realizar a escala técnica y no traería además ningún efecto positivo. En el caso de un punto de condensación mayor de 0 °C no podría excluirse, por el contrario, una nueva oxidación de la superficie de acero, por lo que han de evitarse tales puntos de condensación altos. El producto de acero así tratado se calienta o se enfría entonces hasta una temperatura que corresponde a la temperatura del baño de revestimiento o se encuentra como máximo 50 °C por encima de la temperatura del baño de revestimiento. Esta variante se recomienda especialmente en caso de material de partida laminado en frío, dado que en este caso puede recrystalizar la estructura del acero a temperatura mantenimiento. Una temperatura de mantenimiento inferior a 600 °C ha de evitarse, dado que de lo contrario puede resultar una recrystalización no completa. A una temperatura de mantenimiento mayor de 1100 °C amenaza, por el contrario, la formación de grano grueso. El tiempo de permanencia hasta la temperatura de mantenimiento debe ascender a este respecto a al menos 30 segundos y como máximo a 90 segundos. Si el tiempo de permanencia es inferior a 30 segundos, entonces puede resultar una recrystalización no completa. Con una duración de mantenimiento (tiempo de permanencia) mayor de 90 segundos amenaza la formación de grano grueso.

Para evitar en el caso de las variantes mencionadas anteriormente de la activación de superficie del producto de acero, que incluyen un recocido de la superficie del producto de acero, una nueva pasivación de la superficie de acero tras el recocido, prevé otra configuración del procedimiento de acuerdo con la invención que el producto de acero recocido se introduzca de manera protegida a través de una trompa, en la que impera una atmósfera de gas protector neutra o reductora, en el baño de revestimiento. Como gas protector se usa a este respecto preferentemente nitrógeno o una mezcla de nitrógeno-hidrógeno y esto con un punto de condensación en el intervalo de -60 °C a 0 °C por los motivos mencionados anteriormente.

Si deben revestirse productos de acero aleados usando la activación con gas de recocido mencionada anteriormente mediante inmersión en fundido con una aleación de aluminio de acuerdo con la invención, puede ser conveniente activar la reacción de gas de recocido-metal durante el recocido de modo que se impida una oxidación externa de los elementos de aleación del acero afines a oxígeno (tal como por ejemplo Mn, Al, Cr, B, Si, ...). Con "aleado" debe querer decirse en este caso que la proporción de al menos un elemento de aleación del grupo de Mn, Al, Si y Cr asciende a más de/igual al 0,2 % en peso, ascendiendo la proporción de Mn como máximo al 30,0 % en peso, la proporción de aluminio o silicio como máximo al 10,0 % en peso y la proporción de Cr como máximo al 5,0 % en peso. En tales casos se realizaría el recocido del producto de acero de acuerdo con otra configuración del procedimiento de acuerdo con la invención preferentemente de modo que se realicen adicionalmente una oxidación previa del producto de acero, una nitración de superficie del producto de acero, una conducción regulada del punto de condensación o combinaciones de estas medidas. Con "oxidación previa" se designa un tratamiento de oxidación-reducción de la superficie de acero. A este respecto, por ejemplo en una primera etapa, durante la fase de calentamiento hasta temperatura de mantenimiento y al inicio del tiempo de permanencia hasta la temperatura de mantenimiento se expone la superficie de acero durante de al menos 1 segundo a como máximo 15 segundos a una atmósfera que contiene al menos del 0,1 % en volumen a como máximo el 3,0 % en volumen de oxígeno, para formar de manera dirigida FeO. Si el tiempo de oxidación previa y la proporción de oxígeno se seleccionan demasiado bajos, puede no realizarse de manera suficiente esta formación de FeO. Si el tiempo de oxidación previa y la proporción de oxígeno se han ajustado demasiado altos, se forma mucho FeO, de modo que éste ya no puede reducirse de nuevo completamente durante el tiempo de permanencia en la atmósfera de hidrógeno-nitrógeno hasta la temperatura de mantenimiento. En el caso de la "nitración de superficie", durante la fase de calentamiento hasta temperatura de mantenimiento y al inicio del tiempo de permanencia hasta la temperatura de mantenimiento se expone la superficie de acero durante de al menos 1 segundo a como máximo 15 segundos a una atmósfera que contiene al menos del 3,0 % en volumen a como máximo el 10,0 % en volumen de NH₃, para formar de manera dirigida nitruros de manera próxima a la superficie en el acero, que bloquean las rutas de oxidación para el elemento

de aleación afín a oxígeno. Si el tiempo de nitración y la proporción de NH₃ se seleccionan demasiado bajos, puede caer muy baja esta formación de nitrito. Si el tiempo de nitración y la proporción de NH₃ se han ajustado demasiado altos, ya no puede observarse ningún efecto positivo adicional. Con conducción regulada del punto de condensación se quiere decir que el punto de condensación se ajusta dentro de los límites mencionados o bien preferentes dentro de distintas zonas del horno de manera dirigida con respecto a la aleación de acero respectiva, para dejar transcurrir la oxidación selectiva de los elementos de aleación de acuerdo con el criterio de Wagner de manera interna en lugar de externa.

Otra configuración ventajosa del procedimiento de acuerdo con la invención prevé que el recocido del producto de aceroso se realice de modo que a este respecto se consiga una descarburación, en particular una descarburación superficial del producto de acero. En el caso de una descarburación superficial, mediante la reacción dirigida de gas de recocido-metal se extrae del producto de acero carbono de manera próxima a la superficie mediante reacción con H₂O en forma de gas. Para ello se ajusta el punto de condensación de la atmósfera en un intervalo de -20 °C a 0 °C, para esté contenido de manera suficiente H₂O en la atmósfera de gas de recocido. Una descarburación superficial de este tipo se recomienda especialmente cuando la proporción de carbono de la aleación de acero se encuentra en el intervalo del 0,1 % en peso al 0,4 % en peso. Mediante esto se mejora la capacidad de conformación del sustrato de acero.

En otra configuración del procedimiento de acuerdo con la invención, a la etapa del revestimiento del producto de acero activado en superficie usando un baño de revestimiento que contiene una aleación de aluminio de acuerdo con la invención puede seguir un tratamiento posterior térmico, químico y/o mecánico. Así, otra configuración ventajosa del procedimiento de acuerdo con la invención prevé que la superficie del producto de acero revestido por inmersión en fundido se acabe por laminación. Mediante una laminación de acabado de la superficie puede generarse una rugosidad discrecional o estructura en superficie sobre el producto de acero revestido de acuerdo con la invención.

Otra configuración ventajosa del procedimiento de acuerdo con la invención está caracterizada por que la superficie del producto de acero revestido por inmersión en fundido se anodiza. Mediante esto puede aumentar la estabilidad frente al desgaste del revestimiento de protección frente a la corrosión de acuerdo con la invención, pudiéndose realizar al mismo tiempo también una coloración decorativa del revestimiento. La anodización conduce a un aumento de la resistencia a la abrasión que se encuentra claramente por encima de la de un acero inoxidable convencional del tipo 1.4301.

A continuación se explica en más detalle la invención por medio de ejemplos de realización.

El revestimiento de un producto de acero, normalmente de un producto plano de acero, con un revestimiento de aluminio de acuerdo con la invención se realiza mediante inmersión durante poco tiempo del producto de acero en un baño de revestimiento fundido, por lo que en este caso puede hablarse también de aluminización al fuego. Para conseguir una buena humectación y adherencia del material de revestimiento sobre el sustrato de acero, se realiza un tratamiento previo para la activación de la superficie de acero. Este tratamiento previo y la aluminización al fuego se realizan preferentemente en serie así como en una sucesión de proceso continua. Esta sucesión de proceso comprende las etapas:

- a) facilitar el producto de acero, preferentemente producto plano de acero en estado laminado en caliente o en frío
- b) limpiar la superficie del producto de acero (opcionalmente)
- c) activar la superficie del producto de acero
- d) aluminizar al fuego, es decir revestir por inmersión en fundido en una composición de baño de revestimiento de acuerdo con la invención a base de aluminio
- e) tratamiento posterior térmico, químico o mecánico (en cada caso opcionalmente).

Mediante la activación de superficie se eliminan óxidos pasivos de la superficie del producto de acero, de modo que ésta esté constituida tras la activación en gran parte por hierro metálico. Esto puede conseguirse de distinta manera y concretamente mediante

c1) activación de superficie química que comprende decapado, lavado, fluidificación y secado de la superficie de acero y calentamiento del producto de acero hasta la temperatura de inmersión en el baño antes de que éste se sumerja en el baño de revestimiento. Esta activación de superficie o bien sucesión de proceso se recomienda especialmente para acero laminado en caliente como material de partida.

c2) Activación química/con gas de recocido combinada que comprende decapado, lavado, recocido en una atmósfera de hidrógeno-nitrógeno (con un punto de condensación de -60 °C a 0 °C) a una temperatura de mantenimiento en el intervalo de 500 °C a 900 °C y enfriamiento hasta la temperatura de inmersión en el baño. Opcionalmente puede realizarse a este respecto un proceso de envejecimiento antes de la inmersión del producto de acero activado en superficie en el baño de revestimiento. También esta activación de superficie o bien sucesión de proceso se recomienda para acero laminado en caliente como material de partida.

c3) Activación con gas de recocido que comprende calentar hasta una temperatura de mantenimiento en el intervalo de 600 °C a 1100 °C en atmósfera de hidrógeno-nitrógeno (con un punto de condensación de - 60 °C a 0 °C) y enfriar hasta la temperatura de inmersión en el baño. Opcionalmente puede realizarse a este respecto igualmente un proceso de envejecimiento antes de la inmersión del producto de acero activado en superficie en el baño de revestimiento. Esta variante de la activación de superficie o bien sucesión de proceso se recomienda especialmente en caso de acero laminado en frío como material de partida, dado que su estructura puede recrystalizar a la temperatura de mantenimiento.

Independientemente de la elección de la sucesión de etapas de proceso c1), c2) o c3) se hace funcionar el baño de revestimiento fundido con una temperatura de baño de revestimiento en el intervalo de 650 °C a 750 °C, preferentemente en el intervalo de 680 °C a 750 °C. El producto de acero activado en superficie, que va a revestirse se enfría preferentemente hasta una temperatura de inmersión en el baño en el intervalo de 650 °C a 800 °C.

Si debe laminarse al fuego un producto de acero compuesto de acero aleado usando una de las sucesiones de etapas de proceso c2) o c3) de acuerdo con la invención, puede ser necesario activar la reacción de gas de recocido-metal durante el recocido de modo que se impida una oxidación externa de los elementos de aleación afines a oxígeno (tal como Mn, Al, Cr, B, Si, ...). Para ello comprendería la reacción de gas de recocido-metal adicionalmente por ejemplo una oxidación previa, una nitración de superficie, una conducción regulada del punto de condensación o combinaciones de estas medidas adicionales. Igualmente se encuentra en el contexto de la invención realizar de manera paralela a la activación de superficie una descarburación superficial para mejorar la capacidad de conformación del producto de acero.

Para impedir en el caso de la sucesión de etapas de proceso c2) o c3) una nueva pasivación de la superficie de acero tras el recocido, se realiza la transferencia del producto de acero enfriado hasta la temperatura de inmersión en el baño al baño de revestimiento a través de una trompa, en la que impera una atmósfera de gas protector de nitrógeno o nitrógeno-hidrógeno, neutra o reductora frente al sustrato de acero, controlada.

Mediante un acabado por laminación opcional de la superficie del producto de acero revestido de acuerdo con la invención puede aplicarse una rugosidad o estructura de superficie deseada. En un proceso de anodización opcional, conectado posteriormente puede elevarse la estabilidad frente al desgaste del revestimiento de acuerdo con la invención del producto de acero. La anodización provoca un aumento de la resistencia a la abrasión, que se encuentra aproximadamente en el factor 3 por encima de aquella de un acero inoxidable convencional (1.4301).

El revestimiento de un producto de acero, que se aluminizó al fuego de acuerdo con la invención por medio de un baño de revestimiento y una sucesión de etapas de proceso tal como se ha descrito anteriormente, contiene además de aluminio e impurezas inevitables los siguientes elementos:

	Mn	0,2 - 2 % en peso
y/o	Mg	0,2 - 7 % en peso
	Fe	0,5 - 5 % en peso como elemento obligatorio
	Ti	0,05 - 0,4 % en peso
y/o	Zr	0,05 - 0,4 % en peso

En la tabla 1 están indicados varios ejemplos de realización para la composición química de un baño de revestimiento metálico de acuerdo con la invención (baño de fusión). Las masas fundidas indicadas en la tabla 1 del tipo V1 y V3 presentan una estabilidad frente a la corrosión especialmente alta también frente a ácidos y medios alcalinos. La masa fundida del tipo V2 tiene una estabilidad elevada frente a agua marina y compuestos alcalinos.

Un producto plano de acero dotado de un revestimiento de protección frente a la corrosión de acuerdo con la invención es adecuado para todos los procesos de unión usuales tales como soldadura, adhesión, etc. y puede procesarse en una o varias etapas tanto mediante conformación en frío como también en caliente para dar una pieza de construcción. Un producto plano de acero de este tipo o pieza de construcción son adecuados para la construcción de máquinas general, construcción de vehículos (aviones) y barcos, construcción de electrodomésticos, el sector de la construcción, en particular para fachadas exteriores, elementos decorativos de uso diario, tal como por ejemplo carcasas de teléfonos móviles y portátiles, así como aparatos subterráneos. Es especialmente ventajoso el uso de productos planos de acero con el revestimiento de protección frente a la corrosión de acuerdo con la invención o bien de piezas de construcción fabricadas a partir de tales productos planos de acero en el sector de la industria química así como de la industria de alimentos, por ejemplo componentes de instalación estáticamente cargados y objetos tal como contenedores de silo, aisladores, latas para bebidas etc.. En el caso de aplicación mencionado en último lugar, el revestimiento de protección frente a la corrosión de acuerdo con la invención a base de aluminio permite sustituir los aceros inoxidables reglamentarios en la industria de alimentos según "EU-Verordnung 1935/2004" así como la "EU-Guidelines on meals, alloys used as food contact materials (09.03.2001)" por aceros poco aleados.

REIVINDICACIONES

5 1. Producto de acero, en particular producto plano de acero, con un revestimiento de protección frente a la corrosión metálico de una aleación de aluminio, en el que la aleación de aluminio además de Al e impurezas inevitables está constituida por los siguientes elementos:

		Mn	0,2 - 2 % en peso
	y/o	Mg	0,2 - 7 % en peso
10		Fe	0,5 - 5 % en peso como elemento obligatorio
		Ti	0,05 - 0,4 % en peso
	y/o	Zr	0,05 - 0,4 % en peso

y opcionalmente uno o varios de los siguientes elementos:

15		Si	0,1 - 15 % en peso
		Ni	0,05 - 2 % en peso
		Sb	0,05 - 0,4 % en peso
		Cr	0,05 - 0,4 % en peso
20		Co	como máx. el 0,4 % en peso
		Cu	como máx. el 0,1 % en peso
		Zn	como máx. el 0,1 % en peso

25 así como opcionalmente otros elementos acompañantes, cuyo contenido individual asciende como máximo al 0,05 % en peso y cuya suma asciende como máximo al 0,15 % en peso.

2. Producto de acero según la reivindicación 1, **caracterizado por que** la aleación de aluminio presenta un contenido de Mn en el intervalo del 0,2 - 1,5 % en peso.

3. Producto de acero según la reivindicación 1, **caracterizado por que** la aleación de aluminio presenta un contenido de Mn en el intervalo de más del 1,5 - 2 % en peso.

4. Producto de acero según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** la aleación de aluminio presenta un contenido de Fe en el intervalo de más del 1,5 - 5 % en peso.

35 5. Producto de acero según la reivindicación 2, **caracterizado por que** la aleación de aluminio presenta un contenido de Fe en el intervalo de más del 3 - 5 % en peso.

6. Producto de acero según la reivindicación 3, **caracterizado por que** la aleación de aluminio presenta un contenido de Fe en el intervalo de más del 1,5 - 3 % en peso.

40 7. Producto de acero según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** la aleación de aluminio además de Mn con el contenido de Mn indicado presenta un contenido de Mg en el intervalo del 0,2 % a menos del 0,6 % en peso.

45 8. Procedimiento para la fabricación de un producto de acero, en particular producto plano de acero, con un revestimiento de protección frente a la corrosión metálico de una aleación de aluminio, **caracterizado por** las siguientes etapas:

- 50 - facilitar un producto de acero, en particular producto plano de acero en estado laminado en caliente o en frío,
- activar la superficie del producto de acero, de modo que se separen óxidos pasivos de la superficie del producto de acero y
- revestir el producto de acero activado en superficie mediante inmersión en un baño de revestimiento fundido, que contiene una aleación de aluminio que está compuesta de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7.

55 9. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado por que** se hace funcionar el baño de revestimiento con una temperatura de baño de revestimiento en el intervalo de 650 – 750 °C.

60 10. Procedimiento según las reivindicaciones 8 o 9, **caracterizado por que** la superficie del producto de acero se activa mediante decapado, lavado, fluidificación y secado y por que el producto de acero así tratado se calienta hasta una temperatura que corresponde a la temperatura del baño de revestimiento o se encuentra como máximo 50 °C por encima de la temperatura del baño de revestimiento.

65 11. Procedimiento según las reivindicaciones 8 o 9, **caracterizado por que** la superficie del producto de acero se activa mediante decapado, lavado y recocido, en el que el recocido se realiza en una atmósfera de hidrógeno-nitrógeno a una temperatura de mantenimiento en el intervalo de 500 – 900 °C, y por que el producto de acero así tratado se calienta o se enfría hasta una temperatura que corresponde a la temperatura del baño de revestimiento o

se encuentra como máximo 50 °C por encima de la temperatura del baño de revestimiento.

- 5 12. Procedimiento según las reivindicaciones 8 o 9, **caracterizado por que** la superficie del producto de acero se activa mediante recocido, en donde el producto de acero se calienta en una atmósfera de hidrógeno-nitrógeno hasta una temperatura de mantenimiento en el intervalo de 600 – 1100 °C, y por que el producto de acero así tratado se calienta o se enfría hasta una temperatura que corresponde a la temperatura del baño de revestimiento o se encuentra como máximo 50 °C por encima de la temperatura del baño de revestimiento.
- 10 13. Procedimiento según las reivindicaciones 11 o 12, **caracterizado por que** el producto de acero recocido se introduce de manera protegida a través de una trompa, en la que impera una atmósfera de gas protector neutra o reductora, en el baño de revestimiento.
- 15 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 11 a 13, **caracterizado por que** el recocido del producto de acero se realiza de modo que adicionalmente se realizan una oxidación previa del producto de acero, una nitración de superficie del producto de acero, una conducción regulada del punto de condensación o combinaciones de estos.
- 20 15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 11 a 13, **caracterizado por que** el recocido del producto de acero se realiza de modo que se consigue con ello una descarburación del producto de acero.
16. Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 a 15, **caracterizado por que** la superficie del producto de acero revestido por inmersión en fundido se acaba por laminación.
17. Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 a 16, **caracterizado por que** la superficie del producto de acero revestido por inmersión en fundido se anodiza.