

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 716 453**

51 Int. Cl.:

C23C 2/00	(2006.01)
C23C 2/02	(2006.01)
C23C 2/06	(2006.01)
C23C 2/26	(2006.01)
C23C 2/40	(2006.01)
C21D 1/00	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.11.2015 PCT/EP2015/076207**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.08.2016 WO16119936**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.11.2015 E 15801351 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.01.2019 EP 3250724**

54 Título: **Procedimiento para la aplicación de un recubrimiento protector metálico sobre una superficie de un producto de acero**

30 Prioridad:

29.01.2015 DE 102015101312

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

12.06.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**NORDEN, MARTIN;
KLÜPPEL, INGO y
GIZA, MIROSLAW**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 716 453 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 aplicación de un recubrimiento protector metálico sobre una superficie de un producto de acero

5 La invención se refiere a un procedimiento para la aplicación de un recubrimiento protector metálico sobre una superficie de un producto de acero, en el que al menos otra superficie debe permanecer libre del revestimiento protector metálico, realizándose la aplicación del revestimiento protector metálico mediante revestimiento por inmersión en baño fundido en un baño de inmersión de fusión y en el que antes del revestimiento por inmersión en baño fundido la superficie que debe permanecer libre del revestimiento protector metálico, se provee de un revestimiento previo compuesto de SiO₂, que en el revestimiento por inmersión en baño fundido impide una adherencia del revestimiento protector metálico en la superficie en cuestión.

15 El revestimiento con un recubrimiento protector metálico es una posibilidad acreditada de proteger, productos de acero de la corrosión que debido a su composición fundamentalmente está amenazados de corrosión. Para muchos propósitos de empleo es suficiente a este respecto y deseable, en cuanto a una fabricación y procesamiento económicos y con ahorro de recursos proveer con el recubrimiento protector solamente a aquellas áreas a aquella sección de área que en el uso práctico esté sometida al ataque corrosivo.

20 Una posibilidad asequible y acreditada en la práctica a escala industrial de aplicar un recubrimiento protector metálico sobre un producto de acero es el revestimiento por inmersión en baño fundido.

25 En el revestimiento por inmersión en baño fundido el producto que va a recubrirse pasa por piezas, o en paso continuo, por un baño de inmersión de fusión que está formado por un metal fundido que forma el recubrimiento protector o por una aleación de metal fundido. Al paso a través del baño de inmersión de fusión se antepone habitualmente un tratamiento térmico. Su fin consiste en condicionar, el sustrato de acero que va a recubrirse en cada caso y activar su superficie de modo que, por un lado puedan alcanzarse propiedades de material optimizada, y, por otro lado, quede garantizado una humectación y adherencia óptimas del recubrimiento sobre el sustrato de acero.

30 Especialmente se han acreditado recubrimientos protectores a base de zinc o aluminio que además de sus componentes principales pueden contener en cada caso elementos de aleación adicionales para ajustar las propiedades del recubrimiento deseadas en cada caso.

35 Precisamente los productos planos de acero en cuyo caso se trata normalmente de productos de laminación formados por un sustrato de acero, como chapas o flejes de acero, recortes o llantones obtenidos de estos y similares, a escala industrial pueden proveerse mediante procedimientos de revestimiento por inmersión en baño fundido de forma económica de un recubrimiento metálico que protege de la corrosión. Las piezas constructivas de acero compuestas o conformadas a partir de productos planos de acero, que tras su fabricación deben proveerse de un recubrimiento protector en cambio por regla general se recubren por inmersión en baño fundido mediante inmersión por piezas en el baño fundido respectivo. En los casos en los que sin embargo se aplica el revestimiento por inmersión en baño fundido, aunque solo un área determinada del producto de acero debe proveerse con el recubrimiento protector, en cada caso no obstante el área que debe mantenerse libre del recubrimiento tiene que prepararse de modo que el metal del recubrimiento durante la inmersión en el baño fundido no se adhiera en ese lugar.

50 En el documento DE 26 09 968 A1 está previsto para ello aplicar antes del revestimiento por inmersión en baño fundido de un producto plano de acero con un recubrimiento protector de Zn una resina de silicona en la cara del producto plano de acero que no debe revestirse con zinc. Tras la aplicación de la resina de silicona el producto plano de acero en una atmósfera de oxidación se lleva a 300 - 800 °C para fijar la capa de resina de silicona en el sustrato de acero. La meta de este proceso de quema es la formación de una capa de SiO₂ de cobertura en el área que no va a revestirse. A continuación el producto plano de acero revestido previamente de este modo se somete a un tratamiento térmico en una atmósfera reductora y finalmente se introduce en un baño de masa fundida de zinc, donde las zonas no revestidas previamente de la superficie se galvanizan. La galvanización de una cara realizada con éxito va a depender en este caso esencialmente de que, durante el recocido en la atmósfera reductora, el área del producto plano de acero que no va a revestirse se cubra con una película de SiO₂ suficientemente gruesa que impida que el área que no va a revestirse se active, y que forme al mismo tiempo una barrera para un contacto del área que no va a revestirse con el metal de recubrimiento fundido. Para garantizar un grosor suficiente de la película de SiO₂, el peso de revestimiento, con el que la resina de silicona se aplica sobre el sustrato de acero se sitúa en el intervalo de 0,5 - 50 g/m², habiéndose previsto en el ensayo práctico del procedimiento conocidos pesos de revestimiento de 0,7 - 47 g/m².

Un procedimiento similar se conoce por el documento US3177085.

65 Dado que a pesar de estas medidas en el procedimiento conocido en la práctica no puede impedirse que se llegue al humectación del área que no va a revestirse del producto plano de aceros con metal de recubrimiento fundido el

procedimiento conocido prevé adicionalmente cepillar la superficie del fleje de acero revestida con la resina de silicona después de abandonar el baño de zinc para por un lado eliminar las posibles acumulaciones existentes del material de recubrimiento y por otro lado eliminar el propio revestimiento de resina de silicona.

5 Ante el trasfondo del estado de la técnica que se ha explicado anteriormente ha surgido el objetivo de desarrollar un procedimiento que permita con un gasto mínimo y un ahorro de recursos optimizado proveer al menos a un área determinada de un producto de acero mediante revestimiento por inmersión en baño fundido de un recubrimiento protector metálico, y mantener al menos otra área del producto plano de aceros libre del recubrimiento protector.

10 Este objetivo se ha conseguido mediante el procedimiento indicado en la reivindicación 1.

Configuraciones ventajosas de la invención están indicadas en las reivindicaciones dependientes y se explican a continuación con detalle como la idea general de la invención.

15 Coincidiendo con el estado de la técnica explicado al principio en el procedimiento de acuerdo con la invención la aplicación del recubrimiento protector metálico se realiza también sobre una superficie de un producto de acero, en el que al menos otra superficie debe permanecer libre del recubrimiento protector metálico, mediante revestimiento por inmersión en baño fundido en un baño de inmersión de fusión y antes del revestimiento por inmersión en baño fundido la superficie que debe permanecer libre del recubrimiento protector metálico, se provee de un revestimiento previo compuesto de SiO₂ que en el revestimiento por inmersión en baño fundido impide una adherencia del recubrimiento protector metálico en la superficie en cuestión.

20 Según la invención ahora como revestimiento previo una capa compuesta de dióxido de silicio amorfo con un grosor de capa de 0,5 - 500 nm se deposita desde la fase gaseosa sobre la superficie del producto de acero que va a mantenerse libre del recubrimiento protector metálico.

25 La invención pone a disposición por consiguiente un procedimiento para la fabricación de un producto plano de acero que va a refinarse por inmersión en baño fundido por una cara, en el que no necesita emplearse resina de silicona alguna de la que se forme a través de una etapa de oxidación y de quema especial una película de SiO₂ de grosor comparable en el área del producto de acero que va a mantenerse libre del recubrimiento protector. En su lugar la invención prevé mediante la utilización un procedimiento de deposición adecuado separar una capa de SiO₂ delgada directamente y sin soporte intermedio en el área del producto de acero que va a protegerse de un contacto con la masa fundida de recubrimiento durante el revestimiento por inmersión en baño fundido. Con este fin en el proceso de deposición correspondiente pueden utilizarse compuestos orgánicos de silicio en los que, sin embargo, no se trate de resinas de silicona, tal como se emplean en el estado de la técnica explicado al principio.

30 Dado que los compuestos que forman el revestimiento previo que contienen silicio se depositan directamente sobre el sustrato de acero, en el procedimiento de acuerdo con la invención se omite la etapa de proceso de la quema. Además, la deposición alcanzada prevista según la invención de la capa de SiO₂ de la fase gaseosa frente a otros tipos de revestimiento en los que la capa de SiO₂ se forma de la fase líquida, tiene la ventaja de que la deposición de la fase gaseosa es independiente de baños de proceso costosos, requiere un volumen de materias primas claramente menor y hace posibles grosores de capa mínimos en la escala nanométrica. Todo esto aplicando el procedimiento de acuerdo con la invención lleva a una clara reducción de la formación de sustancias residuales y asociado a esto a una reducción de la carga medioambiental igualmente notable frente a procedimientos conocidos.

35 El revestimiento previo del área del producto de acero que va a mantenerse libre el recubrimiento protector metálico puede realizarse mediante procedimientos conocidos y acreditados en la práctica. Dependiendo del producto de partida respectivo y de cómo se llevan a cabo las etapas de procedimiento adicionales puede ser conveniente a este respecto separar sobre el producto de acero el revestimiento previo por piezas en un desarrollo de procedimiento discontinuo o efectuar la deposición en un desarrollo de procedimiento continuo. Una deposición del revestimiento previo que se realiza en un desarrollo de procedimiento continuo sobre el área que no va a recubrirse en cada caso se proporciona por ejemplo entonces cuando en el caso del producto de acero se trata de un producto plano de acero, en particular un fleje de acero. Esto se aplica en particular entonces cuando el revestimiento previo se incorpora a un proceso de revestimiento por inmersión en baño fundido que se desarrolla en paso continuo desde el revestimiento previo hasta el paso a través del baño de inmersión de fusión.

45 La deposición del revestimiento previo prevista según la invención puede realizarse por ejemplo mediante pirólisis por llama. Las capas generadas mediante pirólisis por llama sirven, por regla general, como agentes adherentes entre sustratos inorgánicos y revestimientos orgánicos, en particular entre sustratos metálicos y revestimientos orgánicos. Si se aplica un revestimiento previo creado según la invención mediante pirólisis por llama sobre el sustrato de acero respectivo, se demuestra entonces sorprendentemente que, a pesar de los grosores de capa minimizados no se produce ninguna humectación del área del sustrato de acero que va a mantenerse libre en cada caso del recubrimiento protector. El procedimiento de pirólisis por llama se explica con detalle por ejemplo, en la disertación de Dr. Bernhard Schinking *"Schichtanalytische und elektrochemische Untersuchungen zur Abscheidung dünner SiO₂- und Organosilanschichten auf verzinktem Stahl"*, (Investigaciones de análisis de capas y electroquímica para la deposición de capas finas de SiO₂ y de organosilanos sobre acero galvanizado) divulgada en la URL: "<http://www-brs.ub.ruhr-uni-bochum.de/netahtml/HSS/Diss/SchinkingBernhard/diss.pdf>" (véase

también URL [http : //www-brs . ub . ruhr-uni- bochum.de/net/html/HSS/Diss/SchinkingerBernhard/](http://www-brs.ub.ruhr-uni-bochum.de/net/html/HSS/Diss/SchinkingerBernhard/)).

Con respecto a la presente invención para el revestimiento mediante pirólisis por llama un precursor orgánico de silicio con un caudal volumétrico de 10 - 5.000 ml/min y una temperatura de vaporizador de -50 °C a +100 °C (p.ej. hexametildisiloxano „HMDSO“) puede descomponerse por pirólisis por llama en un gas o mezcla de gases combustible por ejemplo, aire/propano o aire/butano) que se deposita por ello sobre la chapa guiada a través de la llama de quemador. Mediante la variación de la distancia de quemador, de la velocidad de revestimiento, de la mezcla de gases y composición y la disposición de los quemadores puede variarse el grosor y propiedades de la capa depositada con el fin de ajustar las propiedades óptimas. Para ello pueden variarse, por ejemplo la distancia de quemador en el intervalo de 0,5 - 10 cm y la velocidad de revestimiento en el intervalo de 1 - 300 m/min. Como gas combustible pueden emplearse butano o propano. Si empleando uno de estos gases combustibles se utiliza una mezcla de gases combustibles formada de gas y aire entonces el porcentaje del gas combustible en la mezcla puede ascender a 10 - 100 % en volumen. Es decir, también en la presente memoria en el sentido de la invención la posibilidad de trabajar con gas puro sin añadir aire mediante es abarcada por el concepto "mezcla de gases combustibles". También mediante la disposición y número de los quemadores utilizados para la pirólisis por llama puede influirse positivamente en el resultado de revestimiento. De este modo, en el caso de una pirólisis por llama que se realiza en el paso continuo puede ser conveniente prever hasta 10 quemadores dispuestos de manera consecutiva en serie en la dirección de paso del sustrato de acero que va a revestirse. Un tratamiento previo del sustrato de acero no es necesario debido a las buenas propiedades de adherencia.

Para la deposición del revestimiento previo previsto según la invención también pueden utilizarse también procedimientos de deposición físicos (PVD) o químicos (CDV) disponibles en el estado de la técnica („CVD" = *Chemical Vapour Deposition*, deposición química de vapor; „PVD" = *Physical Vapour Deposition*, deposición física de vapor).

En el ensayo práctico se ha acreditado en este caso la deposición del revestimiento previo previsto según la invención mediante descarga luminiscente de cátodo hueco. Hohlkathodenglimmentladung. Mediante este procedimiento en la práctica también llamado „PE-CVD" pueden fabricarse capas que contienen silicio, compactas, llamadas capas de plasma de polímero („PP"). En el proceso SHC para el revestimiento una mezcla de un gas portador (por ejemplo una mezcla de oxígeno y argón) y un precursor orgánico de silicio se descompone en un plasma a baja presión y se deposita sobre la chapa. Una explicación detallada de este proceso se encuentra en la disertación de Dr. Krasimir Nikolov "*Untersuchungen zur plasmagestützten Abscheidung von Schichten auf Stahlfeinblech im Niederdruck bei hohen Raten*" (investigaciones sobre la deposición respaldada por plasma de capas sobre chapa fina de acero a baja presión a altas tasas", Shaker Verlag GmbH, marzo 2008, ISBN 978-3-8322-7068-1. Una ventaja de este modo de proceder radica en el consumo de gas notablemente más reducido debido a la presión de trabajo rebajada. A este respecto es posible, mediante variación de los parámetros de revestimiento, como potencia eléctrica acoplada, composición del gas, velocidad de flujo de gas optimizar el grosor y las propiedades de la capa depositada. En el caso de una instalación de revestimiento utilizada en la práctica la potencia eléctrica acoplada asciende a 0,3 kW. Como gas portador se mezclan entre sí 40 sccm de argón en 400 sccm de oxígeno y a estos componentes de gas portador se añade como precursor 40 sccm de HMDSO.

Debido a su elevada estabilidad térmica el revestimiento previo depositado según la invención también tras el revestimiento por inmersión en baño fundido está presente todavía en el área del producto de acero libre del recubrimiento protector. Dependiendo del propósito de uso respectivo del producto de acero el revestimiento previo puede permanecer en el área no provista del recubrimiento metálico. Actúa allí igualmente impidiendo la corrosión y en el caso de que el área provista con el revestimiento previo de acuerdo con la invención deba someterse a lacado o recubrirse orgánicamente de otro modo forma además una imprimación de reacción mediante la cual se mejora la adherencia del revestimiento respectivo sobre el sustrato de acero.

Si en cambio el revestimiento previo después del revestimiento por inmersión en baño fundido del área del producto de acero que permanece sin revestir debe eliminarse, pueden utilizarse para ello los procedimientos mecánicos conocidos, como por ejemplo un cepillado, o procedimiento químico, como por ejemplo un tratamiento con ácido fluorhídrico llevado a cabo a modo de un decapado convencional.

Con los procedimientos de acuerdo con la invención se consigue con un funcionamiento seguro, con un grosor de capa minimizado del revestimiento previo impedir una humectación del área que va a mantenerse libre del recubrimiento protector con la masa fundida del baño de fusión durante el revestimiento por inmersión en baño fundidos. Sorprendentemente se ha demostrado en este caso que el revestimiento previo depositado según la invención desde la fase gaseosa sobre el sustrato de acero a pesar de su reducido grosor de capa es tan denso que impide de manera segura una adherencia de la masa fundida en el área que va a mantenerse libre. Esto queda garantizado incluso todavía cuando el grosor del revestimiento previo está limitado a 200 nm, en particular 100 nm, habiéndose acreditado como especialmente efectivos grosores de capa de al menos 2 nm, en particular de al menos 10 nm, en la práctica.

El revestimiento previo creado según la invención y depositado en el área del producto de acero respectivo y que va a mantenerse libre del recubrimiento protector metálico desde la fase gaseosa se acredita como de temperatura

estable de modo que, con el producto de acero revestido previamente con él, puede pasar sin problemas por las etapas de tratamiento térmico previstas habitualmente para la preparación de un revestimiento por inmersión en baño fundido.

- 5 De este puede el producto de acero tras la aplicación del revestimiento previo y antes de que pase por el baño de inmersión de fusión, a una temperatura de recocido de 700 - 900 °C en una atmósfera de recocido, que contiene 0,5 - 10 % en volumen de H₂, en particular 1 - 5 % en volumen de H₂, y como resto nitrógeno, así como impurezas inevitables y su punto de rocío asciende a -50 °C a -10 °C, en particular -45 °C a -5 °C, , puede recocerse en una duración de recocido de 6 - 300 s en el paso continuo. La tasa de calentamiento a la que se calienta el producto de
10 acero en cada caso a la temperatura de recocido se sitúa en este caso normalmente a 0,5 - 35 K/s.

- Para optimizar adicionalmente la calidad del área que va a proveerse del recubrimiento en cuanto a buena adherencia del recubrimiento aplicado en la etapa de inmersión en masa fundida siguiente en el sustrato de acero, el producto de acero respectivo tras el recocido y antes de la aplicación del recubrimiento por inmersión en baño fundido puede someterse a un tratamiento de sobreenvejecimiento, en el que se mantiene por encima de una duración de 6 - 180 s en el intervalo de temperatura de 400 - 520 °C.
15

- Para la entrada en el baño fundido el producto de acero puede llevarse finalmente a una temperatura de entrada de baño que se sitúa en un intervalo, cuyo límite inferior es la temperatura del baño de fusión -30 °C y su límite superior la temperatura del baño de fusión +30 °C.
20

Los grosores de capa típicos de un recubrimiento protector generado mediante revestimiento por inmersión en baño fundido sobre el sustrato de acero respectivo se sitúan a 7,5 µm ± 3,5 µm.

- 25 El procedimiento de acuerdo con la invención es adecuado en particular para el procesamiento de productos planos de acero que se revisten por inmersión en baño fundido en el paso continuo. En el concepto "producto plano de acero" se abarcan todos los productos de laminación cuya longitud sea mucho mayor que su grosor. En ellos se abarcan, tal como se ha mencionado flejes y chapas de acero, así como recortes y llantones obtenidos de estos. Una ventaja especial de la invención consiste a este respecto en que el producto plano de acero como banda
30 caliente o, tras una laminación en frío, en el estado laminado duro puede someterse al procedimiento de acuerdo con la invención.

- En particular los productos de acero que van a proveerse según la invención de un recubrimiento protector metálico pueden estar compuestos de chapas finas. Por ello se entienden flejes de acero o chapas de acero con un espesor inferior a 3 mm que pueden conformarse en frío en el estado laminado en frío o laminado en caliente hasta formar una pieza constructiva. La norma DIN EN 10130 ofrece una visión general de productos planos de acero previstos normalmente como chapas finas para la conformación en frío del tipo mencionado. En especial los aceros adecuados para el sustrato de acero según la invención de productos de acero procesados pueden agruparse bajo una normativa de aleación según la cual los aceros en cuestión se componen de (en % en peso) hasta 16 % de Mn, hasta 3 % de Al, hasta 2 % de Si, hasta 0,3 de C, hasta 0,5 % de Ti, hasta 1 % de Ni, hasta 0,5 % de Nb y hasta 2 % de Cr y como resto de hierro e impurezas inevitables. El éxito se produce especialmente cuando el producto de acero para la protección ante la corrosión debe revestirse mediante revestimiento por inmersión en baño fundido con un revestimiento protector de zinc o una aleación de zinc. Normalmente tales revestimientos de Zn contienen hasta 5 % en peso de Al, hasta 2,0 % en peso de Mg, hasta 0,2 % en peso de Fe y en total hasta 10 % en peso de otros componentes, como Mn y Si, que pueden añadirse al revestimiento de Zn como se sabe para el ajuste de sus propiedades, y como resto zinc e impurezas inevitables condicionadas por la producción.
35
40
45

- Los grosores de capa típicos de los recubrimientos protectores metálicos aplicados según la invención se sitúan en el intervalo de 3 - 30 µm.
50

- Cuando en la presente memoria se indican datos de contenido de aleaciones de metal estos se refieren en cada caso al peso, a menos de que se indique expresamente otra cosa. En la presente memoria los datos realizados dado el caso sobre la composición de una atmósfera se refieren en cada caso al volumen de la atmósfera, a menos de que se indique expresamente otra cosa.
55

A continuación la invención se explica con más detalle mediante ejemplos de realización.

- Se han facilitado ocho muestras de fleje de acero P1 - P8 que se componen de aceros con las composiciones indicadas en la tabla 3.
60

Las muestras P1 - P8 deberían proveerse en cada caso en la superficie de una de sus caras con un recubrimiento protector de Zn. La superficie en la otra cara de las muestras enfrentada a la superficie que va a proveerse del recubrimiento protector debería permanecer en cambio libre del recubrimiento protector metálico.

- 65 Sobre la superficie que va a mantenerse libre del recubrimiento de las muestras P1 - P4 se ha depositado mediante pirólisis por llama a una presión atmosférica un revestimiento previo de SiO₂. Para ello en un dispositivo de pirólisis

por llama en un vaporizador de silano a una temperatura de vaporización de 40 °C como precursor orgánico de silicio se ha vaporizado en cada caso hexametildisiloxano („HMDSO"). El HMDSO vaporizado se ha introducido con un caudal volumétrico de 550 ml/min en la llama de quemador de 5 cm de ancho, aplicada por un quemador mediante combustión de una mezcla de gases formada de propano y aire en la relación de volumen 1 : 10, se descompone por pirólisis mediante el calor de combustión y se ha depositado en la superficie de las muestras P1 - P4 guiada con una velocidad de transporte de 30 m/min por debajo de la superficie de quemador, que va a proveerse con el revestimiento previo de SiO₂.

El número Z de los pasos ejecutados por las muestras P1 - P4 mediante el dispositivo de pirólisis por llama-dispositivo, el grosor de capa SD del revestimiento previo de SiO₂ conseguido en cada caso y el peso de revestimiento AG del revestimiento previo de SiO₂ alcanzado en cada caso están indicados en la tabla 1.

En las muestras P5 - P8 en cambio, sobre la superficie que va a mantenerse libre del recubrimiento en un dispositivo PE-CVD se ha depositado un revestimiento previo de SiO₂. Para ello HMDSO vaporizado a 60 °C, mezclado con un caudal volumétrico de 40 centímetros cúbicos estándar por minuto („sccm") con argón que sirve como gas portador, alimentado igualmente con un caudal volumétrico de 40 y se ha depositado mediante adición de oxígeno que se ha alimentado con un caudal volumétrico de 400 sccm, sobre la superficie respectiva. La potencia eléctrica del dispositivo PE-CVD ascendía a 0,3 kW a una frecuencia de 350 kHz. Se alcanzó una tasa máxima de deposición de 4 nm/s.

El tiempo de revestimiento TB mantenido en cada caso el grosor de capa SD del revestimiento previo de SiO₂ alcanzado en cada caso y el peso de revestimiento AG conseguido en cada caso del revestimiento previo de SiO₂ están indicados en la tabla 2.

Tras la deposición del revestimiento previo las muestras P1 - P8 en el paso continuo han pasado por un tratamiento térmico en el que inicialmente se han calentado con una tasa de calentamiento de 10 K/s ± 1 K/s a una temperatura de mantenimiento de 800 °C ± 10 °C a la que se han mantenido durante más de 60 s ± 1 s. La atmósfera de recocido durante el recocido estaba compuesta a 5 % en volumen de H₂ y como resto de N₂, así como de impurezas técnicamente inevitables. El punto de rocío de la atmósfera de recocido se situaba en -30 °C.

A continuación las muestras P1 - P8 se han enfriado en cada caso con una tasa de enfriamiento de 7 K/s ± 1 K/s a una temperatura de sobreenviejamiento de 470 °C ± 10 °C a la que se han mantenido durante 30 s ± 1 s.

La temperatura de sobreenviejamiento correspondía a la temperatura de entrada de baño, con la que las muestras P1 - P8 se han introducido a continuación en un baño fundido de zinc, que además de impurezas inevitables no contenía componentes adicionales. La temperatura del baño de fusión ascendía a 465 °C ± 5 °C.

El tiempo necesario para el paso a través del baño fundido ascendía a 2 s ± 1 s. Tras la salida del baño fundido en la superficie de las muestras que va a proveerse del recubrimiento protector estaba presente en cada caso un recubrimiento protector de Zn cuyo grosor ascendía a los pretendidos 7 µm ± 3 µm.

La superficie provista con el revestimiento previo de SiO₂ en cambio estaba completamente libre del recubrimiento de Zn. No fue necesaria una eliminación posterior de adherencia de Zn.

Tabla 1

Muestra	Z	SD	AG
		[nm]	[mg/m ²]
P1	1	2	4
P2	8	10	22
P3	16	20	44
P4	32	50	110

Tabla 2

Muestra	Z	SD	AG
	[s]	[nm]	[mg/m ²]
P5	7	25	55
P5	14	50	110
P7	35	130	285
P8	120	430	942

Tabla 3

Muestra	C	Si	Mn	P	Al	Cr	Mo	Ti	Nb
1	0,002	0,02	0,1	0,005	0,03	0,03	0,001	0,050	0,001

ES 2 716 453 T3

2	0,002	0,10	0,40	0,04	0,02	0,03	0,001	0,040	0,020
3	0,05	0,10	1,40	0,01	0,02	0,50	0,001	0,020	0,001
4	0,12	0,10	1,70	0,01	1,30	0,50	0,100	0,001	0,020
5	0,20	0,10	1,70	1,50	0,10	0,100	0,001	0,001	0,001
6	0,16	1,50°	1,60°	0,01	0,05	0,001	0,001	0,001	0,001
7	0,15	0,25	1,80	0,01	0,70	0,001	0,020	0,020	0,030
8	0,22	1,8	15,6	0,04	2,5	0,8	0,01	0,001	0,030
Datos en % en peso, resto Fe e impurezas inevitables									

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la aplicación de un recubrimiento protector metálico sobre una superficie de un producto de acero, en el que al menos otra superficie debe permanecer libre del recubrimiento protector metálico, realizándose la aplicación del recubrimiento protector metálico mediante revestimiento por inmersión en baño fundido en un baño de inmersión de fusión, y antes del revestimiento por inmersión en baño fundido, la superficie que debe permanecer libre del recubrimiento protector metálico se dota de un revestimiento previo que se compone de SiO₂, que durante el revestimiento por inmersión en baño fundido impide una adherencia del recubrimiento protector metálico en la superficie en cuestión, **caracterizado por que** como revestimiento previo se deposita desde la fase gaseosa una capa, compuesta de dióxido de silicio amorfo con un grosor de capa de 0,5 - 500 nm, sobre la superficie del producto de acero que va a mantenerse libre del recubrimiento protector metálico.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el revestimiento previo se deposita mediante pirólisis por llama.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el revestimiento previo se deposita mediante un procedimiento de deposición de gases químico o físico.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el grosor de capa del revestimiento previo asciende como máximo a 200 nm.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado por que** el grosor de capa del revestimiento previo asciende como máximo a 100 nm.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el grosor de capa del revestimiento previo asciende al menos a 2 nm.
7. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado por que** el grosor de capa del revestimiento previo asciende al menos a 10 nm.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el producto de acero tras la aplicación del revestimiento previo y antes de que pase por el baño de inmersión de fusión a una temperatura de recocido de 700 - 900 °C en una atmósfera de recocido, que contiene el 0,5 - 10 % en volumen de H₂ y como resto nitrógeno, así como impurezas inevitables, y su punto de rocío asciende a -50 °C a -10 °C, se somete a recocido con una duración de recocido de 6 - 300 s en el paso continuo.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado por que** el producto de acero tras el recocido y antes del recubrimiento por inmersión en baño fundido se somete a un tratamiento de sobreenviejecimiento, en el que se mantiene con una duración de 6 - 180 s en el intervalo de temperatura de 400 - 520 °C.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el producto de acero para la entrada en el baño de inmersión de fusión se lleva a una temperatura de entrada de baño que se sitúa en un intervalo cuyo límite inferior es la temperatura del baño de fusión -30 °C y su límite superior la temperatura del baño de fusión +30 °C.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el producto de acero es un producto plano de acero, cuyo sustrato de acero está formado por una chapa fina.
12. Procedimiento según la reivindicación 11, **caracterizado por que** el producto plano de acero se facilita en el estado laminado duro o como banda caliente para el revestimiento por inmersión en baño fundido.
13. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** sus etapas de trabajo se llevan a cabo en el paso continuo.
14. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el revestimiento previo tras el revestimiento por inmersión en baño fundido se elimina de la superficie sin revestir del producto de acero.
15. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el revestimiento protector metálico se compone de Zn e impurezas inevitables, así como en cada caso opcionalmente hasta el 5 % en peso de Al, hasta el 2,0 % en peso de Mg, hasta el 0,2 % en peso de Fe y en total hasta el 10 % en peso de uno o varios elementos del grupo "Mn, Si".