

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 723 278**

51 Int. Cl.:

C23C 2/26	(2006.01)
C22C 18/00	(2006.01)
C23C 2/06	(2006.01)
B32B 15/01	(2006.01)
C23C 2/40	(2006.01)
C22C 18/04	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.08.2013 PCT/EP2013/067781**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.03.2014 WO14033153**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.08.2013 E 13756105 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.02.2019 EP 2893051**

54 Título: **Procedimiento para aplicar un recubrimiento de protección sobre un producto plano de acero**

30 Prioridad:

03.09.2012 EP 12182842

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

23.08.2019

73 Titular/es:

**VOESTALPINE STAHL GMBH (100.0%)
Voest-Alpine-Strasse 3
4020 Linz, AT**

72 Inventor/es:

**RIENER, CHRISTIAN K.;
ANGELI, GERHARD;
HOFER, KLAUS y
FISCHER, WILHELM**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 723 278 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 aplicar un recubrimiento de protección sobre un producto plano de acero

5 La presente invención se refiere a un procedimiento con el cual pueden revestirse productos planos de acero de un recubrimiento de protección basado en zinc. La invención se refiere también a productos planos de acero, como una banda de acero o chapa de acero, en cuyo caso se ha aplicado al menos sobre uno de los lados del producto plano de acero un revestimiento de acero basado en zinc. Se trata también de un producto plano de acero con un correspondiente revestimiento de protección.

10 Es suficientemente conocido que para la mejora de la resistencia a la corrosión de productos planos de acero 100, como bandas de acero o chapas de acero, éstos se revisten de una aleación de zinc. Esto ocurre en la práctica habitualmente en cuanto que el producto plano de acero 100 se introduce proveniente de un horno, en un baño de aleación de zinc 11, tal como se indica en la Fig. 10 mediante una instalación 200 a modo de ejemplo. Para proteger el producto plano de acero 100 de oxidación se introduce normalmente a través de un distribuidor 12 en el baño de aleación de zinc 11. En el baño 11 se desvía el producto plano de acero 100 mediante un rodillo 13 y se mueve hacia arriba hacia el exterior del baño 11. Al salir de este baño 11, se barre el exceso de película de masa fundida adherida del producto plano de acero 100 con un chorro de gas de las boquillas 14 de una instalación de boquillas de eliminación de manera adaptada a la magnitud objetivo y el producto plano de acero 100 se lleva entonces a una zona de enfriamiento 15. Al salir del baño de aleación de zinc 11 el producto plano de acero 100 en forma de banda arrastra consigo una cantidad de aleación dependiente de la velocidad de banda. La cantidad de aleación se encuentra en un múltiplo de la aplicación de aleación deseada. Con el chorro dirigido (nitrógeno, aire o una mezcla de los mismos a 10 – 70 °C) de las boquillas 14 (de manera preferente se usan boquillas planas anchas) se retira tanta masa fundida de aleación hasta que queda la aplicación deseada sobre el producto plano de acero 100. El grosor de capa es entre otras una función de la velocidad de banda, de la presión de soplado y de la separación de las boquillas 14 con respecto al producto plano de acero 100 en forma de banda. El grosor de capa de la aleación de zinc sobre el producto plano de acero 100 puede estar influido por lo tanto por las boquillas 14. Son importantes además de ello no obstante también, propiedades inherentes de la composición de aleación. Este procedimiento de funcionamiento continuo se denomina en general revestimiento por inmersión en caliente.

Desde hace mucho se usan los llamados sistemas de capas de Zn-Mg-Al, los cuales despliegan ya con grosores de capa reducidos un efecto de protección contra la corrosión excelente. Los comportamientos metalúrgicos de un sistema de capas de Zn-Mg-Al complejo de este tipo en el baño por inmersión en caliente 11 puede determinarse solo laboriosamente desde el punto de vista termodinámico y han de hacerse suposiciones facilitadoras para poder simular el baño por inmersión en caliente 11 en sí mismo y el revestimiento de un producto plano de acero 100 de una capa de protección en un baño por inmersión en caliente 11 de este tipo. Esto se debe entre otras cosas a que el procedimiento del revestimiento por inmersión en caliente es un procedimiento dinámico, en el cual el producto plano de acero 100 en un procedimiento continuo se introduce en el baño 11 y se extrae del baño 11. Además de ello la composición del baño 11, es decir, las concentraciones presentes localmente de las partes de aleación individuales, puede modificarse momentáneamente de forma local y también la distribución de temperatura puede variar ligeramente. Existen ya numerosos estudios y solicitudes de patente, que se ocupan correspondientemente de aspectos parciales de sistemas de capas de Zn-Mg-Al en el baño por inmersión en caliente 11. A continuación se mencionan ejemplos:

40 – documento GB 1,125,965: este documento de patente más antiguo describe un sistema de capas de Zn-Mg-Al en el cual se predetermina el siguiente intervalo amplio para la composición de la aleación (en porcentaje en peso): $1 < \text{Mg} < 4$ y $0,05 < \text{Al} < 5$. Los ejemplos de realización concretos y la enseñanza técnica de este documento de patente más antiguo se refieren o bien a sistemas de capas de Zn-Mg-Al y a baños por inmersión en caliente cuya aleación tiene en concreto una de las siguientes composiciones de aleación (1. a 5.):

- 45
1. Mg = 2 % en peso, Al = 4 % en peso;
 2. Mg = 2,4 % en peso, Al = 3,2 % en peso;
 3. Mg = 2,4 % en peso, Al = 3,8 % en peso;
 4. Mg = 2,49 % en peso, Al = 4,39 % en peso;
 5. Mg = 2,5 % en peso, Al = 4,5 % en peso;

50 o a sistemas de capas de Zn-Mg-Al y a baños por inmersión en caliente cuya aleación tiene en concreto una de las siguientes composiciones de aleación (6. a 9.):

- 55
6. Mg = 2,77 % en peso, Al = 0 % en peso;
 7. Mg = 2,97 % en peso, Al = 0,12 % en peso;
 8. Mg = 3 % en peso, Al = 0 % en peso;
 9. Mg = 3 % en peso, Al = 0,2 % en peso;

- Documento WO2006/002843: esta solicitud de patente describe un sistema de capas de Zn-Mg-Al en el cual la composición de aleación (en porcentaje en peso) se predetermina de la siguiente manera: $0,3 < \text{Mg} < 2,3$ y $0,6 < \text{Al} < 2,3$. Según la enseñanza de esta solicitud de patente se define para la proporción de magnesio una ventana

relativamente grande de entre 0,3 % en peso y 2,3 % en peso. Para no influir negativamente en el trabajo de soldadura se fija según la enseñanza de esta solicitud de patente una proporción de aluminio de como máximo 2,3 % en peso.

- 5 - Documento EP 1 621 645 A1: esta solicitud de patente describe un sistema de capas de Zn-Mg-Al en el cual se usan aluminio y magnesio en la proporción de 1:1. En este documento se indica que la suma de estos elementos de aleación no debería ser demasiado alta debido a la formación de escoria en el baño. La enseñanza técnica del documento EP 1 621 645 A1 indica entre otras cosas, que se obtiene más allá de 2,3 % en peso de aluminio y 2,3 % en peso de magnesio un revestimiento cada vez más quebradizo, en el cual empeora también cada vez más la calidad de la superficie. Por esta razón se propone según esta solicitud de patente un intervalo de entre 10 0,6 y 1,3 % en peso de aluminio y de 0,6 a 1,3 % en peso de magnesio.
- Documento WO 2012 091385 A2: esta solicitud de patente describe también un sistema de capas de Zn-Mg-Al, añadiéndose en este caso además de Zn-Mg-Al un cuarto elemento (por ejemplo silicio o litio) al baño. Según esta solicitud de patente $[Al/(Al + Mg)]$ ha de quedar en un intervalo de entre 0,38 y 0,48. Esta indicación de intervalo puede convertirse en la siguiente indicación: $0,61 * Mg < Al < 0,77 * Mg$. De ello resulta que según la 15 enseñanza técnica del documento WO 2012 091385 A2 siempre ha de haber presente más magnesio que aluminio en la colada.
- Documento EP 1857566 A1: esta solicitud de patente describe por su parte un sistema de capas de Zn-Mg-Al en el cual se añaden en pequeñas cantidades otras sustancias (por ejemplo, Pb, Si y otras). Según la enseñanza técnica de este documento se prefiere sobre todo un baño de aleación que contenga entre 0,15 y 0,4 % en peso de aluminio y 0,2 a 2,0 % en peso de magnesio. Esta solicitud de patente describe que mediante el uso de la 20 enseñanza técnica descrita se obtiene una combinación óptima de alta resistencia a la corrosión y capacidad de soldadura optimizada.
- Documento EP 2119804 A1: también esta solicitud de patente describe un sistema de capas de Zn-Mg-Al, en el cual se añaden sustancias adicionales en pequeñas cantidades (hasta 0,3 % en peso). Según la enseñanza técnica de este documento se prefiere sobre todo un baño de aleación que contenga entre 2 y 8 % en peso de 25 magnesio. La tarea de esta solicitud de patente es la reducción de la ondulación de la capa de protección metálica solidificada.
- La publicación técnica "Solidification Structure of the Coating Layer on Hot-Dip Zn-11 % Al-3 % Mg-0.2 % Si Coated Steel Sheet" de K. Honda et al., Materials Transaction, vol. 49, Nº 6, 2008, páginas 1395 - 1400, describe un sistema de capas de Zn-Mg-Al que se produce a partir de un baño con un 11 % en peso de aluminio, un 3 % en peso de magnesio y un 0,2 % en peso de silicio. Se indica que mediante la estructura de solidificación pudo determinarse, a diferencia de en el estado de equilibrio, $MgZn_2$ en lugar de Mg_2Zn_{11} . Aparentemente en la 30 estructura de estudio especial y en las condiciones indicadas $MgZn_2$ se formó como estructura metaestable (denominada fase de Laves), Mg_2Zn_{11} por el contrario no. Otras indicaciones referentes a ello se desprenden de la disertación de E. De Bruycker "Zn-Al-Mg alloy coatings: thermodynamic analysis and microstructure related properties", Dissertation, Universidad de Gante, 2006.
- Existen también principios técnicos que se usan sobre todo en productos de la zona asiática, en cuyo caso no se accede a través de un surco eutéctico al producto de solidificación eutéctico. Estos principios se encuentran no obstante en el ámbito sobreeutéctico en por encima de 5 % en peso por elemento de aleación. Del documento de 40 solicitud de patente europeo EP 1466994 A1 se conoce por ejemplo un principio de este tipo, el cual presenta un producto metálico cuya capa de protección de Zn-Mg-Al contiene entre 2 y 19 % en peso de aluminio y entre 1 y 10 % en peso de magnesio.
- Documento JP 2002 285311 A: este documento describe una chapa de acero galvanizada en caliente de ZN-AL-MG, la cual presenta un buen equilibrio de resistencia a las grietas, resistencia al agarrotamiento, resistencia a la 45 corrosión y solidez de color, y su procedimiento de producción.

Además de la pura protección contra la corrosión, existen requisitos cada vez más amplios en lo que se refiere al acabado de superficie de productos planos de acero revestidos de zinc. Sobre todo la industria del automóvil, pero también el sector de la construcción, esperan productos, los cuales hagan frente a los más altos requisitos en lo que a superficie de refiere.

- 50 La aplicación de un revestimiento de protección basado en zinc es un procedimiento muy dinámico, el cual está determinado sobre todo a gran escala industrial por numerosos parámetros y magnitudes de influencia. Se han llevado a cabo en los últimos años diferentes intentos de manejar las instalaciones de galvanizado en caliente (como por ejemplo la instalación 200 mostrada en la Fig. 10) de tal manera que manteniéndose un buen efecto de protección contra la corrosión del revestimiento metálico pudiese aumentarse la calidad de las superficies provistas del revestimiento de protección basado en zinc. A ello se suma que el diagrama de fase de Al-Mg-Zn ternario de una 55 colada de ZnAlMg representa un sistema muy complejo con diferentes fases intermetálicas tanto de tipo binario como también terciario. La puesta a disposición de superficies homogéneas no es por lo tanto trivial.

Los problemas principales son en este caso a menudo desperfectos en la superficie, los cuales pueden darse durante la solidificación de los revestimientos de protección de ZnAlMg como consecuencia de oxidación selectiva de la película de masa fundida.

Otros aspectos, los cuales deben tenerse en consideración en la puesta a disposición de un revestimiento de protección de ZnAlMg adecuado, son la rentabilidad, el uso razonable de recursos valiosos y sobre todo el esfuerzo de energía que ha de llevarse a cabo durante la producción.

Resulta por lo tanto la tarea de crear un procedimiento, así como correspondientes productos planos de acero, que tengan en lo que a técnica de corrosión se refiere, un revestimiento de protección particularmente duradero y robusto, debiendo ser la superficie del revestimiento de protección particularmente homogénea y lisa. Se busca una calidad de superficie que cumpla con los más altos requisitos exigidos por el cliente.

- 5 Además de ello, este procedimiento ha de requerir en la medida de lo posible poco esfuerzo de energía, ser económico, sencillo y reproducible.

Resumen de la invención

10 Un procedimiento (por inmersión en caliente) continuo se pone a disposición según la reivindicación 1, dado que permite revestir un producto plano de acero de un revestimiento (de protección) metálico, que protege el sustrato de metal del producto plano de acero contra ataque corrosivo y otras influencias externas.

Según la invención se dispone en todas las formas de realización un baño metálico con una aleación de ZnAlMg, de la siguiente manera:

- la proporción de aluminio (en porcentaje en peso) es mayor que la proporción de magnesio (en porcentaje en peso);
- 15 – la proporción de aluminio (en porcentaje en peso) se encuentra en el intervalo de entre 2 y 2,9 por ciento en peso;
- la proporción de magnesio (en porcentaje en peso) se encuentra en el intervalo de entre 1,5 y 2,4 por ciento en peso;
- 20 – la relación de la proporción de magnesio (en porcentaje en peso) con respecto a la suma de la proporción de aluminio (en porcentaje en peso) y de la proporción de magnesio (en porcentaje en peso) se encuentra en el intervalo de entre 0,34 a 0,40;
- el resto son zinc e impurezas inevitables.

Según la invención estas impurezas inevitables se encuentran en todas las formas de realización en un intervalo que es claramente inferior a 1 por ciento en peso (% en peso).

25 El establecimiento del nuevo concepto de aleación de ZnAlMg resulta de las siguientes especificaciones y pruebas. En particular se varió en relación con pruebas concretas la composición del baño en un intervalo de 2,0 a 2,9 % en peso de Al y 1,5 a 2,4 % en peso de Mg. El nuevo concepto de aleación de ZnAlMg se determinó a partir de observaciones termodinámicas básicas y modelos simplificados derivados de ellas. Mediante pruebas concretas pudo comprobarse que el concepto de aleación conduce realmente a muy buenos resultados. Ha podido verse que 30 la masa fundida y su solidificación en el producto de acero plano están relacionadas originalmente con la apariencia óptica y la calidad de la superficie solidificada y que una predeterminación controlada del comportamiento de solidificación da lugar a excelentes resultados. Han servido en este caso correspondientes curvas de solidificación como puntos de referencia en bruto, para poder entender mejor la realización práctica.

35 Dado que evidentemente durante la solidificación de la aleación de ZnAlMg se presentan en el producto plano de acero varias fases y aleaciones diferentes unas junto a otras, e interactúan termodinámicamente entre sí, se buscó una vía practicable para recorrer un recorrido de solidificación diferente a hasta ahora. El objetivo es formar durante la solidificación de la capa de protección en la medida de lo posible un eutéctico ternario de los metales Zn, Al y Mg. Hasta ahora antes de la solidificación final de este eutéctico ternario existen esencialmente dos fases diferentes en el baño. En el caso de estas dos fases se trata de la fase de zinc primaria y de un eutéctico binario.

40 Es importante que el presente concepto de aleación permita al salir del baño por inmersión en caliente y al eliminar mediante boquilla, más grados de libertad (en el sentido de una ventana de producción más grande) para la optimización del proceso de eliminación, lo cual es muy ventajoso desde el punto de vista técnico del proceso y económico. De esta manera pueden ajustarse y optimizarse en amplios intervalos además de la optimización de la composición de aleación del baño, también los parámetros físicos (de manera preferente la ranura de los labios de 45 boquilla d de las boquillas y/o la separación z de las boquillas con respecto a la banda de acero) al salir del baño y eliminar, para lograr el resultado global deseado.

50 Según la invención pudo reducirse claramente durante la eliminación tras la salida del baño la aparición de defectos (como desperfectos de eliminación y defectos de topografía de superficie). Además de ello, pudo lograrse que el ajuste de los parámetros físicos (ranura de labios de boquilla d y/o la separación z de las boquillas con respecto a la banda de acero) durante la salida del baño y la eliminación sea posible dentro de ventanas de parámetro mayores que hasta ahora, sin que este tipo de ajustes conduzca al aumento de defectos en la banda de acero.

Según la invención pudo aumentarse también la llamada resistencia al óxido blanco en el surco tras prueba de corrosión con niebla salina del producto plano de acero con revestimiento de protección según la invención, lo cual es una gran ventaja con respecto a otros sistemas de aleación.

55 Según la invención no ha de eliminarse durante la solidificación hasta alcanzar el eutéctico ternario (en aproximadamente 343 °C) ni $MgZn_2$, ni una fase rica en aluminio, sino en la medida de lo posible solo zinc.

Según la invención el nuevo concepto de aleación se elige de tal manera que durante la solidificación resultan principalmente las dendritas de zinc primarias. La composición de la masa fundida puede desviarse no obstante debido a variaciones condicionadas por el sustrato, velocidad de tratamiento y presión de eliminación en la descarga de aleación, así como reducidas oscilaciones en el contenido de aleación de los bloques de zinc-aluminio-magnesio o carga, de la composición ideal según la invención, debido a lo cual, de manera no intencionada, justo antes de alcanzarse el eutéctico ternario, puede alcanzarse uno de los dos surcos eutécticos (o bien el surco rico en Mg o el surco rico en aluminio). Esto conduce entonces junto a la eliminación primaria de zinc, en una reducida medida también a la eliminación binaria de $MgZn_2$ y Zn y/o fase de zinc rica en aluminio. Es decir, pueden resultar zonas de $MgZn_2$ y/o zonas o fases de Al. El contenido, no intencionado, de fase rica en Mg o en Al eliminada de manera binaria se encuentra en la capa de Zn-Al solidificada siempre en menos del 10 % en peso, muy a menudo no obstante en menos del 5 % en peso.

El desarrollo del nuevo concepto de aleación se basa en observaciones teóricas en situaciones de equilibrio, diversas simulaciones y su puesta en práctica en pruebas prácticas concretas. Pudo mostrarse que la teoría, aunque parta en la mayoría de los casos de baños de aleación estáticos o de baños de aleación en equilibrio, puede trasladarse aproximadamente a la práctica. Se llevaron a cabo sobre todo también pruebas a gran escala de producción. En este caso pudo determinarse que es importante excluir la fase de Mg_2Zn_{11} termodinámicamente preferente. Si se excluye la fase de Mg_2Zn_{11} resulta otra vía de solidificación diferente a hasta ahora. Esta vía de solidificación se denomina en este caso a modo de simplificación como vía de solidificación casi monofásica, dado que se predetermina esta vía de solidificación de manera precisa de tal forma que hasta alcanzar el punto de solidificación del eutéctico ternario esencialmente solo se elimina una fase. Mediante la predeterminación de una composición de aleación concreta se influye de tal manera en la vía de solidificación que como consecuencia de ello resulta una vía de solidificación casi monofásica, que alcanza de manera relativamente directa el punto del eutéctico ternario. El nuevo concepto de aleación no recorre en este caso el recorrido en dirección de un surco eutéctico y entonces a lo largo de este surco hasta el punto del eutéctico ternario.

Según la invención la vía de solidificación casi monofásica se predetermina de tal manera que el eutéctico ternario de los metales Zn, Al y Mg resulta casi inmediatamente tras la fase de zinc primaria. Se fuerza el desarrollo de la solidificación de la aleación sobre el producto plano de acero mediante predeterminación de la relación de la proporción de aluminio (en porcentaje en peso) con respecto a la proporción de magnesio (en porcentaje en peso) en la dirección deseada. De esta manera se fuerza la vía de solidificación casi monofásica.

Según la invención se guía o se controla esta vía monofásica o vía de solidificación de manera preferente en todas las formas de realización de tal manera que se caracteriza principalmente por la solidificación primaria de dendritas de zinc (Z).

Según la invención el comportamiento de solidificación de los revestimientos de protección de ZnAlMg se adecua particularmente bien para mantener en el posterior proceso de la eliminación tras la salida del baño un revestimiento de protección de ZnAlMg, el cual se corresponde en la calidad y en el grosor de capa con los requisitos modernos del sector automovilístico y otros ámbitos. En particular se ha optimizado con la invención el esfuerzo de energía de tal manera que se obtiene a pesar de ello un buen comportamiento de solidificación.

Los estudios han mostrado que el concepto de aleación optimizado se ve tanto en la microestructura de la capa de protección de ZnAlMg generada, como también en el porcentaje de defectos reducido de la superficie de esta capa de protección de ZnAlMg. Una capa de protección de ZnAlMg de este tipo presenta claramente menos zonas con el eutéctico binario (BE) (correspondientes estructuras eutécticas binarias) y muestra principalmente dendritas de zinc y el eutéctico de ZnAlMg ternario (TE) (correspondientes estructuras eutécticas ternarias). En la práctica esta capa de protección de ZnAlMg puede estar provista eventualmente de un resto reducido de zonas o fases de Al y/o eutéctico binario de Zn y fase de $MgZn_2$.

Según la invención el proceso de solidificación en el producto plano de acero se predetermina o controla en todas las formas de realización de tal manera que la proporción de sustancia sólida se encuentra antes de la solidificación del eutéctico ternario en el intervalo de entre aproximadamente 0,4 y 0,6 (proporción molar de la sustancia sólida en el baño). Esta ventana de intervalo pudo derivarse de manera teórica a partir de curvas de solidificación y confirmarse mediante imágenes de lijado transversal de capas de protección, las cuales se produjeron con el procedimiento de la invención.

De manera preferente el proceso de solidificación se predetermina o se controla en el producto plano de acero en todas las formas de realización de tal manera que la proporción de sustancia sólida se encuentre antes de la solidificación eutéctica final, es decir, antes de alcanzarse el punto eutéctico, por debajo del 55 %.

De manera preferente se usa el nuevo concepto de aleación de la invención sobre llamados productos planos de acero revestidos por inmersión en caliente.

La invención posibilita excluir problemas de adherencia de capas o reducirlos con respecto a otras capas de protección de ZnAlMg de manera notable. Se conforma una estructura muy estable y homogénea en superficie como capa de protección.

5 A diferencia de lo que ocurre en el estado de la técnica, la proporción de aluminio y la proporción de magnesio se eligen de tal manera que existe claramente menos magnesio en comparación con el aluminio en el baño de masa fundida. La proporción de aluminio junto con la proporción de magnesio es según la invención en todas las formas de realización inferior al 5,3 % en peso, con un máximo de 2,9 % en peso de proporción de aluminio y con un máximo de 2,4 % en peso de proporción de magnesio.

10 A diferencia de lo que ocurre en el estado de la técnica, se eligieron según la invención los componentes de la aleación (sobre todo la proporción de aluminio y la proporción de magnesio) de tal manera que se alcanza un consumo de energía lo más reducido posible (o un balance energético óptimo). En este caso es importante por un lado el consumo energético directo durante la fusión, el revestimiento y la eliminación. Contribuyendo también notablemente por otro lado sobre todo el esfuerzo de energía de los materiales usados.

Unas proporciones de aluminio y de magnesio más altas que aquellas imprescindibles por razones metalúrgicas para lograr calidad de superficie, resultan en este aspecto (ecológico/energético) no razonables. En este sentido la invención ofrece una clara ventaja con respecto a otros sistemas de aleación, los cuales prevén altas aleaciones de aluminio y magnesio.

15 El procedimiento de aleación según la invención representa un nivel óptimo en lo que se refiere a

- contenido de aleación mínimo aportable en relación con la calidad de superficie de capa exterior,
- evitación de eliminaciones secundarias en las zonas de los surcos eutécticos del sistema ternario de Zn-Al-Mg rico en Zn, en particular fases de $MgZn_2$,
- 20 - resistencia a la corrosión mejorada en algunos ámbitos de uso (comparado con revestimientos de zinc y de zinc-hierro),
- un uso preservador de recursos, razonable ecológicamente y sostenible en el sentido del ciclo del producto.

La invención puede usarse tanto sobre aceros laminados en caliente, como también en frío, y en correspondientes productos planos de acero.

Otras configuraciones ventajosas de la invención conforman los objetos de las reivindicaciones dependientes.

25 Dibujos

A continuación se describen ejemplos de realización con mayor detalle mediante referencia a los dibujos.

- La FIG. 1A muestra una representación esquemática de un triángulo de contenidos de un baño de aleación de ZnAlMg;
- 30 La FIG. 1B muestra una representación esquemática del triángulo de contenidos de la Fig. 1A, mostrándose líneas de coordenadas y representándose sombreada la zona rica en zinc;
- La FIG. 1C muestra una ampliación esquemática de la zona rica en zinc de la Fig. 1B, mostrándose líneas de coordenadas y representándose de manera esquemática la vía de solidificación casi monofásica de la invención;
- 35 La FIG. 2A muestra una representación de 3 dimensiones en la cual se indican las proporciones del sistema ternario de Al-Mg-Zn en la zona bidimensional y hacia arriba hacia el interior del espacio la temperatura (T). De esta representación se desprende el desarrollo del punto de estado según la invención (es decir, la vía de solidificación casi monofásica);
- La FIG. 2B muestra una representación de dos dimensiones de la zona rica en zinc de la Fig. 2A, habiéndose proyectado en el plano la vía de solidificación casi monofásica de la Fig. 2A;
- 40 La FIG. 3 muestra una representación esquemática de otro triángulo de contenidos del sistema de Zn-Al-Mg en forma no a escala;
- La FIG. 4 muestra una representación esquemática de una curva de solidificación clásica de un baño de Zn-Al-Mg, que comprende 2,0 por ciento en peso de aluminio y 2,0 por ciento en peso de magnesio;
- 45 La FIG. 5 muestra una representación esquemática de una curva de solidificación clásica de un baño de Al-Mg-Zn, que comprende 2,0 por ciento en peso de aluminio y 2,0 por ciento en peso de magnesio, habiéndose excluido aquí la fase de Mg_2Zn_{11} ;
- La FIG. 6 muestra una representación esquemática de una curva de solidificación determinada teóricamente de un baño de Al-Mg-Zn de la invención, el cual comprende a modo de ejemplo 2,5 por ciento en peso de aluminio y 1,6 por ciento en peso de magnesio, habiéndose excluido también aquí la fase de Mg_2Zn_{11} (el punto eutéctico se indica con E);
- 50 La FIG. 7 muestra una representación esquemática de una relación a modo de ejemplo, según la invención, entre la proporción de aluminio y la proporción de magnesio;
- La FIG. 8 muestra una representación esquemática de un lijado transversal a través de una zona superior de un producto plano de acero y una capa de protección de ZnAlMg convencional, habiéndose producido esta capa de protección a partir de un baño de Al-Mg-Zn con 2,0 por ciento en peso de aluminio y 2,0 por ciento en peso de magnesio;
- 55 La FIG. 9 muestra una representación muy esquematizada de un lijado transversal a través de una zona superior de un producto plano de acero con una capa de protección de ZnAlMg según la invención,

habiéndose producido esta capa de protección a partir de un baño de Al-Mg-Zn con 2,5 por ciento en peso de aluminio y 1,6 por ciento en peso de magnesio (la proporción del eutéctico binario BE es inferior a < 10 % y de manera preferente < 5 %);

- 5 **La FIG. 10** muestra una representación muy esquematizada de una instalación conocida para galvanizar en caliente;
- La FIG. 11** muestra una representación a modo de tabla muy esquematizada de la intensidad de defectos, los cuales aparecen durante un revestimiento de protección de Zn-Al-Mg convencional en comparación con el revestimiento de protección según la invención.

Descripción detallada

- 10 Según la invención se trata de un baño de aleación de ZnAlMg 11 (véase por ejemplo la Fig. 10). Este baño de aleación 11 y la aleación producida a partir de ello (capa de protección 10 de la Fig. 9) comprenden esencialmente los tres componentes Zn, Al y Mg y eventualmente impurezas inevitables. Estas impurezas inevitables se encuentran de manera preferente en todas las formas de realización de la invención en un intervalo que es claramente inferior a 1 % en peso.

- 15 El estado de una correspondiente aleación se fija a través de tres variables, y concretamente a través de la temperatura T y a través de dos indicaciones de contenido (indicaciones de concentración). De esta manera queda claro también el contenido del tercer componente. Para este tipo de sistemas ternarios no es posible una representación bidimensional de los diagramas de fase y se usan por lo tanto representaciones tridimensionales. La superficie de base de esta representación describe los contenidos y hacia arriba hacia el interior del espacio se indica la temperatura. Zonas de una y de varias fases conforman en esta representación cuerpos tridimensionales. Una correspondiente representación a modo de ejemplo se desprende de la Fig. 2A, que será descrita más adelante.

- La superficie de base de un diagrama de fases ternario puede representarse como triángulo de contenidos, tal como se muestra para un baño de aleación de ZnAlMg en la Fig. 1A. Los contenidos de los tres componentes Zn, Al y Mg se representan mediante x_{Zn} , x_{Al} y x_{Mg} . Dado que solo dos contenidos son independientes entre sí, pueden representarse los tres contenidos como un punto en el triángulo de contenidos. Tiene validez:

$$x_{Zn} + x_{Al} + x_{Mg} = 100 \% \quad [1]$$

Las indicaciones (contenidos) en porcentaje en peso (% en peso) de los tres componentes Zn, Al y Mg junto con eventuales impurezas dan como resultado en suma siempre 100.

- 30 En la Fig. 1A P es una aleación a modo de ejemplo. En este caso las separaciones de punto P de los lados del triángulo equilátero se corresponden con los tres contenidos x_{Zn} , x_{Al} y x_{Mg} . Para cada punto en el triángulo equilátero la suma de las tres separaciones de los lados es concretamente igual a la altura del triángulo. La altura del triángulo se iguala a 100 %. Para una lectura más sencilla se usa una red de coordenadas de triángulo. Dado que en el caso de la invención se trata de un baño rico en zinc, en el cual la proporción de zinc es mayor al 90 %, es decir, $x_{Zn} > 90$, el ángulo inferior derecho del triángulo de contenidos es particularmente importante. En la Fig. 1B se indican las siguientes líneas de la red de coordenadas del triángulo: $x_{Zn} = 50$ y $x_{Zn} = 90$ como paralelas con respecto al lado Mg-Al; $x_{Mg} = 10$ como paralela con respecto al lado Al-Zn y $x_{Al} = 10$ como paralela con respecto al lado Mg-Zn. Para aleaciones con una proporción de zinc, la cual es superior al 90 %, ha de observarse con mayor detalle por lo tanto el triángulo sombreado de la Fig. 1B.

- 40 Dependiendo de las medidas de los ejes de la red de coordenadas del triángulo pueden leerse a partir de este tipo de imágenes o bien indicaciones en % en peso (porcentaje en peso) o indicaciones en % de átomos (porcentaje de átomos). La diferencia entre las indicaciones en % en peso e indicaciones en % de átomos es aproximadamente un factor 2,4 referido a los elementos de aleación aluminio y magnesio. En relación con la presente descripción y los dibujos se trata de % en peso en caso de no indicarse de manera explícita algo diferente.

- 45 En la Fig. 1C se representa el triángulo sombreado de la Fig. 1B ampliado y sin sombrear. En la Fig. 1C se han indicado las siguientes líneas de la red de coordenadas del triángulo (indicaciones en % en peso): $x_{Zn} = 90$, $x_{Zn} = 95$ y $x_{Zn} = 99$ como paralelas con respecto al lado Mg-Al; $x_{Mg} = 10$, $x_{Mg} = 2$ y $x_{Mg} = 1$ como paralelas con respecto al lado Al-Zn, así como $x_{Al} = 10$, $x_{Al} = 3$ y $x_{Al} = 1$ como paralelas con respecto al lado Mg-Zn.

- 50 Según la invención la relación de la proporción de magnesio (en porcentaje en peso) con respecto a la suma de la proporción de aluminio (en porcentaje en peso) y de la proporción de magnesio (en porcentaje en peso) se encuentra en el intervalo de entre 0,34 a 0,40. La siguiente tabla 1 (los ejemplos 3.2, 4.2 y 4.3 son según la reivindicación 1) indica algunos pares de cifras, que se han determinado mediante series de pruebas.

Tabla 1:			
Ejemplo (serie de pruebas)	Aluminio en % en peso (x)	Magnesio en % en peso (y)	Ecuación [2]: $y/(x+y)$
1.1	2	0,9	0,31
1.2	2	1,1	0,355
1.3	2	1,3	0,394
2.1	2,3	1,4	0,378
2.2	2,3	1,6	0,41
2.3	2,3	1,8	0,439
3.1	2,5	1,4	0,378
3.2	2,5	1,6	0,39
3.3	2,5	1,8	0,419
4.1	2,7	1,4	0,341
4.2	2,7	1,6	0,372
4.3	2,7	1,8	0,4

5 Cuando se ordena la última columna de la tabla 1 en orden ascendente resulta el siguiente intervalo de cifras de 0,31 a 0,44 (redondeado de 0,439), tal como se muestra en la última columna de la tabla 2 (los ejemplos 3.2, 4.2 y 4.3 son según la reivindicación 1).

Tabla 2:			
Ejemplo (serie de pruebas)	Aluminio en % en peso (x)	Magnesio en % en peso (y)	Ecuación [2]: $y/(x+y)$
1.1	2	0,9	0,31
4.1	2,7	1,4	0,341
1.2	2	1,1	0,355
4.2	2,7	1,6	0,372
2.1	2,3	1,4	0,378
3.1	2,5	1,4	0,378
3.2	2,5	1,6	0,39
1.3	2	1,3	0,394
4.3	2,7	1,8	0,4
2.2	2,3	1,6	0,41
3.3	2,5	1,8	0,419
2.3	2,3	1,8	0,439

10 Puede comprobarse además de ello que la proporción de magnesio (en porcentaje en peso) en todas las formas de realización se comporta de manera proporcional con respecto a la proporción de aluminio (en porcentaje en peso), tal como se desprende de las dos columnas centrales de la tabla 1. La tabla 3 reproduce (los ejemplos 3.2, 4.2 y 4.3 son según la reivindicación 1) las mismas series de pruebas, estando ordenados los valores de la última columna de

la tabla 3 en orden ascendente.

Tabla 3:			
Ejemplo (serie de pruebas)	Aluminio en % en peso (x)	Magnesio en % en peso (y)	Ecuación [4]: x-y
2.3	2,3	1,8	0,5
1.3	2	1,3	0,7
2.2	2,3	1,6	0,7
3.3	2,5	1,8	0,7
1.2	2	1,1	0,9
2.1	2,3	1,4	0,9
3.2	2,5	1,6	0,9
4.3	2,7	1,8	0,9
1.1	2	0,9	1,1
3.1	2,5	1,4	1,1
4.2	2,7	1,6	1,1
4.1	2,7	1,4	1,3

- 5 La composición de aleación de la masa fundida de ZnAlMg en el baño de zinc se ajusta según la invención en función de análisis del desarrollo de curvas de enfriamiento calculadas teóricamente. Ha de tenerse en consideración que el enfriamiento (tasa de enfriamiento), en el cual se basa la simulación, es diferente a la tasa de enfriamiento real en el galvanizado. La tendencia es no obstante en el caso de curvas de enfriamiento determinadas teóricamente con exclusión de Mg_2Zn_{11} y en el caso del galvanizado concreto, la misma. Una curva de enfriamiento según la Fig. 6 sirve por lo tanto en cierto modo como punto de referencia o línea de guía.
- 10 En la Fig. 4 se muestra una primera curva de enfriamiento, la cual reproduce una composición convencional de un baño de ZnAlMg con 2,0 % en peso de Al y 2,0 % en peso de Mg. En la Fig. 5 se muestra una curva de enfriamiento, la cual reproduce una composición convencional de un baño de ZnAlMg con 2,0 % en peso de Al y 2,0 % en peso de Mg, habiéndose excluido ahora de manera consciente en el cálculo de la curva de enfriamiento la fase de Mg_2Zn_{11} preferente termodinámicamente.
- 15 En la Fig. 6 se muestra por el contrario una curva de enfriamiento teórica, la cual reproduce una composición según la invención de un baño de ZnAlMg con 2,5 % en peso de Al y 1,6 % en peso de Mg, habiéndose excluido también aquí en el cálculo la fase de Mg_2Zn_{11} preferente termodinámicamente. Mediante la Fig. 6 puede verse que mediante la exclusión de la fase de Mg_2Zn_{11} y mediante el establecimiento de una relación especial entre la proporción de aluminio (en porcentaje en peso) y la proporción de magnesio (en porcentaje en peso) se produce un paso casi directo de la solidificación de las dendritas de zinc (sección de curva 2 en estas figuras) a la solidificación del eutéctico ternario TE (sección de curva 4 en estas figuras). El punto del eutéctico ternario está (tal como también en las figuras 2 y 3) indicado con "E". Puede comprobarse además de ello a partir de la curva de enfriamiento teórica de la Fig. 6, que el paso a la solidificación del eutéctico ternario TE (sección de curva 4) se encuentra en el intervalo de entre 0,4 y 0,6. De manera preferente la proporción de sustancia sólida en el baño se encuentra en todas las formas de realización de la invención por debajo del 50 %, es decir, en el intervalo de < 0,5.
- 20
- 25 Las curvas de enfriamiento en las figuras 4, 5 y 6 muestran la solidificación de una masa fundida definida (contenidos de Zn, Al y Mg), en cuanto que el tipo de la fase resultante en este caso se indica como proporción de sustancia sólida (eje X; proporción molar de la sustancia sólida que se forma en el baño) frente a la temperatura (eje Y; en grados Celsius). La zona indicada con "1" de estos diagramas representa la fase líquida en el baño. "2" indica la solidificación de las dendritas de zinc primarias. En la Fig. 4 la masa fundida comienza a solidificarse en el baño a aproximadamente 367 °C. En la Fig. 5 la solidificación comienza también en aproximadamente 367 °C y en la Fig. 6 en aproximadamente 372 °C. "3" indica la solidificación del eutéctico binario y "4" indica el intervalo de la solidificación del eutéctico ternario, que según la invención comprende intervalos/zonas con zinc puro, intervalos/zonas con aleaciones de $MgZn_2$ e intervalos/zonas muy pequeñas con fase de Al. Los valores reales pueden desviarse en la práctica ligeramente de los valores teóricos de las curvas de enfriamiento, pero es posible
- 30
- 35 una declaración cualitativa.

La Fig. 4 muestra una curva de enfriamiento calculada de manera estándar a partir del conocido sistema de tres sustancias de Zn-Al-Mg (con 2,0 % en peso de Al y 2,0 % en peso de Mg), no habiéndose excluido, tal como habitual hasta el momento, la fase de Mg_2Zn_{11} preferente termodinámicamente. Para la Fig. 5 no se ha usado por el contrario la curva de enfriamiento calculada de manera estándar a partir del conocido sistema de tres sustancias de Zn-Al-Mg, sino una forma modificada de esta curva. La modificación se encontró en la continuación de cálculo de la fase de Mg_2Zn_{11} preferente termodinámicamente, dado que esta fase no pudo detectarse en capas solidificadas y producidas industrialmente.

Mediante la Fig. 6 puede verse que la curva de solidificación determinada teóricamente se ha modificado claramente con respecto a los principios tenidos en cuenta hasta ahora. La curva de solidificación según la Fig. 6 no muestra ningún eutéctico binario BE o ya solo una proporción reducida insignificante del eutéctico binario BE.

La relación entre la proporción de magnesio (en porcentaje en peso) y la proporción de aluminio (en porcentaje en peso) puede describirse de manera alternativa también mediante la siguiente ecuación [4], habiéndose extraído los valores límite 0,5 y 1,3 de la última columna de la tabla 3:

$$0,5 < x - y < 1,3 \quad [4]$$

De manera particularmente preferente estos valores límite se encuentran para todas las formas de realización en 0,5 y 1,1.

La ecuación [4] define una relación proporcional entre la proporción de magnesio (en porcentaje en peso) y la proporción de aluminio (porcentaje en peso). De manera preferente existe en todas las formas de realización de la invención una relación proporcional lineal, la cual se representa gráficamente en la Fig. 7. En la Fig. 7 se muestran tres correspondientes rectas, indicándose x en el eje horizontal e y en el eje vertical. X se corresponde con la proporción de aluminio en porcentaje en peso e y se corresponde con la proporción de magnesio en porcentaje en peso. En la Fig. 7 se indica una ventana F1, la cual fija un intervalo particularmente preferente. La ventana F1 muestra el intervalo en el cual la proporción de aluminio se encuentra entre 1,8 y 3,0 por ciento en peso y la proporción de magnesio se encuentra en el intervalo entre 1,3 y 2,7 por ciento en peso. La ventana F2 muestra el intervalo según la invención, en el cual la proporción de aluminio se encuentra en el intervalo de entre 2 y 2,9 por ciento en peso y la proporción de magnesio en el intervalo de entre 1,5 y 2,4 por ciento en peso.

En general puede comprobarse que la aleación se caracteriza porque la proporción de aluminio (en porcentaje en peso) y la proporción de magnesio (en porcentaje en peso) se encuentran en el intervalo de la Fig. 1, que la proporción de magnesio (en porcentaje en peso) se comporta proporcionalmente en relación con la proporción de aluminio (en porcentaje en peso) y que la proporción de magnesio (en porcentaje en peso) es siempre claramente inferior a la proporción de aluminio (en porcentaje en peso). La relación es por lo tanto asimétrica.

A diferencia del estado de la técnica enumerado a modo de ejemplo inicialmente, la proporción de aluminio x y la proporción de magnesio y se eligen de tal manera que existe claramente menos magnesio en comparación con el aluminio en el baño de masa fundida (esta indicación no tiene validez para el documento GB 1,125,965). La siguiente tabla 4 (los ejemplos 3.2, 4.2 y 4.3 son según la reivindicación 1) se ha derivado de la tabla 1, indicándose en la última columna qué porcentaje de magnesio se usa, es decir, de dispone, en la masa fundida en relación con el aluminio. En la columna izquierda se representan los resultados de las pruebas de una serie de pruebas de la invención mediante un esquema de evaluación simplificado. Los resultados particularmente ventajosos en el sentido de la tarea se indican mediante (+++). Los resultados no tan excelentes, pero aún así buenos, se indican mediante (++) . Los resultados buenos se indican mediante (+).

Tabla 4:

Ejemplo pruebas)	(serie de	Aluminio en % en peso (x)	Magnesio en % en peso (y)	y en porcentaje de x (con x = 100 %)
1.1 / (+)		2	0,9	45
1.2 / (+)		2	1,1	55
1.3 / (+)		2	1,3	65
2.1 / (+)		2,3	1,4	60,87
2.2 / (++)		2,3	1,6	69,57
2.3 / (+++)		2,3	1,8	78,26
3.1 / (+)		2,5	1,4	56
3.2 / (+++)		2,5	1,6	64

(continuación)

Ejemplo (serie de pruebas)	Aluminio en % en peso (x)	Magnesio en % en peso (y)	y en porcentaje de x (con x = 100 %)
3.3 / (++)	2,5	1,8	72
4.1 / (+)	2,7	1,4	51,85
4.2 / (++)	2,7	1,6	59,26
4.3 / (+++)	2,7	1,8	66,67

5 Unos resultados muy particularmente preferentes los ofrece una composición con una proporción de aluminio (en porcentaje en peso) de 2,5 y una proporción de magnesio (en porcentaje en peso) de 1,6. En la representación de la Fig. 1C se trata de una representación esquemática. En la Fig. 1C se indica el correspondiente punto en el triángulo de contenidos con P1. La vía de solidificación casi monofásica deseada, que conduce en dirección del punto eutéctico ternario, se indica en la Fig. 1C de manera simplificada a través de una flecha F dirigida hacia arriba a la izquierda. Ha de mencionarse en este caso que la flecha F es recta, dado que se trata de una proyección de la representación tridimensional (véase para ello la Fig. 2A) hacia el plano del triángulo de contenidos. La vía de solidificación F* casi monofásica propiamente dicha es una curva, la cual se extiende a lo largo de una superficie curvada hacia el punto eutéctico E, tal como se desprende de la Fig. 2A. Este punto eutéctico ternario E (véanse también las Figs. 2A y 2B) se encuentra en lo que a la bibliografía de refiere en una composición de 93,7 % en peso de Zn, 2,4 % en peso de Mg y 3,9 % en peso de Al, en 343 °C.

15 En la Fig. 2A se muestra una representación de 3 dimensiones de las proporciones del sistema de Al-Mg-Zn ternario en la zona de dos dimensiones. Hacia arriba hacia el interior del espacio se indica la temperatura T. De esta representación se desprende el desarrollo del punto de estado según la invención. Es decir, en la Fig. 2A puede reconocerse el desarrollo de la vía de solidificación F* casi monofásica tridimensionalmente. La vía de solidificación F* casi monofásica se extiende por vía directa a lo largo de la superficie curvada desde el punto P1* hasta el punto eutéctico E. La Fig. 2B muestra una representación de dos dimensiones de la zona rica en zinc de la Fig. 2A. La vía de solidificación F* casi monofásica de la Fig. 2A se proyectó en el plano y se denomina ahora con F. El punto P1* de la Fig. 2A se denomina en el plano bidimensional con P1.

20 La vía de solidificación F* casi monofásica se extiende conforme a la teoría de la invención directamente a lo largo de una superficie curvada desde el punto P1* hacia el punto eutéctico ternario E, tal como puede verse en la Fig. 2A.

25 Mediante la predeterminación de una vía de solidificación F* casi monofásica se evitan según la invención aquellas zonas de coexistencia de fase, en las cuales se solidifica el eutéctico binario BE. El eutéctico binario BE consiste en la fase de MgZn₂ y en la fase de zinc. La vía de solidificación F* casi monofásica de la invención se desarrolla de manera intencionada de tal manera que al enfriarse la masa fundida al salir del baño del baño 11 no se alcanza ninguna línea de corte de líquido (una línea de corte de líquido se denomina también un surco eutéctico). El punto de estado de una masa fundida según la invención no se extiende a lo largo de un surco eutéctico hasta el punto eutéctico ternario E, sino que tiende según la invención directamente al punto eutéctico ternario E.

35 En la Fig. 3 se muestra otro triángulo de contenido del sistema de Zn-Al-Mg de manera muy esquematizada y no a escala. El punto eutéctico ternario E que se persigue está indicado por un pequeño círculo. El triángulo de contenido del mismo lado está dividido en tres superficies de triángulo Al-E-Zn-Al (D1), Al-E-Mg-Al (D2) y Mg-Zn-E-Mg (D3). En general tienen validez en el enfriamiento del sistema de Zn-Al-Mg que todas las aleaciones muestren en la zona de la superficie de triángulo Al-E-Zn-Al (D1) la reacción eutéctica binaria Zn-Al. Todas las aleaciones de la zona de la superficie de triángulo Al-E-Mg-Al (D2) muestran la reacción eutéctica binaria Mg-Al y todas las aleaciones en la zona de la superficie de triángulo Mg-Zn-E-Mg (D3) muestran la reacción eutéctica binaria Mg-Zn. Según la invención el recorrido de solidificación F se dispone de tal manera que se extiende en la proyección hacia el plano bidimensional desde un punto P1, tal como ya se ha mencionado anteriormente, en cierto modo a lo largo de la línea Zn-E, para evitar de esta manera la reacción eutéctica binaria Mg-Zn y la reacción eutéctica binaria Zn-Al.

40 La solidificación según el nuevo concepto de aleación se produce de manera ideal exactamente a lo largo de la vía de solidificación F* casi monofásica. En la práctica resultan no obstante desvíos de las consideraciones teóricas y no será posible tampoco siempre predeterminar de tal manera la composición del baño, comprobar en tiempo real y ajustar posteriormente por parte de la instalación 200 (lo cual puede producirse por ejemplo mediante la adición de bloques de aleación), que pueda perseguirse la vía de solidificación F* casi monofásica ideal de la teoría. En relación con la presente invención no se habla por lo tanto de una vía de solidificación monofásica sin restricciones o "ideal", sino de una vía de solidificación F* casi monofásica. En este caso se permite un pequeño corredor, el cual se orienta a lo largo de la vía de solidificación casi monofásica ideal y que conduce directamente al punto eutéctico ternario E.

5 Todas las fases de Mg-Zn binarias presentan una cierta solubilidad ternaria para aluminio. Esta solubilidad se encuentra en el intervalo de un pequeño porcentaje de átomos (% de átomos). El corredor mencionado anteriormente puede permitir por lo tanto pequeñas proporciones de aluminio como segunda fase, siendo la proporción de aluminio siempre inferior al 5 % en relación con la proporción de sustancia sólida. Son particularmente preferentes según la invención revestimientos de protección, en los cuales la proporción de aluminio sea siempre inferior al 2 % en relación con el contenido de sustancia sólida. El aluminio como segunda fase durante la solidificación no es crítico, en cuanto que la fase de Al libera un calor de solidificación comparable con el de la fase de zinc. Es decir, la fase de Al no "perturba" el proceso de solidificación o la fase de Al no tiene una influencia negativa en el desarrollo de la curva de solidificación F, que según la invención ha de seguir en cierto modo el desarrollo de la curva de solidificación teórica de la Fig. 6.

10 Según la invención la composición del baño se presenta por lo tanto de tal manera que durante la solidificación del revestimiento de protección 10 sobre el producto plano de acero 100 la solidificación se produce esencialmente en dos fases, cuando se considera en este caso el zinc primario como una fase y el eutéctico ternario como segunda fase.

15 A modo de resumen esto puede lograrse mediante la predeterminación de los siguientes criterios:

- la proporción de aluminio (en porcentaje en peso) es mayor que la proporción de magnesio (en porcentaje en peso);
- la proporción de aluminio (en porcentaje en peso) se encuentra en el intervalo de entre 2 y 2,9 por ciento en peso;
- 20 - la proporción de magnesio (en porcentaje en peso) se encuentra en el intervalo de entre 1,5 y 2,4 por ciento en peso;
- la relación de la proporción de magnesio (en porcentaje en peso) con respecto a la suma de la proporción de aluminio (en porcentaje en peso) y de la proporción de magnesio (en porcentaje en peso) se encuentra en el intervalo de entre 0,34 y 0,4.

25 Según la invención resulta sobre el producto plano de acero 100 una capa de protección 10 (véase la Fig. 9), la cual comprende los siguientes cuatro componentes de fase (a excepción de muy mínimas impurezas):

- las dendritas de zinc primarias (Z),
- el eutéctico ternario (TE) consistente en zinc, $MgZn_2$ y fase de zinc rica en aluminio, así como
- pequeñas proporciones de la fase de zinc rica en aluminio (A) sola, y
- 30 - muy pequeñas proporciones del eutéctico binario (BE) consistente en zinc y en $MgZn_2$.
- La proporción de la fase de zinc rica en aluminio (A) y del eutéctico binario (BE) es en todas las formas de realización en suma inferior a < 10 % y de manera preferente en todas las formas de realización < 5 % de la totalidad del volumen de capa. De manera preferente la proporción de la fase de zinc rica en aluminio (A) es mayor a aquella del eutéctico binario (BE).

35 La Fig. 8 muestra una representación muy esquematizada de un lijado transversal a través de una zona superior de un producto plano de acero 100 y a través de una capa de protección de ZnAlMg 101 convencional, habiéndose producido esta capa de protección 101 a partir de un baño de Al-Mg-Zn con 2,0 por ciento en peso de aluminio y 2,0 por ciento en peso de magnesio. Se trata de una imagen REM de un lijado transversal, habiendo sido procesada la imagen para una mejor representación. REM viene del alemán *Raster-Elektronen-Mikroskop*, microscopio electrónico de barrido. Se indica que el paso de la capa de protección 101 al sustrato de producto plano de acero 100 no representa normalmente ningún límite cortante. En la Fig. 8 y en la Fig. 9 este paso se indica por lo tanto mediante una línea a rayas. Las zonas con dendritas de zinc primarias se indican con una Z y tienen un tipo de forma de burbuja o grano. Las zonas del eutéctico ternario se indican con TE. A representa la fase de zinc rica en aluminio. BE se refiere a zonas con eutéctico binario (consistente en zinc y en $MgZn_2$).

45 La Fig. 9 muestra una representación muy esquematizada de un lijado transversal a través de una zona superior de un producto plano de acero 100 con una capa de protección de ZnAlMg 10 según la invención, habiendo sido producida esta capa de protección 10 especial a partir de un baño de Al-Mg-Zn con 2,5 por ciento en peso de aluminio y 1,6 por ciento en peso de magnesio. Este lijado transversal muestra casi únicamente dendritas de zinc Z primarias rodeadas por eutéctico ternario TE con solo muy pocas zonas A y con solo trazas reducidas de BE. También al poner en práctica el nuevo concepto de aleación puede ocurrir que existan restos de zonas A. Estas zonas A son tolerables dentro de unos determinados márgenes y no necesariamente desventajosas. Pueden presentarse también trazas muy reducidas de BE, siendo su proporción en una capa de protección de ZnAlMg 10 según la invención insignificanamente baja, tal como ya se ha descrito.

55 La Fig. 9 demuestra claramente que la persecución de una vía de solidificación casi monofásica conduce a una capa de protección de ZnAlMg 10 en la cual existen en su mayor medida solo como primera fase las dendritas de zinc Z primarias y como segunda fase el eutéctico ternario TE.

Además de ello en el caso de productos de banda de acero galvanizados por inmersión en caliente y otros productos planos de acero galvanizados por inmersión en caliente se encuentra una capa intermedia intermetálica entre el

sustrato de acero del producto plano de acero 100 y el revestimiento de capa 10. Esta capa intermedia es no obstante claramente más delgada que el revestimiento de capa 10 de la invención y por esta razón no se muestra en las figuras.

5 Es una clara ventaja de la invención que los revestimientos de capa 10 puedan producirse con propiedades excelentes ya con temperaturas de baño de menos de 460 grados Celsius. De esta manera pueden revestirse también productos planos de acero 100, en cuyo caso con temperaturas de baño más altas aparecerían típicos defectos de superficie.

10 Una instalación 200 (véase por ejemplo la Fig. 10), la cual funciona conforme a la invención, presenta de manera preferente una temperatura de entrada de banda del producto plano de acero 100, la cual se encuentra entre 400 y 490 grados Celsius. Es particularmente preferente una temperatura de entrada de banda de entre 420 y 480 grados Celsius.

15 El producto plano de acero 100 se guía según la invención de manera preferente a través de un baño de masa fundida de aleación de zinc 11 con composición de aleación según la invención, que presenta una temperatura de baño de 400 – 480 grados Celsius. Es particularmente preferente una temperatura de baño de entre 420 y 475 grados Celsius.

Mediante una adición de bloques de aleación puede ajustarse con posterioridad la composición del baño de masa fundida de aleación de zinc 11 correspondientemente en caso de necesidad, para poder mantener las especificaciones en lo que se refiere a la composición de aleación de la invención.

20 Según la invención pueden producirse productos planos de acero 100 que tienen un revestimiento de protección 10 con la siguiente composición:

- una proporción de aluminio, la cual se encuentra en el intervalo de entre 2,0 % en peso y 29 % en peso; y
- una proporción de magnesio, la cual se encuentra en el intervalo de entre 1,5 % en peso y 2,4 % en peso,

siendo la proporción de aluminio en porcentaje en peso mayor que la proporción de magnesio en porcentaje en peso.

25 De manera preferente se añaden al baño de masa fundida de aleación 11 otro o varios otros elementos de aleación del grupo silicio, litio, titanio, boro, berilio, itrio, circonio, fósforo, siendo la proporción de estos otros elementos de aleación correspondientemente por elemento, menor a un 0,1 por ciento en peso. Con estos otros elementos de aleación pueden modificarse las propiedades de la capa de protección 10 en caso de necesidad.

30 La invención permite un modo de proceder más estable de una instalación 200, como se muestra por ejemplo en la Fig. 10. Pueden lograrse de manera reproducible mejores calidades de superficie, dado que la composición de aleación permite antes de la solidificación más grados de libertad (en el sentido de una ventana de producción más amplia) mientras se mantiene la vía de solidificación casi monofásica.

35 Es importante que el presente concepto de aleación posibilite en la salida de la banda de acero 100 del baño de masa fundida 11 y durante la eliminación mediante boquillas 14 (véase la Fig. 10) más grados de libertad (en el sentido de una ventana de producción más amplia) para la optimización del proceso de eliminación. La invención posibilita ajustar y optimizar la ranura de labios de boquilla d de las boquillas 14 y/o la separación z de las boquillas 14 con respecto a la banda de acero 100 durante la salida y la eliminación dentro de amplios intervalos, para alcanzar de esta manera el resultado global deseado.

40 Según la invención ha podido reducirse claramente durante la eliminación tras la salida del baño la presencia de defectos (como defecto de eliminación de ZnAlMg y defecto de topografía de superficie), tal como se muestra mediante la representación de tabla en la Fig. 11. La Fig. 11 muestra una tabla con una zona superior T1 y con una zona inferior T2. En la zona superior T1 se muestra la frecuencia de defectos en revestimientos de capa 10 según la invención [para la composición concreta Al = 2,6 % en peso y 1,6 % en peso de Mg] sobre una banda de acero 100, diferenciándose entre dos tipos de defecto diferentes, los cuales se denominan en este caso como defecto 1 y como defecto 2. En la zona inferior T2 se muestra por el contrario la frecuencia de defectos en revestimientos de capa de Zn-Mg-Al convencionales sobre una banda de acero 100. También en este caso se han representado de nuevo diferentes tipos de defectos.

45 Sobre el eje z se han representado de manera correspondiente una separación de banda de boquilla z pequeña, media y grande (en milímetros). Una separación de banda de boquilla z pequeña se encuentra en el intervalo de 3 – 5 mm, una separación de banda de boquilla z media en el intervalo de 6 – 8 mm y una separación de banda de boquilla z grande en el intervalo de 9 – 14 mm.

Sobre el eje d se representa la ranura de labios de boquilla d en milímetros (más/menos 0,05 mm), estando predeterminados en este caso tres valores discretos de la siguiente manera: d = 0,8 mm, d = 1,0 mm y d = 1,2 mm.

En los campos individuales de la tabla están representadas las intensidades de los defectos 1 y 2 en dependencia

de los parámetros de eliminación z y d en forma de símbolos. La siguiente leyenda explica el significado de los diferentes símbolos:

- ningún defecto ... 0
 leve x o □
 5 medio * o ■
 fuerte * o ■

Para mejorar la lectura de la tabla se han marcado aquellos campos, los cuales no muestran defecto o en los cuales la intensidad de defecto es solo leve, en gris oscuro o en gris claro. Los campos indicados en blanco en la tabla representan por el contrario una intensidad de defecto que se encuentra en el intervalo de leve a medio, medio, medio a fuerte o muy fuerte.

Puede verse que en el caso de revestimientos de capa de Zn-Mg-Al convencionales (en la zona inferior T2) solo dos campos no presentan defectos 1 o ninguno hasta defectos leves 1 (los dos defectos de muy abajo a la izquierda en la tabla, que se representan en gris oscuro y gris claro). Todos los demás campos muestran claramente más defectos 1 y defectos 2. Con respecto a ello, la frecuencia de defectos en el caso de revestimientos de capa 10 según la invención es en relación con el defecto 1, claramente mejor. Todos los campos de arriba a la izquierda en la tabla en la zona T1 están representados por esta razón en gris oscuro o gris claro. En lo que se refiere al defecto 2, solo se representan en blanco tres campos en la zona T1. Éstos son los siguientes campos: d = 1,0 mm y z = pequeño; d = 1,2 mm y z = pequeño; d = 1,1 mm y z = medio.

Cuando se observa ahora la llamada cantidad media de los defectos 1 y 2, entonces se ve que en el caso de revestimientos de capa 10 según la invención (zona T1) apenas aparecen defectos en caso de los siguientes parámetros: d = 0,8 mm y z = pequeño; d = 0,8 mm y z = medio; d = 0,8 mm y z = grande; d = 1,0 mm y z = medio; d = 1,0 mm y z = grande. En el caso de revestimientos de capa convencionales (zona T2) por el contrario apenas aparecen defectos solo en los siguientes parámetros: d = 0,8 mm y z = pequeño. Todos los demás campos en la zona T2 son por lo tanto prácticamente tabú para la producción.

Ha podido mostrarse de esta manera que el ajuste de los parámetros físicos (ranura de labios de boquilla d y/o la separación z de las boquillas con respecto a la banda de acero) es posible a la hora de la salida de baño y la eliminación dentro de unas ventanas de parámetro mayores que hasta ahora, sin que estos ajustes conduzcan a un aumento de la aparición de defectos en la banda de acero.

Además de ello, dependiendo de la puesta en práctica del concepto de aleación según la invención, los costes de producción y el consumo de energía para la capa de protección 10 son más bajos que en caso de procedimientos comparables.

Según la invención los componentes de aleación (sobre todo la proporción de aluminio y la proporción de magnesio) se han elegido de tal manera que se alcanza un consumo de energía lo más bajo posible (o bien un balance energético óptimo). En este caso es importante por un lado el consumo de energía directo durante la fusión, el revestimiento y la eliminación. Por otro lado es decisivo no obstante sobre todo también el esfuerzo de energía de los materiales de uso. En lo sucesivo se dan detalles explicativos adicionales a este respecto.

En caso de una optimización del esfuerzo de energía es importante entre otras cosas la densidad del revestimiento de protección 10. Debido a aproximadamente 5,924 % de átomos de aluminio y aproximadamente 4,047 % de átomos de magnesio, la aleación según la invención presenta en comparación con zinc puro o zinc-hierro una densidad más baja a razón de aproximadamente un 7 %. Esto significa que en caso de la aleación según la invención, independientemente de entre otras cosas, una protección contra la corrosión químicamente mejorada, de una reducción del peso de capa (peso del revestimiento de protección 10) de a razón del 7 %, continúa resultando el mismo grosor de capa que en el caso de capas de zinc o de zinc-hierro. Observado de manera meramente mecánica se da a pesar de la reducción del peso de capa a razón del 7 % debido al mismo grosor de capa, aún aproximadamente la misma protección para la banda de acero 100.

A menudo no se tiene en consideración este aspecto, el cual es de naturaleza física o mecánica, debido al potencial de ahorro de capas que se basa en la técnica de corrosión. Teóricamente, por esta razón, sería positivo un claro aumento de la proporción de elementos de aleación ligeros en lo que se refiere a la reducción del peso específico de la capa, se oponen a ello sin embargo consideraciones económicas y ecológicas, como se representa a continuación.

Ahora se indican los potenciales normales de los elementos de aleación:

- Zn: - 0,7926 V;
 Al: - 1,676 V;
 Mg: - 2,372 V.

Los potenciales normales ya indican que se requieren esfuerzos de energía de diferente valor para la producción de los correspondientes metales puros.

5 Las siguientes energías se requieren para la producción de correspondientemente 1 kg de metal puro (los valores indicados se derivan de "Leichtbau: Prinzip, Werkstoffauswahl und Fertigungsvarianten", publicado por Hans Peter Degischer / TU Wien (Universidad Técnica de Viena) / Institut für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnologie (departamento de ciencias de los materiales y tecnología de los materiales) / y Sigrid Lüftl / TU Wien / Institut für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnologie / Nichtmetallische Werkstoffe /, editorial Verlag WILEY-VCH):

	zinc puro primario:	aproximadamente 90 MJ
	zinc puro secundario:	aproximadamente 17 MJ
10	aluminio puro primario:	aproximadamente 210MJ
	aluminio puro reciclado:	aproximadamente 18 MJ
	magnesio puro primario:	aproximadamente 130 MJ
	magnesio puro reciclado:	aproximadamente 18 MJ

15 Sin tener en consideración el calor de fusión (Zn: aproximadamente 112 kJ/Kg; Mg: aproximadamente 358 kJ/kg; Al: aproximadamente 397 kJ/kg), que conducen en caso de proporciones de aleación en aumento de Al y Mg a pérdidas de energía adicionales, sobre todo condicionadas por el enfriamiento, se desprende por lo tanto que el esfuerzo de energía para la producción de aleaciones de ZnMgAl aumenta claramente a medida que aumentan los contenidos de aleación. Esta afirmación se refiere a la masa. En el caso de una aleación según la invención con 2,5 % de aluminio y 1,6 % de magnesio resulta en comparación con el zinc puro un esfuerzo de energía mayor a razón de un

20 7 % para la producción de los correspondientes metales puros.

Se reduce sin embargo, tal como ya se ha mencionado, en caso de mantenerse igual el grosor de capa de la capa 10, el peso o la masa de la capa 10 a medida que aumentan los contenidos de aleación debido a los elementos de aleación específicamente más ligeros, lo cual iguala en gran medida ostensiblemente el balance de energía.

25 Las tasas de reciclaje para zinc, aluminio y magnesio y eventuales pérdidas durante el procedimiento no se han tenido en cuenta en este caso para la determinación de la demanda de energía media.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para aplicar un revestimiento de protección (10) sobre un producto plano de acero (100), en donde el revestimiento de protección (10) se produce guiando el producto plano de acero (100) con una temperatura de entrada de banda en el intervalo de entre 400 y 490 grados Celsius a través de un baño de masa fundida de aleación de zinc (11) de una instalación (200), presentando el baño de masa fundida de aleación de zinc (11) una temperatura de baño en el intervalo de 400 a 480 grados Celsius y comprendiendo una proporción de aluminio, así como una proporción de magnesio, presentando el baño de masa fundida de aleación de zinc (11) la siguiente composición:
- la proporción de aluminio se encuentra en el intervalo de entre 2,0 y 2,9 por ciento en peso;
 - la proporción de magnesio se encuentra en el intervalo de entre 1,5 y 2,4 por ciento en peso;
 - la proporción de aluminio en porcentaje en peso es mayor que la proporción de magnesio en porcentaje en peso;
 - la relación de la proporción de magnesio en porcentaje en peso con respecto a la suma de la proporción de aluminio en porcentaje en peso y de la proporción de magnesio en porcentaje en peso se encuentra en el intervalo de entre 0,34 a 0,40; y
 - el resto del baño de masa fundida de aleación de zinc (11) son zinc e impurezas inevitables,
- controlándose un proceso de solidificación en el producto plano de acero (100) en la instalación (200) mediante técnicas de control por medio del uso de boquillas (14), resultando en el baño de masa fundida de aleación de zinc (11) una proporción de sustancia sólida antes de la solidificación del eutéctico ternario (E), que se encuentra en el intervalo de entre 0,4 y 0,6 fracciones molares de la sustancia sólida en el baño de masa fundida de aleación de zinc (11), y ajustándose una tasa de enfriamiento para el proceso de solidificación de la composición del baño de masa fundida de aleación de zinc (11) en el producto plano de acero (100), con la cual se excluye una fase de Mg_2Zn_{11} .
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** en un paso de procedimiento se controla la composición del baño de masa fundida de aleación de zinc (11), formándose, mediante el mantenimiento de la composición del baño de masa fundida de aleación de zinc durante la solidificación en el producto plano de acero (100), dendritas de zinc primarias (Z) y eutéctico ternario (TE).
3. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado porque** durante la solidificación en el producto plano de acero (100) se forma un pequeño resto de fases de zinc ricas en aluminio (A) y del eutéctico binario (BE), que en suma presentan menos del < 10 % y de manera preferente < 5 % del volumen de capa total.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** el proceso de solidificación en el producto plano de acero (100) en una instalación (200) se controla mediante técnicas de control, resultando en el baño de masa fundida de aleación de zinc (11) una proporción de sustancia sólida antes de una solidificación eutéctica final, que se encuentra por debajo del 55 %.
5. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** en un paso de procedimiento la composición del baño de masa fundida de aleación de zinc (11) se ajusta posteriormente de manera correspondiente en caso de necesidad mediante una adición de bloques de aleación.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** se añaden al baño de masa fundida de aleación (11) otro o varios otros elementos de aleación del grupo de silicio, litio, titanio, boro, berilio, itrio, circonio, fósforo, siendo su proporción en cada caso por elemento, inferior al 0,1 por ciento en peso.

40

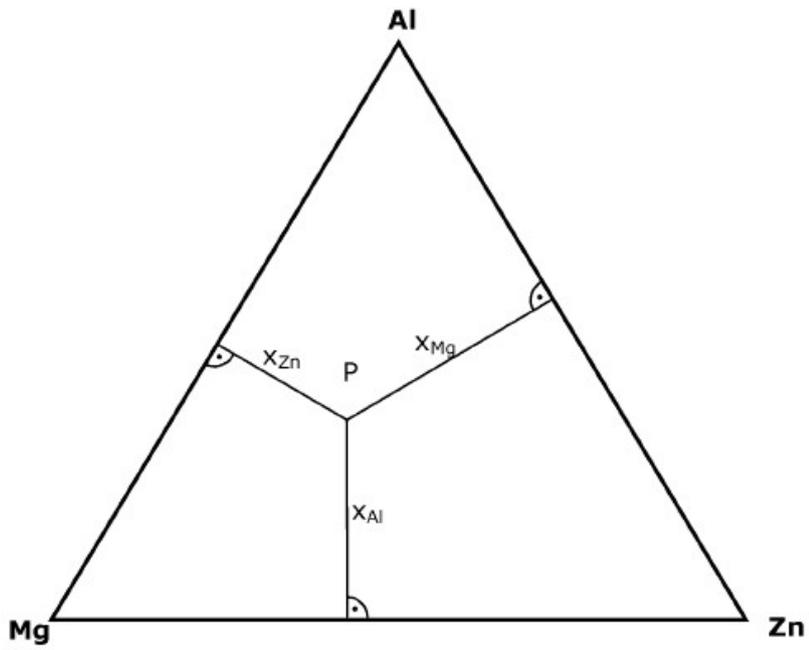


Fig. 1A

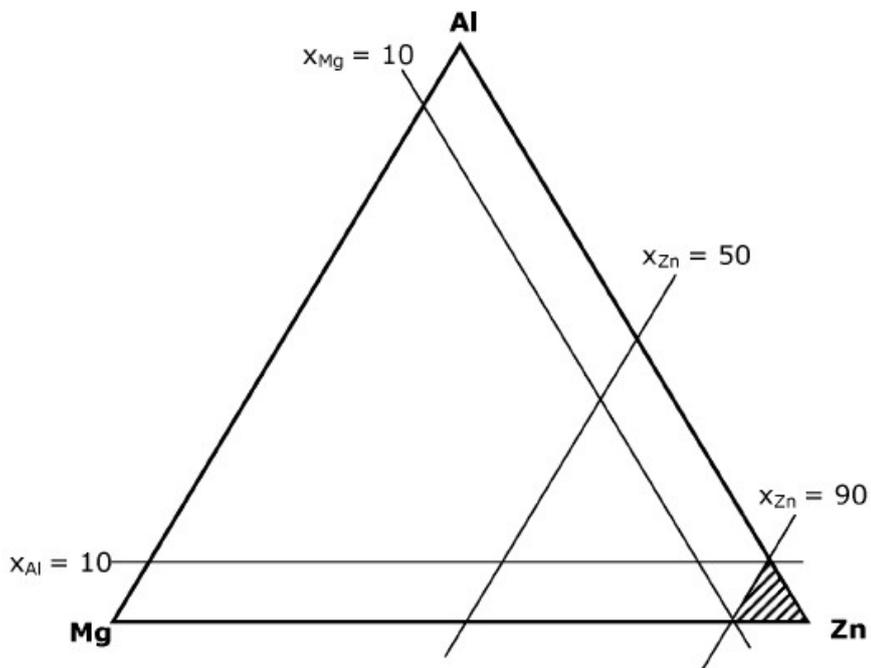


Fig. 1B

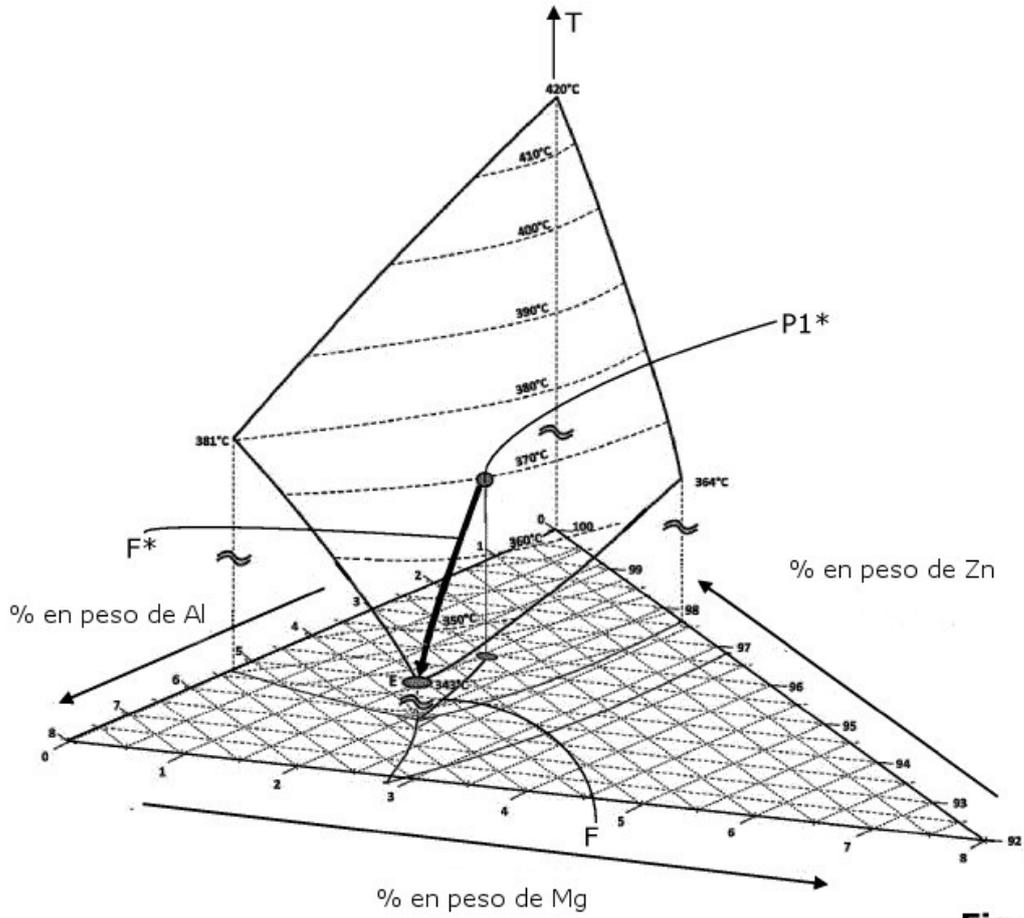


Fig. 2A

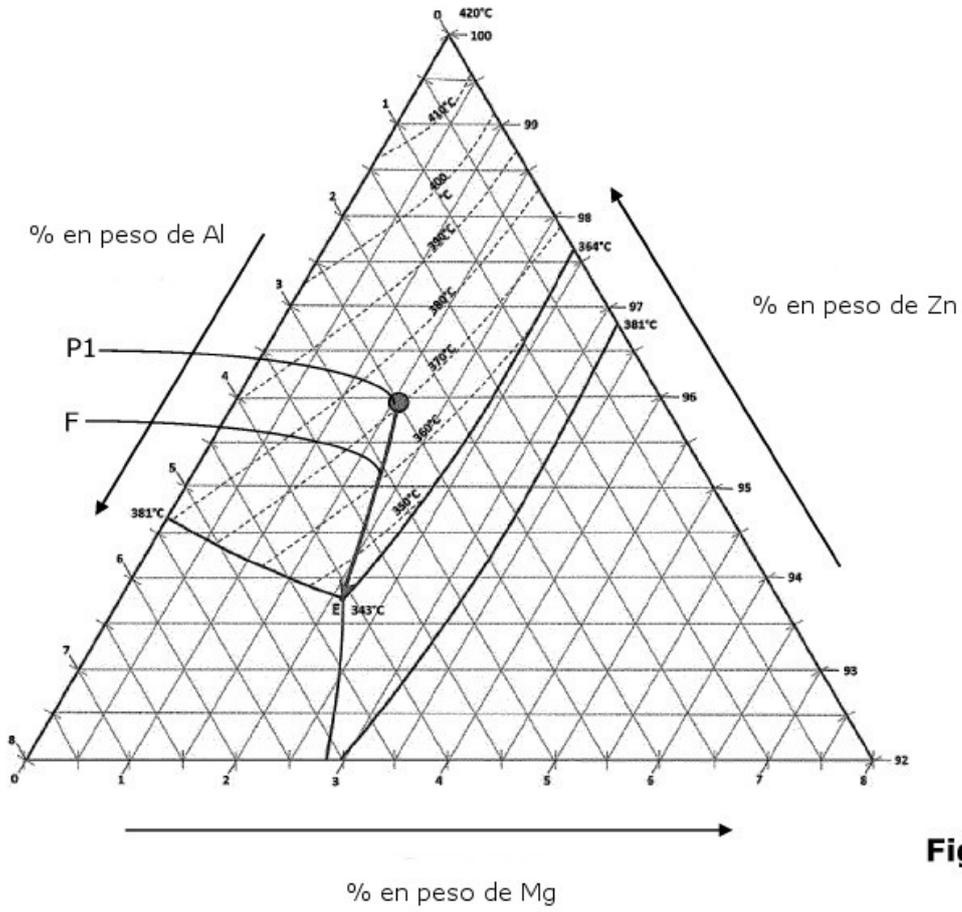


Fig. 2B

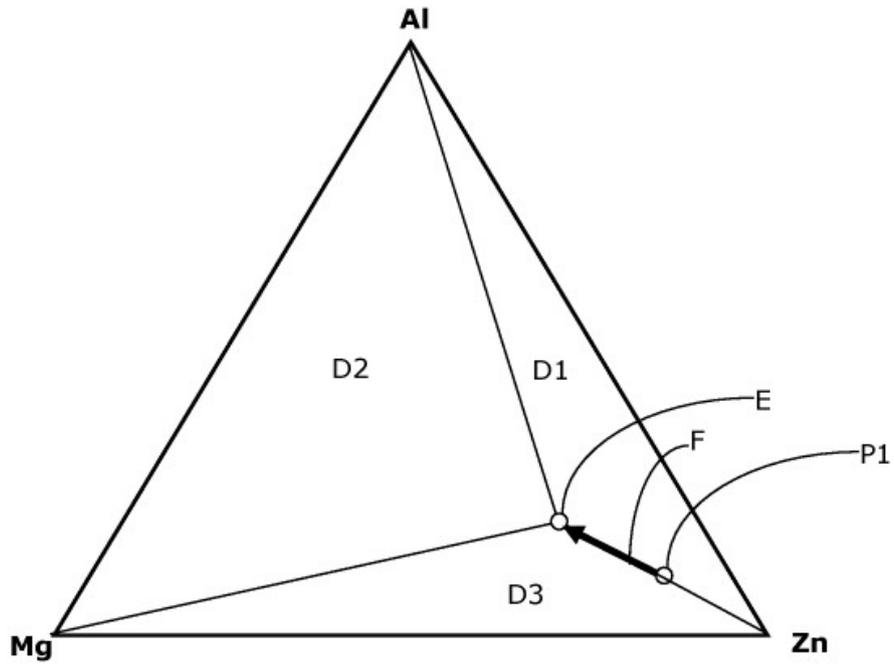


Fig. 3

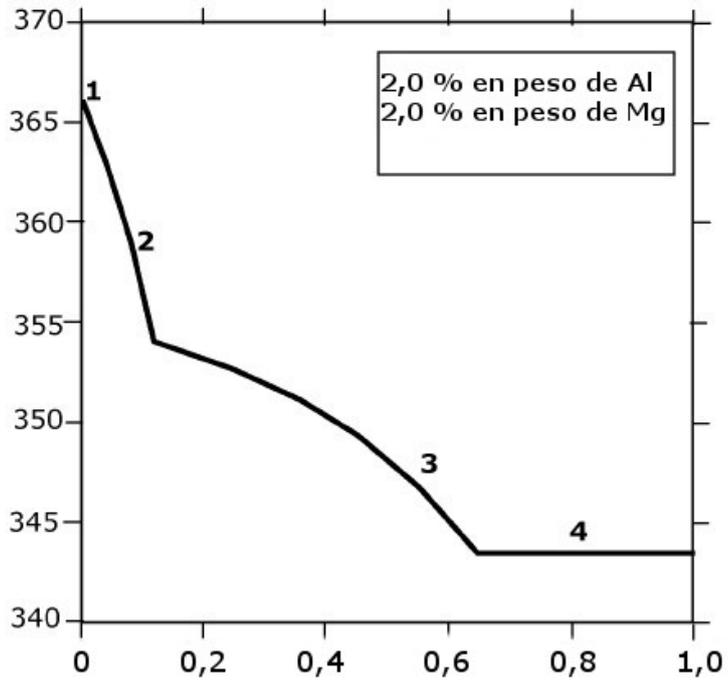


Fig. 4

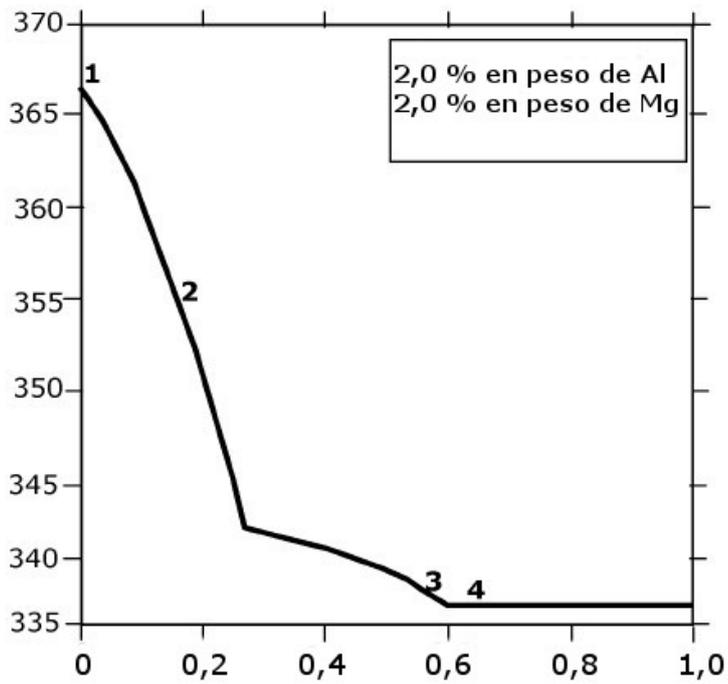


Fig. 5

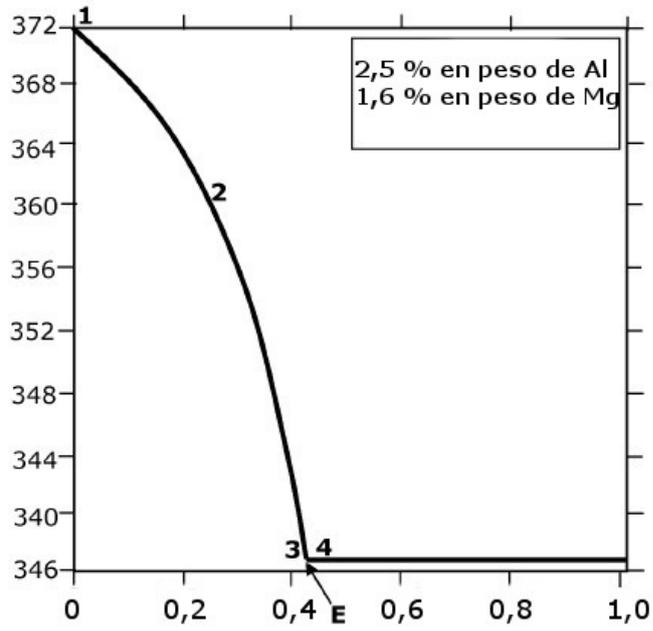


Fig. 6

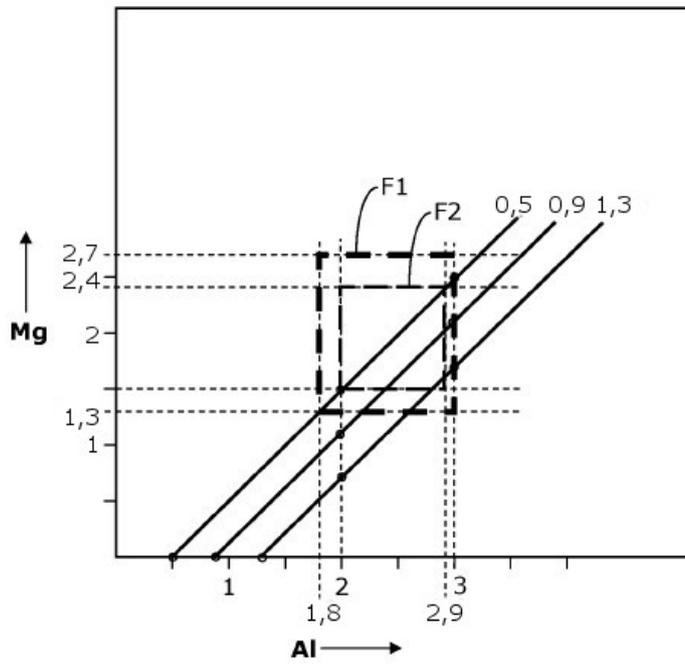


Fig. 7

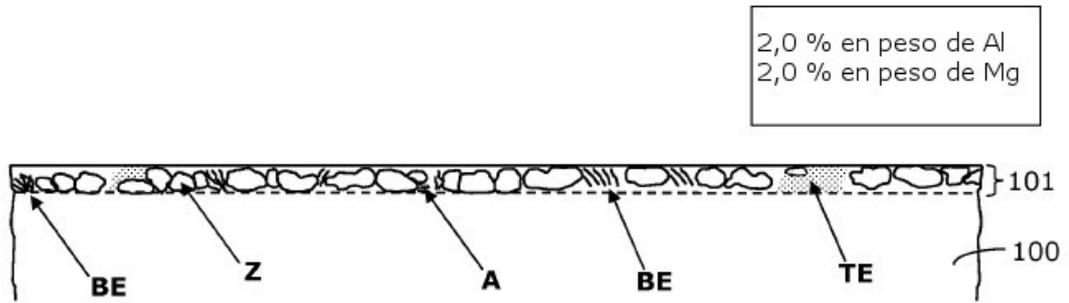


Fig. 8

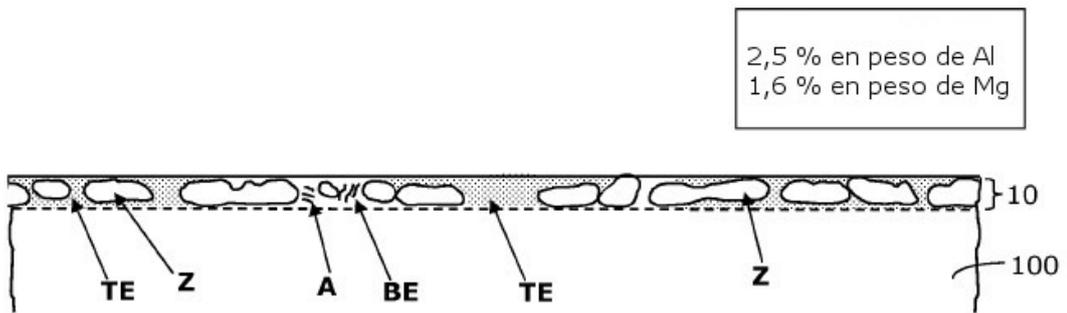


Fig. 9

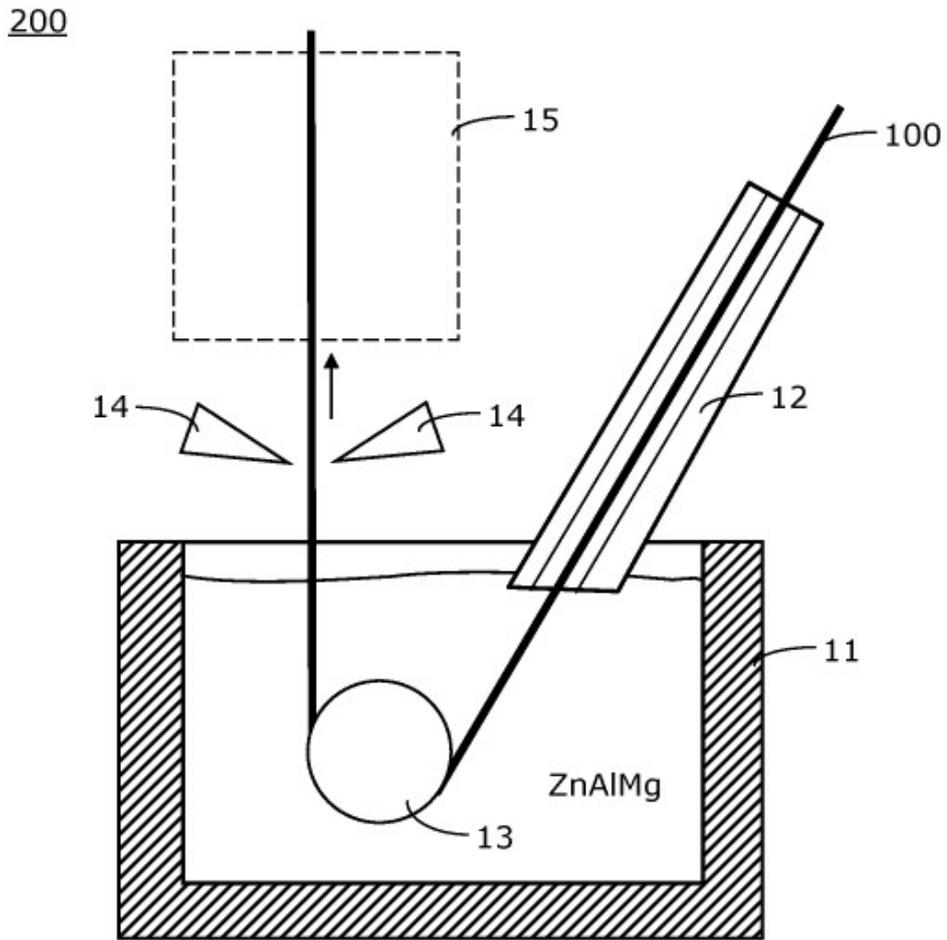


Fig. 10

d	Defecto 1 – "nuevo"			Defecto 2 – "nuevo"		
	pequeña	media	grande	pequeña	media	grande
1,2	0	0-X	0-X	■	□	0-□
1,0	0	0	0-X	□	0	0
0,8	0	0	0	0-□	0	0
Separación boquilla - banda z (mm)	pequeña	media	grande	pequeña	media	grande
d	Defecto 1 – "antiguo"			Defecto 2 – "antiguo"		
	pequeña	media	grande	pequeña	media	grande
	0-X	*	*	■-■	■	□-□
1,2	0-X	*	*	■	□-□	□
1,0	0-X	*	*-*	□	□-□	□
0,8	0	0-X	*	□	□	□

Fig. 11

