

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 717 878**

51 Int. Cl.:

C23C 2/02 (2006.01)

C23C 2/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.04.2010 PCT/EP2010/055334**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.10.2010 WO10122097**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.04.2010 E 10717595 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.02.2019 EP 2432910**

54 Título: **Procedimiento para revestir por inmersión en caliente un producto plano de acero con un contenido del 2 - 35 % en peso de Mn y producto plano de acero**

30 Prioridad:

23.04.2009 DE 102009018577

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

26.06.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MEURER, MANFRED;
NORDEN, MARTIN;
WARNECKE, WILHELM;
BLUMENAU, MARC;
DAHLEM, MATTHIAS;
SCHULZ, JENNIFER y
PETERS, KLAUS, JOSEF**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 717 878 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

- 5 Procedimiento para revestir por inmersión en caliente un producto plano de acero con un contenido del 2 - 35 % en peso de Mn y producto plano de acero
- La invención se refiere a un procedimiento para revestir por inmersión en caliente un producto plano de acero con contenido de 2 - 35 % en peso de Mn de zinc o de una aleación de zinc, así como a un producto plano de acero provisto de un recubrimiento de zinc o de aleación de zinc.
- 10 En la construcción de automóviles moderna se hace uso cada vez más de aceros de alta resistencia y de muy alta resistencia. Son elementos de aleación típicos manganeso, cromo, silicio, aluminio, entre otros, que en el tratamiento de recocido de recristalización convencional forman óxidos estables no reducibles en la superficie. Estos óxidos pueden obstaculizar la humectación reactiva con una masa fundida de zinc.
- 15 Los aceros con altos contenidos de manganeso se adecuan debido a su ventajosa combinación de propiedades a partir de altas resistencias de hasta 1.400 MPa por un lado y alargamientos extremadamente altos (alargamientos uniformes de hasta 70 % y alargamientos de rotura de hasta 90 %) por otro lado, básicamente de particular manera para el uso en el ámbito de la construcción de vehículos, en particular en la construcción de automóviles. Se conocen aceros especialmente adecuados para este fin de uso con altos contenidos de Mn de 6 % en peso a 30 %
- 20 en peso por ejemplo del documento DE 102 59 230 A1, del documento DE 197 27 759 C2 o del documento DE 199 00 199 A1. Los productos planos producidos de los aceros conocidos presentan en caso de altas resistencias un comportamiento de deformación isotrópico y son además de ello también caso de bajas temperaturas aún dúctiles.
- 25 A estas ventajas se contraponen no obstante que los aceros con contenido de manganeso alto tienden a corrosión por picaduras y pueden pasivarse solo difícilmente. Esta alta tendencia, en comparación con aceros de baja aleación, al actuar concentraciones de iones de cloruro altas, a corrosión local pero limitada, sin embargo intensiva, hace difícil el uso de aceros que pertenecen al grupo de materiales de trabajo de las chapas de acero de alta aleación, justamente en la construcción de carrocerías. Los aceros con contenido de manganeso alto tienden además de ello a corrosión de superficies, debido a lo cual el espectro de su uso también se limita.
- 30 Por esta razón se ha propuesto proveer también productos planos de acero, los cuales están producidos de aceros con contenido de manganeso alto, de manera conocida en sí, de un recubrimiento metálico, el cual protege el acero de ataque corrosivo. Pruebas prácticas de proveer bandas de acero con altos contenidos de manganeso mediante un revestimiento por inmersión en caliente que puede llevarse a cabo de manera económica, de una capa de protección metálica, obtuvieron además de los problemas básicos durante la humectación con la masa fundida de
- 35 Zn, resultados no satisfactorios en particular en lo relativo a la adherencia sobre el sustrato de acero requerida por parte del recubrimiento en una deformación en frío.
- 40 Se ha determinado como el motivo para estas malas propiedades de adherencia la fuerte capa de oxidación, la cual resulta durante el recocido imprescindible para el revestimiento por inmersión en caliente. Las superficies de chapa oxidadas de este modo ya no pueden humectarse con la uniformidad y la completitud requeridas con el metal de recubrimiento, de manera que el fin de una protección contra la corrosión completa no se logra.
- 45 Las posibilidades conocidas del ámbito de aceros de alta aleación, que presentan sin embargo contenidos de Mn bajos, para la mejora de la humectabilidad mediante la aplicación de una capa intermedia de Fe o Ni no condujeron en caso de chapas de acero con al menos un 6 % en peso de manganeso al éxito deseado.
- 50 En el documento DE 10 2005 008 410 B3 se propuso aplicar sobre una banda de acero con contenido de 6 - 30 % en peso de Mn antes del último recocido previo al revestimiento por inmersión en caliente, una capa de aluminio. El aluminio adherido sobre la banda de acero evita durante el recocido anterior al revestimiento en caliente de la banda de acero que se oxide su superficie. A continuación la capa de aluminio da lugar a modo de un agente de adhesión a que el recubrimiento producido por el revestimiento por inmersión se adhiera también fijamente y por completo sobre la banda de acero cuando la banda de acero misma ofrezca debido a su aleación condiciones desventajosas para ello. Para ello se aprovecha en los procedimientos conocidos el efecto de que durante el tratamiento de recocido
- 55 necesariamente anterior al revestimiento en caliente se produce una difusión del hierro de la banda de acero en la capa de aluminio. Durante el recocido resulta sobre la banda de acero de esta manera una capa metálica, consistente esencialmente en Al y Fe, la cual está unida en unión de materiales con la base conformada por la banda de acero.
- 60 Otro procedimiento para el revestimiento de una banda de acero con contenido de manganeso alto, que contiene de 0,35 - 1,05 % en peso de C, de 16 - 25 % en peso de Mn, resto hierro, así como impurezas inevitables, se conoce del documento WO 2006/042931 A1. Según este procedimiento conocido la banda de acero compuesta de esta manera en primer lugar se lamina en frío y a continuación se recuece mediante recristalización en una atmósfera, la cual se comporta en relación con hierro de manera reductora. En este caso se eligen los parámetros de recocido de
- 65 tal manera que sobre la banda de acero se ajusta a ambos lados una capa intermedia, la cual consiste esencialmente por completo en óxido (de FeMn) amorfo, y se ajusta adicionalmente una capa exterior, la cual

consiste en óxido de Mn cristalino, siendo el grosor de las dos capas de al menos 0,5 µm. Un revestimiento por inmersión en caliente a continuación ya no se produce. Más bien la capa de óxido de Mn en combinación con la capa de óxido (de FeMn) ha de ofrecer una protección contra la corrosión suficiente.

5 En un principio parecido se basa el procedimiento descrito en el documento WO 2006/042930 (EP 1 805 341 B1), según el cual mediante dos pasos de recocido que se suceden se forma en primer lugar sobre el sustrato de acero con contenido de Mn alto una capa de óxidos mixtos de hierro y manganeso y entonces sobre esta capa una capa exterior consistente en óxidos mixtos de Mn. A continuación se conduce la banda de acero revestida de este modo a un baño de masa fundida. Este baño de masa fundida contiene además de zinc adicionalmente aluminio en una
10 cantidad, la cual es suficiente para reducir la capa de MnO por completo y la capa de O (de FeMn) al menos parcialmente. Como resultado ha de lograrse una estructura de capas, en la cual puedan identificarse tres capas de FeMnZn y una capa de Zn dispuesta por el exterior.

15 Estudios prácticos han mostrado que tampoco este tipo de bandas de acero previamente revestidas de forma laboriosa presentan en la práctica la adherencia requerida sobre el sustrato de acero para una deformación en frío. Además de ello, el procedimiento conocido del documento WO 2006/042930 resulta debido a las reacciones que se desarrollan en el baño de masa fundida, apenas controlables en la práctica, como no suficientemente seguro en funcionamiento.

20 Finalmente se conoce del documento DE 10 2006 039 307 B3 un procedimiento para revestir por inmersión en caliente un sustrato de acero que presenta altos contenidos de Mn, en cuyo caso para la producción de una capa de protección metálica esencialmente libre de capas intermedias de óxido, sobre la banda de acero, la proporción % de H₂O / % de H₂ del contenido de agua % de H₂O con respecto al contenido de hidrógeno % de H₂ de la atmósfera de recocido se ajusta en dependencia de la correspondiente temperatura de recocido T_G de tal manera que la
25 proporción de % de H₂O / % de H₂ es inferior o igual a $8 \cdot 10^{-15} \cdot T_G^{3,529}$, indicándose con T la temperatura de recocido. Esta especificación se basa en el conocimiento de que mediante un ajuste adecuado de la atmósfera de recocido, en concreto de su contenido de hidrógeno en relación con su punto de condensación, se ajusta durante el recocido una naturaleza de superficie de la banda de acero a revestir, la cual garantiza una adherencia óptima del recubrimiento de protección metálico aplicado a continuación mediante revestimiento por inmersión en caliente. La
30 atmósfera de recocido ajustada de este modo actúa de manera reductora tanto con respecto al hierro, como también con respecto al manganeso de la banda de acero. El objetivo es en este caso evitar que resulte una capa de óxido que influya negativamente en la adherencia del recubrimiento de masa fundida sobre el sustrato de acero con contenido de manganeso alto.

35 Estudios prácticos han mostrado que los productos planos de acero preparados conforme al procedimiento conocido descrito con anterioridad ciertamente presentan un buen comportamiento de humectación y una suficiente adherencia para muchos usos del recubrimiento de Zn. Resultó sin embargo durante la deformación dando lugar a componentes, de productos planos de acero revestidos correspondientemente, que en caso de grados de deformación altos continuaban produciéndose desprendimientos y formación de grietas del recubrimiento.

40 Los procedimientos conocidos del estado de la técnica, en particular en caso de uso de altas temperaturas de proceso, pueden además de ello influir negativamente en las propiedades mecánicas del producto plano de acero. Además de ello con los procesos existentes no es posible ningún funcionamiento económico que haga frente a los requisitos ecológicos.

45 Con estos antecedentes la tarea de la invención ha consistido en indicar un procedimiento, el cual permita proveer productos planos de acero que presentan altos contenidos de Mn de un recubrimiento de zinc de protección contra la corrosión, en cuyo caso se garantice una adherencia mejorada del recubrimiento sobre el sustrato de acero. Además de ello debía crearse un producto plano de acero, en cuyo caso también con altos grados de deformación el
50 correspondiente recubrimiento de Zn formado correspondientemente de zinc o una aleación de zinc se adhiese de manera segura sobre el sustrato de acero.

En relación con el procedimiento esta tarea se soluciona según la invención debido a que durante el revestimiento por inmersión en caliente de un producto plano de acero con presencia de altos contenidos de Mn se llevan a cabo
55 los pasos de trabajo indicados en la reivindicación 1.

En relación con el producto la tarea indicada anteriormente se ha solucionado además de ello mediante un producto plano de acero, el cual tiene según la invención las características indicadas en la reivindicación 8.

60 Según la invención, para el revestimiento por inmersión en caliente de un producto plano de acero con contenido de 2 – 35 % en peso de Mn en un desarrollo de procedimiento continuo, se proporciona en primer lugar un producto plano de acero en forma de una banda de acero o chapa de acero. El modo de proceder conforme a la invención durante el procedimiento se adecua en particular para aquellas bandas de acero de alta aleación, para garantizar altas resistencias y buenas propiedades de alargamiento.

65 Las bandas de acero, las cuales se proveen a modo de la invención mediante revestimiento por inmersión en

caliente de un recubrimiento de protección metálico, contienen (en % en peso) C: $\leq 1,6$ %, Mn: 2 - 35 %, Al: ≤ 10 %, Ni: ≤ 10 %, Cr: ≤ 10 %, Si: ≤ 10 %, Cu: ≤ 3 %, Nb: $\leq 0,6$ %, Ti: $\leq 0,3$ %, V: $\leq 0,3$ %, P: $\leq 0,1$ %, B: $\leq 0,01$ %, Mo: $\leq 0,3$ %, N: $\leq 1,0$ %, resto hierro e impurezas inevitables.

- 5 Los efectos logrados mediante la invención tienen un efecto particularmente ventajoso en el revestimiento de bandas de acero de alta aleación, las cuales contienen contenidos de manganeso de al menos 6 % en peso. De esta manera puede verse que un material de base de acero, el cual contiene (en % en peso) C: $\leq 1,00$ %, Mn: 20,0 - 30,0 %, Al: $\leq 0,5$ %, Si: $\leq 0,5$ %, B: $\leq 0,01$ %, Ni: $\leq 3,0$ %, Cr: $\leq 10,0$ %, Cu: $\leq 3,0$ %, N: $< 0,6$ %, Nb: $< 0,3$ %, Ti: $< 0,3$ %, V: $< 0,3$ %, P: $< 0,1$ %, resto hierro e impurezas inevitables, puede revestirse particularmente bien de un
10 recubrimiento de protección contra la corrosión.

- Lo mismo tiene validez cuando se usa como material de base un acero, el cual contiene (en % en peso) C: $\leq 1,00$ %, Mn: 7,00 - 30,00 %, Al: 1,00 - 10,00 %, Si: $> 2,50$ - 8,00 % (siendo válido que la suma de contenido de Al y de contenido de Si sea de $> 3,50$ - 12,00 %), B: $< 0,01$ %, Ni: $< 8,00$ %, Cu: $< 3,00$ %, N: $< 0,60$ %, Nb: $< 0,30$ %, Ti: $< 0,30$ %, V: $< 0,30$ %, P: $< 0,01$ %, resto hierro e impurezas inevitables.
15

- Tal como en el revestimiento por inmersión en caliente habitual pueden revestirse como productos planos de acero tanto bandas de acero laminadas en caliente, como también laminadas en frío, a modo de la invención, siendo eficaz el procedimiento según la invención en particular en el procesamiento de banda de acero laminada en frío.
20

- Los productos planos puestos a disposición de este modo se recuecen en un paso de trabajo b). La temperatura de recocido T_g es en este caso de 600 – 1100 °C, mientras que la duración de recocido, durante la cual se mantiene el producto plano de acero a la temperatura de recocido, es de 10 – 240 s.
25

- Para la invención es decisivo que en caso de la temperatura de recocido T_g y duración de recocido mencionadas anteriormente actúe en relación con óxido de hierro FeO, presente sobre el producto plano de acero, de manera reductora y en relación con el manganeso contenido en el sustrato de acero, de manera oxidativa. Para ello la atmósfera de recocido contiene de 0,01 – 85 % en volumen de H₂, H₂O y como resto N₂, así como condicionado técnicamente impurezas inevitables y presenta un punto de condensación que se encuentra entre - 70 °C y + 60 °C, siendo válido para la relación H₂O/H₂:
30

$$8 \times 10^{-15} \cdot T_g^{3,529} < H_2O/H_2 \leq 0,957$$

- Según la invención ha de ajustarse por lo tanto la relación de H₂O/H₂ de tal manera que sea por un lado mayor a $8 \times 10^{-15} \cdot T_g^{3,529}$ y por otro lado como mucho de igual a 0,957, indicándose con T_g la correspondiente temperatura de recocido.
35

- En el caso de usos típicos en la práctica, los cuales tienen como fin en particular producir sobre el correspondiente sustrato de acero conforme a la invención un recubrimiento de aleación de zinc con contenido de Mg en un procedimiento de recocido de un paso, el punto de condensación de la atmósfera se encuentra preferentemente en el intervalo de - 50 °C a + 60 °C. Simultáneamente la atmósfera de recocido contiene en este caso normalmente de 0,1 – 85 % en volumen de H₂. Un modo de funcionamiento particularmente rentable del horno continuo usado según la invención para el recocido puede lograrse debido a que el punto de condensación de la atmósfera se mantiene entre - 20 °C a + 20 °C.
40
45

- Como resultado se produce de esta manera mediante un recocido llevado a cabo antes del revestimiento por inmersión en caliente sobre el producto plano de acero una capa de óxido mixto de Mn con un grosor de 20 – 400 nm, la cual cubre al menos por secciones el producto plano de acero, siendo particularmente ventajoso en lo que se refiere a la adherencia del recubrimiento de Zn sobre el estrato de acero cuando la capa de óxido mixto de Mn cubre la superficie del producto plano de acero tras el recocido esencialmente por completo. La capa de óxido mixto de Mn está definida en este caso en el sentido de la invención como MnO·Fe_{metal}. Es decir, en esta capa de óxido mixto de Mn existe hierro metálico y no como en el estado de la técnica, hierro oxidado.
50

- Según la invención se ajusta por lo tanto a través de al menos un nivel de recocido de manera precisa una capa de óxido mixto Mn, en cuanto que el recocido (paso de trabajo b)) se lleva a cabo en una atmósfera reductora para FeO y oxidativa para Mn.
55

- Ha podido verse de manera sorprendente que de esta manera se obtiene un producto plano de acero que asegura una buena humectación en caso del revestimiento por inmersión en caliente llevado a cabo a continuación. La capa de óxidos mixtos de Mn producida conforme a la invención sobre el sustrato de acero forma de igual manera una base de adherencia, sobre la cual de manera sorprendente se adhiere de manera particularmente segura la capa de zinc aplicada posteriormente. A diferencia del estado de la técnica descrito en el documento WO 2006/042930, la capa de óxido mixto de Mn en este caso durante el proceso de revestimiento por inmersión en caliente en su mayor medida se mantiene, de manera que también garantiza en el producto terminado la unión de recubrimiento de Zn y sustrato de acero. Tras el paso de recocido explicado anteriormente se fría el producto plano de acero recocido a una temperatura de entrada en baño, con la cual entra en el baño de masa fundida de Zn. La temperatura de
60
65

entrada en baño del producto plano de acero se encuentra normalmente en el intervalo de 310 – 710 °C.

A continuación se conduce el producto plano de acero enfriado a la temperatura de entrada en baño durante un tiempo de inmersión de 0,1 – 10 segundos, en particular 0,1 – 5 s, a través de un baño de masa fundida de Zn calentado a 420 – 520 °C, saturado de hierro, que consiste en el componente principal zinc y en impurezas inevitables, así con en 0,05 – 8 % en peso de Al y/o hasta 8 % en peso de Mg, en particular 0,05 – 5 % en peso de Al y/o hasta 5 % en peso de Mg. Adicionalmente existen en el baño de masa fundida opcionalmente Si < 2 %, Pb < 0,1 %, Ti < 0,2 %, Ni < 1 %, Cu < 1 %, Co < 0,3 %, Mn < 0,5 %, Cr < 0,2 %, Sr < 0,5 %, Fe < 3 %, B < 0,1 %, Bi < 0,1 %, Cd < 0,1 %, para ajustar de manera conocida en sí determinadas propiedades del recubrimiento.

El producto plano de acero revestido por inmersión en caliente de un recubrimiento de protección de Zn de protección contra la corrosión obtenido de esta manera finalmente se enfría, pudiendo ajustarse antes del enfriamiento de manera conocida en sí el grosor del recubrimiento.

El recubrimiento de Zn según la invención contiene necesariamente contenidos de Al de 0,05 – 8 % en peso y puede presentar de manera adicional contenidos de hasta 8 % en peso de Mg, estando limitado el límite superior de los contenidos de ambos elementos en la práctica normalmente a como máximo 5 % en peso.

Un producto plano de acero según la invención con un contenido de Mn de 2 – 35 % en peso y un recubrimiento de protección de Zn de protección contra la corrosión se caracteriza correspondiente debido a que el recubrimiento de protección de Zn presenta una capa de óxido mixto de Mn que cubre el y está adherida esencialmente al producto plano de acero, en la cual hay presencia de hierro metálico, y una capa de Zn que protege el producto plano de acero y la capa de óxido mixto de Mn adherida sobre éste con respecto al entorno.

Una adherencia particularmente buena de la capa de zinc sobre el sustrato de acero resulta cuando el recubrimiento de protección de Zn comprende una capa de $\text{Fe(Mn)}_2\text{Al}_5$ dispuesta entre la capa de óxido mixto de Mn y la capa de Zn. Ésta resulta cuando en el baño de masa fundida existe una cantidad suficiente de aluminio de 0,05 – 5 % en peso. La capa de $\text{Fe(Mn)}_2\text{Al}_5$ forma en este caso una capa de bloqueo, a través de la cual se evita de manera segura la reducción de la capa de óxido mixto de Mn durante la inmersión en caliente. En dependencia de en particular contenido de aluminio de entre 0,05 – 0,15 % en peso puede transformarse la capa de bloqueo en fases de FeZn, manteniéndose a pesar de ello la capa de óxido de Mn.

La capa de MnO y la capa de capa de $\text{Fe(Mn)}_2\text{Al}_5$ de un recubrimiento producido y con las características según la invención continúan asegurando de esta manera también tras el revestimiento por inmersión en caliente que la capa de Zn dispuesta por el exterior se adhiere en caso de altos grados de deformación fijamente sobre el sustrato de acero.

La presencia según la invención de una capa de óxido mixto de Mn sobre la superficie del sustrato de acero no tiene no obstante solo un efecto positivo cuando adicionalmente se forma la capa de $\text{Fe(Mn)}_2\text{Al}_5$, sino también cuando en el baño de masa fundida existe magnesio de forma adicional o alternativa al aluminio en cantidades eficaces. También al producirse una capa de recubrimiento de ZnMg sobre el sustrato de acero, la capa de MnO producida según la invención asegura una humectación particularmente buena y uniforme del producto plano de acero con al mismo tiempo adherencia óptima y mínimo riesgo de una formación de grietas o desprendimiento también en caso de altos grados de deformación.

Una configuración de la invención particularmente adecuada a la práctica resulta en este contexto cuando hay presencia de Al y Mg dentro de los límites indicados simultáneamente en el baño de masa fundida y tiene validez para la relación del contenido de Al % de Al y del contenido de Mg % de Mg: % de Al / % de Mg < 1. En esta configuración de la invención el contenido de Al del baño de masa fundida es por lo tanto siempre inferior a su contenido de Mg. Esto tiene la ventaja de que la formación de capa límite a la que aspira la invención conduce también sin un paso posterior de recocido particular en el marco del procedimiento según la invención a un aumento del hierro metálico en la capa de óxido mixto. El magnesio se caracteriza en este caso por un potencial de reducción mayor en MnO que el aluminio. Por esta razón se produce en presencia de contenidos de Mg más altos en la capa de masas fundidas una disolución forzada de la estructura de MnO de la capa de óxido mixto. Dado que el óxido mixto se disuelve más, hay a disposición efectivamente más hierro metálico "Fe_{metal}" de la "profundidad" de la capa de óxido mixto en el frente de la reacción capa de óxido mixto/baño de zinc, de manera que puede configurarse la capa límite de $\text{Fe(Mn)}_2\text{Al}_5$ que se cubre de manera particularmente efectiva como agente de adhesión. En correspondencia con ello la reducción de MnO contribuye mediante magnesio disuelto in-situ con efectividad particularmente alta a la configuración de capa límite buscada según la invención, que garantiza adherencia particularmente buena del recubrimiento de Zn.

El paso de recocido (paso de trabajo b)) llevado a cabo para la preparación del revestimiento por inmersión en caliente en el marco del procedimiento según la invención puede llevarse a cabo en uno o en varios pasos. En el caso de que el recocido se lleve a cabo en un paso, son posibles en dependencia del punto de condensación diferentes contenidos de hidrógeno en la atmósfera de recocido. En caso de encontrarse el punto de condensación en el intervalo de – 70 °C a + 20 °C la atmósfera de recocido puede contener al menos 0,01 % en volumen de H₂,

pero menos de 3 % en volumen de H₂. En caso de ajustarse por el contrario un punto de condensación de al menos + 20 °C hasta incluidos + 60 °C el contenido de hidrógeno debería encontrarse en el intervalo de 3 % a 85 %, para que la atmósfera actúe de forma reductora para hierro. Teniéndose en cuenta los otros parámetros a tenerse en consideración al llevarse a cabo el paso de recocido según la invención se alcanza de forma segura de esta manera el efecto reductor en relación con el eventualmente presente FeO y el efecto oxidativo en relación con el Mn presente en el sustrato de acero.

Si ha de recocerse por el contrario el producto plano de acero antes de introducirse en el baño de masa fundida en dos pasos, entonces puede pre conectarse para ello al paso de recocido llevado a cabo según la invención (paso de trabajo b) de la reivindicación 1) un paso de recocido adicional, en cuyo caso el producto plano de acero se mantiene a una temperatura de recocido de 200 – 1100 °C durante un tiempo de recocido de 0,1 – 60 s en una atmósfera oxidativa tanto para Fe como también para Mn, la cual contiene de 0,0001 – 5 % en volumen de H₂, como opcionalmente 200 – 500 ppm en volumen de O₂ y tiene un punto de condensación que se encuentra en el intervalo de – 60 °C a + 60 °C. A continuación se lleva a cabo entonces el paso de recocido según la invención con un punto de condensación en el intervalo de – 70 °C a + 20 °C en una atmósfera que contiene de 0,01 – 85 % de hidrógeno teniéndose en consideración los otros parámetros que han de tenerse en cuenta durante la realización del paso de recocido según la invención, antes de guiarse el producto plano de acero al baño de masa fundida.

Se alcanzan propiedades de adherencia óptimas del recubrimiento de Zn en un recubrimiento producido según la invención cuando el grosor de la capa de óxido mixto de Mn obtenida tras el recocido (paso de trabajo b)) es de 40 – 400 nm, en particular de hasta 200 nm.

Contribuye también a la optimización del comportamiento de deformación de un producto plano de acero producido según la invención cuando el producto plano de acero provisto de la capa de óxido mixto de Mn se somete antes de la introducción en el baño de masa fundida a un tratamiento de envejecimiento.

A continuación se explica la invención con mayor detalle mediante ejemplos de realización. Muestran:

La Fig. 1 un producto plano de acero provisto de un recubrimiento de Zn con contenido de Al en una representación en sección esquemática;

La Fig. 2 un biselado de una muestra de un producto plano de acero provisto de un recubrimiento de Zn;

La Fig. 3 un producto plano de acero provisto de un recubrimiento de ZnMg en una representación en sección esquemática;

La Fig. 4 un biselado de una muestra de un producto plano de acero provisto de un recubrimiento de ZnMg.

A partir de un acero con contenido de manganeso alto con la composición indicada en la tabla 1 se produjo de manera conocida una banda de acero laminada en frío.

Tabla 1

C	Mn	P	Si	V	Al	Cr	Ti	Nb
0,634	22,2	0,02	0,18	0,2	0,01	0,08	0,001	0,001
Resto de hierro e impurezas inevitables, indicaciones en % en peso								

Una primera muestra de la banda de acero laminada en frío fue recocida a continuación en un proceso de recocido llevado a cabo en un paso.

Para ello se calentó la muestra de banda de acero con una tasa de calentamiento de 10 K/s a una temperatura de recocido T_g de 800 °C, a la cual se mantuvo la muestra entonces durante 30 segundos. El recocido se produjo en este caso en una atmósfera de recocido, la cual consistía en un 5 % en volumen de H₂ y en un 95 % en volumen de N₂ y cuyo punto de condensación se encontraba en + 25 °C. A continuación se enfrió la banda de acero recocida con una velocidad de enfriamiento de 20 K/s a una temperatura de entrada en baño de 480 °C, a la cual se sometió en primer lugar durante 20 segundos a un tratamiento de envejecimiento. El tratamiento de envejecimiento se produjo en este caso en la atmósfera de recocido sin modificar. Sin abandonar la atmósfera de recocido se llevó la banda de acero a continuación a un baño de masa fundida de zinc saturada de Fe calentado a 460 °C, que además de Zn, impurezas inevitables y Fe contenía adicionalmente 0,23 % en peso de Al. Tras un tiempo de inmersión de 2 segundos se extrajo la banda de acero ya revestida por inmersión en caliente del baño de masa fundida y se enfrió a temperatura ambiente.

En una segunda prueba se recoció una segunda muestra de la banda de acero laminada en frío compuesta según la tabla 1 en un desarrollo de procedimiento también de desarrollo continuo en un proceso de dos pasos y a continuación se revistió por inmersión en caliente.

Para ello se calentó la banda de acero en primer lugar con una velocidad de calentamiento de 10 K/s a 600 °C y a

esta temperatura de recocido se mantuvo durante 10 segundos. La atmosfera de recocido contenía en este caso 2000 ppm de O₂ y como resto N₂. Su punto de condensación se encontraba en - 30 °C.

5 Directamente a continuación de ello se calentó la banda de acero en un segundo paso de recocido a una temperatura de recocido T_g de 800 °C, a la cual se mantuvo durante 30 segundos en una atmósfera de recocido con un 5 % en volumen de H₂, resto N₂, cuyo punto de condensación se encontraba en - 30 °C. A continuación se enfrió la banda de acero una vez más en atmósfera de recocido con una temperatura de enfriamiento de aproximadamente 20 K/s a 480 °C, y se sometió durante 20 segundos a un tratamiento de envejecimiento. A continuación de ello se llevó la banda de acero con una temperatura de entrada en baño de 480 °C a un baño de masa fundida calentado a 10 460 °C, saturado con Fe, que contenía por su parte 0,23 % en peso de Al, así como otros elementos en trazas de impurezas sin eficacia y como resto zinc. Tras un tiempo de inmersión de 2 segundos se extrajo entonces el producto plano de acero ya terminado de revestir por inmersión en caliente del baño de masa fundida y se enfrió a temperatura ambiente.

15 En la Fig. 1 se representa esquemáticamente la estructura del recubrimiento Z obtenido de esta manera sobre el sustrato de acero S. Según esto sobre el sustrato de acero S se encuentra una capa de óxido mixto de manganeso Mn_yO_x M (M = MnO·Fe), sobre la cual se ha formado una capa intermedia de Fe(Mn)₂Al₅ F (F = MnO·Fe (Mn)₂Al₅) o con contenidos de Al de como máximo 0,15 % en peso en el baño de masa fundida, una capa de FeMnZn, la cual por su parte con respecto al entorno está protegida por una capa de Zn, Zn (fase η). El grosor de la capa de óxido mixto de Mn M es en este caso de 20 – 400 nm, mientras que el grosor de la capa intermedia Fe(Mn)₂Al₅ F es de 10 20 – 200 nm. El grosor total de las capas de recubrimiento M y F es correspondientemente de 20 – 600 nm. La capa de zinc Zn es por el contrario con 3 – 20 μm claramente más gruesa.

25 En la Fig. 2 se reproduce un biselado de una muestra producida del modo descrito anteriormente. Pueden verse claramente el sustrato de acero S, así como la capa de óxido mixto de manganeso Mn_yO_x M que se encuentra por encima con hierro metálico incorporado, la capa intermedia de Fe(Mn)₂Al₅ F que se encuentra sobre la capa de óxido mixto M y la capa de Zn que se encuentra sobre la capa intermedia F.

30 Para la comprobación del éxito del modo de proceder según la invención se llevaron a cabo veinte pruebas adicionales 1 – 20, en cuyo caso el baño de masa fundida contenía además de Zn e impurezas inevitables, correspondientemente 0,23 % en peso de Al. En las muestras obtenidas de esta manera se comprobó correspondientemente el grado de humectación y la adherencia de zinc visualmente. Como principio de comprobación se usó la prueba de resistencia a impactos según SEP 1931. Los parámetros de prueba y los resultados de estas pruebas se indican en la tabla 2.

35 Además de ello se llevaron a cabo otras dieciséis pruebas 21 – 36, en cuyo caso el baño de masa fundida contenía además de Zn e impurezas inevitables, 0,11 % en peso de Al. Frente a la capa de bloqueo indicada en la prueba explicada arriba, configurada como capa Fe(Mn)₂Al₅, se ajustó en caso de este bajo contenido de Al del baño de masa fundida una capa de bloqueo de FeMnZn. En las muestras obtenidas de esta manera se comprobaron de igual 40 manera correspondientemente el grado de humectación y la adherencia de zinc. Los parámetros de prueba y los resultados de estas pruebas se indican en la tabla 3.

Basándose en pruebas adicionales de la banda de acero con contenido de manganeso alto laminada en frío del acero compuesto según la tabla 1 se evaluó la influencia del punto de condensación de la correspondiente 45 atmósfera de recocido en el resultado de revestimiento. Las muestras se sometieron para ello correspondientemente a un proceso de recocido, en el cual se calentaron igualmente con una velocidad de calentamiento de 10 K/s a una temperatura de recocido T_g de 800 °C. A esta temperatura de recocido se mantuvieron entonces las muestras durante 60 segundos. El recocido se produjo correspondientemente en una atmósfera de recocido, la cual consistió correspondientemente en 5 % en volumen de H₂ y 95 % en volumen de N₂, siendo variado el correspondiente punto 50 de condensación de la atmósfera de recocido entre - 55 °C y + 45 °C.

Tras el tratamiento térmico se enfrió la banda de acero recocida, tal como en el caso de la serie de pruebas descrita anteriormente, con una velocidad de enfriamiento de 20 K/s a una temperatura de entrada en baño de 480 °C, a la cual se sometió en primer lugar durante 20 segundos a un tratamiento de envejecimiento. El tratamiento de 55 envejecimiento se produjo en este caso en la atmósfera de recocido sin modificar. Sin abandonar la atmósfera de recocido se condujo la banda de acero a continuación a un baño de masa fundida de zinc saturado de Fe calentado a 460 °C, el cual, además de Zn, impurezas inevitables y Fe, contenía de manera adicional correspondientemente en combinación 0,4 % en peso de Al y 1,0 % en peso de Mg o solamente 0,14 % en peso, 0,17 % en peso o 0,23 % en peso de Al. Tras un tiempo de inmersión de 2 segundos se extrajo la banda de acero ya revestida por inmersión 60 en caliente del baño de masa fundida y se enfrió a temperatura ambiente.

En la Fig. 3 se representa esquemáticamente la estructura del recubrimiento de ZnMg Z' obtenido de esta manera sobre el sustrato de acero S'. Según esto sobre el sustrato de acero S' se encuentra una capa de óxido mixto de manganeso Mn_yO_x M' (M = MnO·Fe), sobre la cual se ha formado una capa intermedia de Fe(Mn)₂Al₅ F (F = MnO·Fe 65 (Mn)₂Al₅) o con contenidos de Al de como máximo 0,15 % en peso en el baño de masa fundida, una capa de FeMnZn, la cual por su parte con respecto al entorno está protegida por una capa de ZnMg. El grosor de la capa de

óxido mixto de Mn M' es de 20 – 400 nm, mientras que el grosor de la capa intermedia Fe(Mn)₂Al₅ F' es de 10 – 200 nm. El grosor total de las capas de recubrimiento M' y F' es correspondientemente de 20 – 600 nm. La capa de zinc ZnMg es por el contrario con 3 – 20 µm claramente más gruesa.

5 En la Fig. 4 se reproduce un biselado de una muestra producida del modo descrito anteriormente. Pueden verse claramente el sustrato de acero S', así como la capa de óxido mixto de manganeso Mn_yO_x M' que se encuentra por encima con hierro metálico incorporado, la capa intermedia de Fe(Mn)₂Al₅ F' que se encuentra sobre la capa de óxido mixto M y la capa de ZnMg que se encuentra sobre la capa intermedia F'.

10 Además de la variación ya mencionada de los puntos de condensación de la atmósfera de recocido se variaron en las veintiuna pruebas 37 – 57 llevadas a cabo para la comprobación del éxito del modo de proceder según la invención, los contenidos de Al y Mg del baño de masa fundida. En las muestras obtenidas de esta manera se comprobaron respectivamente el grado de humectación y la adherencia de zinc visualmente. Como principio de comprobación se usó también aquí la prueba de resistencia a impactos según SEP 1931. Los parámetros de prueba
15 y los resultados de estas pruebas se indican en la tabla 4.

Puede verse que en caso de presencia combinada de Al y Mg y de un ajuste del punto de condensación en el intervalo de – 50 °C a + 60 °C pueden producirse también en el proceso de recocido que se produce en un paso, de
20 manera fiable recubrimientos basados en zinc sobre sustratos de acero con contenido de manganeso alto.

Como comparación se obtuvieron de una banda de acero laminada en frío, la cual consistía en un acero Al-TRIP VS1, y una banda de acero, la cual consistía en un acero Si-TRIP VS2 también laminado en frío, otras correspondientes tres muestras V1-V3 y V4-V6. Las composiciones de los aceros VS1 y VS2 se indican en la tabla
25 5.

25

Tabla 5

	C	Mn	P	Si	V	Al	Cr	Ti	Nb
VS1	0,22	1,1	0,02	0,1	0,002	1,7	0,06	0,1	0,001
VS2	0,18	1,8	0,02	1,8	0,002	0	0,06	0,01	0,001
Resto de hierro e impurezas inevitables, indicaciones en % en peso									

También las muestras de comparación V1-V6 se calentaron térmicamente del modo descrito anteriormente para las
30 muestras según la invención, antes de revestirse por inmersión en caliente en el baño de masa fundida. El baño de masa fundida contenía en este caso además de Zn e impurezas inevitables correspondientemente 0,4 % en peso de Al y 1 % en peso de Mg. En las muestras V1-V6 revestidas de esta manera se comprobaron también correspondientemente el grado de humectación y la adherencia de zinc. Los parámetros de prueba y los resultados de estas pruebas se indican en la tabla 6. Se muestra que debido a los bajos contenidos de manganeso de los aceros VS1 y VS2 no se forma ninguna estructura MnO en la capa de oxidación mixta en la superficie del sustrato
35 de acero. Como consecuencia de ello tampoco se forma una capa de Fe(Mn)₂ de recubrimiento como agente de adhesión. Como resultado no se produce en el baño de masa fundida una reducción de MnO suficiente mediante magnesio disuelto, de manera que en las muestras de comparación no puede lograrse tampoco una suficiente humectación y en correspondencia tampoco una suficiente adherencia del revestimiento.

Tabla 2

N.º de prueba	Paso de recocido 1			Paso de recocido 2				Humedeción con zinc	Adherencia de zinc	Según la invención
	Temp. de recocido [°C]	Duración de recocido [s]	Contenido de O ₂ [ppm]	Temp. de recocido Tg [°C]	Duración de recocido [s]	Contenido de H ₂ [%]	Punto de condens. [°C]			
1				800	60	5	-50	No	No	No
2				800	60	5	-30	No	No	No
3				800	60	5	-15	Muy obst.	No	No
4				800	60	5	-5	Muy obst.	No	No
5				800	60	5	5	Muy obst.	No	No
6				800	60	5	+15	Obst.	Limitado	No
7				800	60	5	+25	Si	Si	Si
8				800	60	5	+45	Si	Si	Si
9	500	10	2000	800	30	5	-30	Puntos obst.	Si	Si
10	600	10	2000	800	60	5	-30	Si	Si	Si
11	700	10	2000	800	30	5	-15	Puntos obst.	Si	Si
12	800	10	2000	800	30	5	-15	Puntos obst.	Si	Si
13	500	10	2500	800	30	5	-15	Puntos obst.	Si	Si
14	600	10	2500	800	30	5	-30	Si	Si	Si
15	700	10	2500	800	30	5	-30	Si	Si	Si
16	800	10	2500	800	30	5	-30	Si	Si	Si
17	500	6	2500	800	30	5	-30	Puntos obst.	Si	Si
18	600	6	2500	800	30	5	-30	Si	Si	Si
19	700	6	2500	800	30	5	-30	Si	Si	Si
20	800	6	2500	800	30	5	-30	Si	Si	Si

Tabla 3

N.º de prueba	Paso de recocido 1			Paso de recocido 2				Adherencia de zinc	Según la invención
	Temp. de recocido [°C]	Duración de recocido [s]	Contenido de O ₂ [ppm]	Temp. de recocido Tg [°C]	Duración de recocido [s]	Contenido de H ₂ [%]	Punto de condens. [°C]		
21				800	60	5	- 50	No	No
22				800	60	5	- 30	No	No
23				800	60	5	- 15	Muy obst.	No
24				800	60	5	- 5	Muy obst.	No
25				800	60	5	+ 5	Muy obst.	No
26				800	60	5	+ 15	Obst.	No
27				800	60	5	+ 25	Si	Si
28				800	60	5	+ 45	Si	Si
29	500	10		800	30	5	- 30	Puntos obst.	Si
30	600	10	2000	800	60	5	- 30	Si	Si
31	700	10	2000	800	30	5	- 15	Puntos obst.	Si
32	800	10	2000	800	30	5	- 15	Puntos obst.	Si
33	500	10	2500	800	30	5	- 15	Puntos obst.	Si
34	600	10	2500	800	30	5	- 30	Si	Si
35	700	10	2500	800	30	5	- 30	Si	Si
36	800	10	2500	800	30	5	- 30	Si	Si

Tabla 4

N.º de prueba	Recocido			Baño de masa fundida		Humectación con zinc	Adherencia de zinc	Según la invención
	Temp. de recocido T _g [°C]	Tiempo de mant. [s]	Cont. de H ₂ [%]	P. de condens. [°C]	Cont. de Mg [% en peso]			
37.	800	60	5	+5	1	0,4	Si	Si
38.	800	60	5	+15	1	0,4	Si	Si
39.	800	60	5	+25	1	0,4	Si	Si
40.	800	60	5	+45	1	0,4	Si	Si
41.	800	60	5	-50	-	0,14	No	No
42.	800	60	5	-30	-	0,14	No	No
43.	800	60	5	-15	-	0,14	No	No
44.	800	60	5	-50	-	0,17	No	No
45.	800	60	5	-30	-	0,17	No	No
46.	800	60	5	-15	-	0,17	No	No
47.	800	60	5	-50	-	0,23	No	No
48.	800	60	5	-30	-	0,23	No	No
49.	800	60	5	-15	-	0,23	No	No
50.	800	60	5	-55	1	0,9	Puntos obst.	No
51.	800	60	5	-30	1	0,9	Si	Si
52.	800	60	5	-15	1	0,9	Si	Si
53.	800	60	5	-5	1	0,9	Si	Si
54.	800	60	5	-55	5	1	No	No
55.	800	60	5	-30	5	1	Si	Si
56.	800	60	5	-15	5	1	Si	Si
57.	800	60	5	-5	5	0,4	Si	Si

Tabla 6

N.º de prueba	Acero	Recocido			Baño de masa fundida		Humedectación con zinc	Adherencia de zinc	Según la invención
		Temp. de recocido Tg [°C]	Tiempo de mant. [s]	Cont. de H ₂ [%]	P. de condens. [°C]	Cont. de Mg [% en peso]			
V1	VS1	800	60	5	- 50	1	0,4	No	No
V2	VS1	800	60	5	- 30	1	0,4	No	No
V3	VS1	800	60	5	- 15	1	0,4	No	No
V4	VS2	800	60	5	- 50	1	0,4	No	No
V5	VS2	800	60	5	- 30	1	0,4	No	No
V6	VS2	800	60	5	- 15	1	0,4	No	No

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para revestir por inmersión en caliente un producto plano de acero consistente en (en % en peso) C: $\leq 1,6$ %, Mn: 2 - 35 %, Al: ≤ 10 %, Ni: ≤ 10 %, Cr: ≤ 10 %, Si: ≤ 10 %, Cu: ≤ 3 %, Nb: $\leq 0,6$ %, Ti: $\leq 0,3$ %, V: $\leq 0,3$ %, P: $\leq 0,1$ %, B: $\leq 0,01$ %, Mo: $\leq 0,3$ %, N: $\leq 1,0$ %, resto hierro e impurezas inevitables, de zinc o una aleación de zinc, que comprende los siguientes pasos de trabajo:
- proporcionar el producto plano de acero;
 - recocer el producto plano de acero
 - a una temperatura de recocido T_g de 600 – 1100 °C,
 - durante un tiempo de recocido de 10 – 240 s en una atmósfera de recocido de efecto reductor en relación con FeO presente en el producto plano de acero y oxidante en relación con el Mn contenido en el sustrato de acero, la cual contiene el 0,01 – 85 % en volumen de H₂, H₂O y como resto N₂, así como impurezas inevitables condicionadas técnicamente y presenta un punto de condensación que se encuentra entre – 70 °C y + 60 °C, siendo válido para la relación H₂O/H₂:

$$8 \times 10^{-15} \cdot T_g^{3,529} < H_2O/H_2 \leq 0,957,$$
 - enfriar el producto plano de acero recocido a una temperatura de entrada en el baño;
 - conducir el producto plano de acero enfriado a la temperatura de entrada en el baño durante un tiempo de inmersión de 0,1 – 10 s a través de un baño de masa fundida de Zn saturado con hierro, calentado a 420 – 520 °C, de manera que el producto plano de acero se reviste por inmersión en caliente de un recubrimiento de protección de Zn de protección contra la corrosión, consistiendo el baño de masa fundida de Zn en el componente principal zinc y en impurezas inevitables, así como en el 0,05 – 8 % en peso de Al y/o hasta el 8 % en peso de Mg, así como opcionalmente Si < 2 %, Pb < 0,1 %, Ti < 0,2 %, Ni < 1 %, Cu < 1 %, Co < 0,3 %, Mn < 0,5 %, Cr < 0,2 %, Sr < 0,5 %, Fe < 3 %, B < 0,1 %, Bi < 0,1 %, Cd < 0,1 %,
 - enfriar el producto plano de acero provisto del revestimiento de Zn que sale del baño de masa fundida.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el producto plano de acero se proporciona como banda de acero laminada en frío.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** al recocido (paso de trabajo b)) le precede un paso de recocido en el cual el producto plano de acero se mantiene a una temperatura de recocido de 200 – 1100 °C durante un tiempo de recocido de 0,1 – 60 s en una atmósfera oxidativa para Fe y Mn, que contiene el 0,0001 – 5 % en volumen de H₂ así como opcionalmente de 200 – 5500 ppm en volumen de O₂, y tiene un punto de condensación que se encuentra en el intervalo de – 60 °C a + 60 °C.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el tiempo de inmersión en el baño de masa fundida de Zn es de 0,1 – 5 s.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el baño de masa fundida de Zn contiene en cada caso tanto Al como también Mg.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado por que** el contenido de Al es en cada caso inferior al contenido de Mg del baño de masa fundida.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la temperatura del producto plano de acero al entrar en el baño de masa fundida es de 360 - 710 °C.
8. Producto plano de acero, con un sustrato de acero, que consisten en (en % en peso) C: $\leq 1,6$ %, Mn: 2 - 35 %, Al: ≤ 10 %, Ni: ≤ 10 %, Cr: ≤ 10 %, Si: ≤ 10 %, Cu: ≤ 3 %, Nb: $\leq 0,6$ %, Ti: $\leq 0,3$ %, V: $\leq 0,3$ %, P: $\leq 0,1$ %, B: $\leq 0,01$ %, Mo: $\leq 0,3$ %, N: $\leq 1,0$ %, resto hierro e impurezas inevitables, y con un recubrimiento de protección de Zn formado por zinc o por una aleación de zinc, que protege contra la corrosión, **caracterizado por que** el recubrimiento de protección de Zn presenta una capa de óxido mixto de Mn, consistente en MnO·Fe_{metal} que cubre esencialmente el producto plano de acero y está adherida al producto plano de acero, y una capa de Zn que protege frente al entorno el producto plano de acero y la capa de MnO·Fe_{metal} adherida sobre ella.
9. Producto plano de acero según la reivindicación 8, **caracterizado por que** el recubrimiento de protección de Zn comprende una capa de Fe(Mn)₂Al₅ dispuesta entre la capa de MnO·Fe_{metal} y la capa de Zn.
10. Producto plano de acero según una de las reivindicaciones 8 o 9, **caracterizado por que** el recubrimiento de protección de Zn comprende una capa de FeMnZn, la cual se encuentra entre la capa de MnO·Fe_{metal} y la capa de Zn.
11. Producto plano de acero según una de las reivindicaciones 8 a 10, **caracterizado por que** el recubrimiento de

protección de Zn está configurado como recubrimiento de aleación de ZnMg.

12. Producto plano de acero según una de las reivindicaciones 8 a 11, **caracterizado por que** está fabricado según el procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7.

5

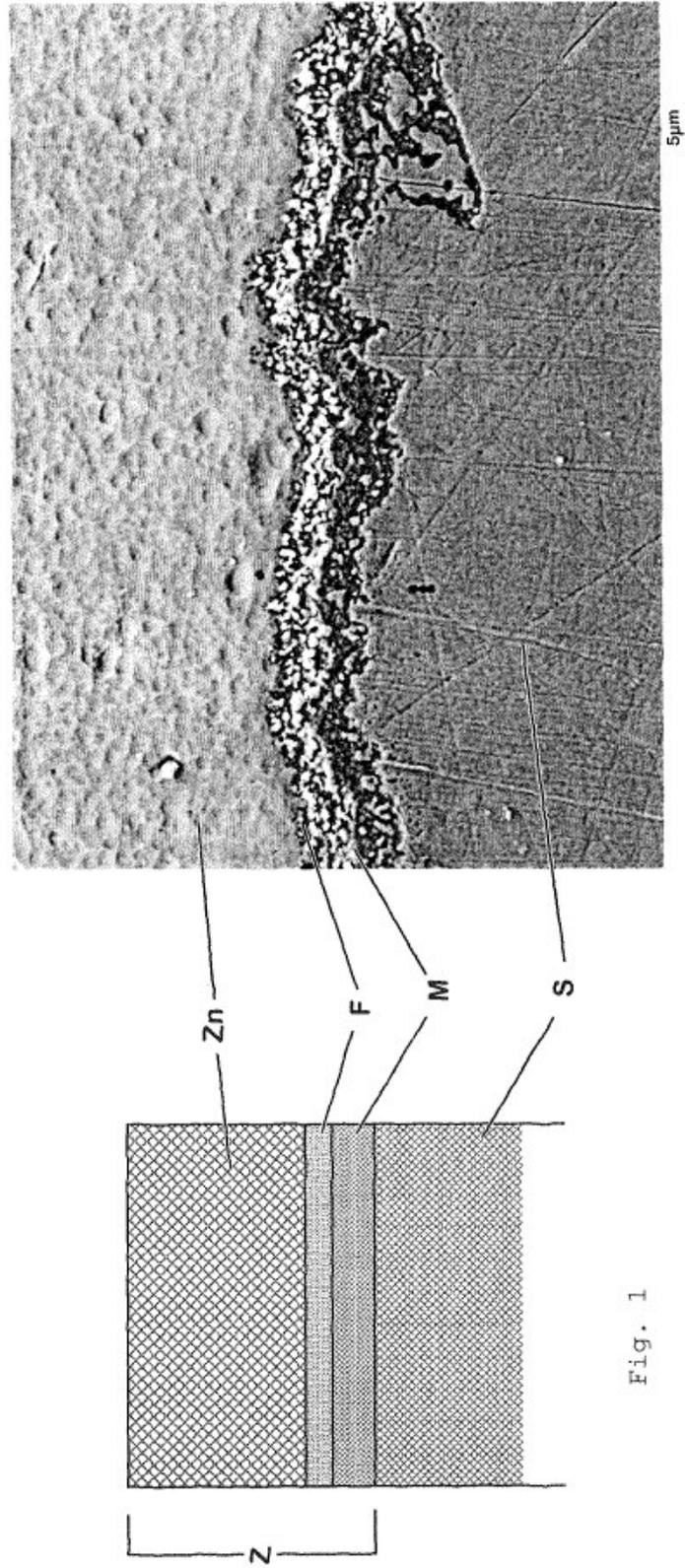


Fig. 2

Fig. 1

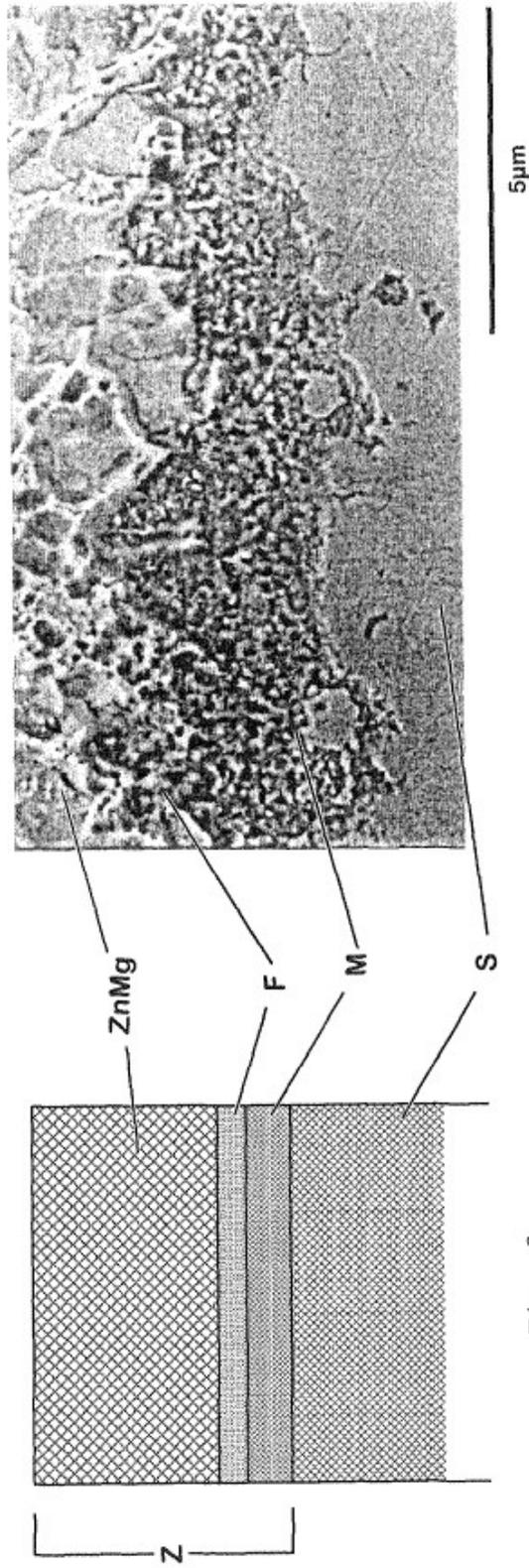


Fig. 4

Fig. 3