

PATENTE DE INVENCION

Ref. Armco 1250.

Cl. Int. <i>G 23 C</i>

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LA HUMECTABILIDAD CON METAL DE REVESTIMIENTO FUNDIDO DE SUPERFICIES DE TIRAS DE ACERO O MATERIAL LAMINAR DE ALEACION BAJA.

Solicitante: ARMCO STEEL CORPORATION, entidad norteamericana, residente en 703 Curtis Street, Middletown, Ohio, EE.UU. de A.

La presente invención se relaciona con un procedimiento mejorado para el revestimiento metálico por inmersión en caliente de tiras de acero de aleación baja y de material laminar para mejorar la humectabilidad de las superficies de éstos por revestimiento con metal

fundido tal como zinc, aleaciones de zinc, aluminio, aleaciones de aluminio y plomo-estaño, y para asegurar buena adherencia del revestimiento. Los aceros de aleación baja que pueden ser tratados por el procedimiento de la presente invención incluyen aquellos que contienen hasta aproximadamente 3 % de aluminio, hasta aproximadamente 1 % de titanio, hasta aproximadamente 2 % de silicio, ó hasta aproximadamente 5 % de cromo, y mezclas de éstos, con el resto de la composición típica de un acero carbonado, según se define por Steel Products Manual, Carbon Sheet Steel - página 7 (Mayo 1.970) - publicada por American Iron and Steel Institute.

En el revestimiento metálico por inmersión en caliente de tiras de acero y material laminar sin reflujo, es necesario someter la lámina y tira a un tratamiento preliminar que proporciona una superficie limpia libre de escamas de óxido de hierro que es fácilmente humectable por el metal de revestimiento fundido y al cual el metal de revestimiento se adherirá después de su solidificación. En este país normalmente se utilizan dos tipos de tratamientos preliminares de templado-en-línea, uno siendo el llamado proceso Sendzimir y el otro el llamado proceso Selas. Se pueden encontrar descripciones detalladas de estos dos tipos de procesos en la Patente USA No. 2.110.893, concedida el 15 de Marzo de 1.938 a T. Sendzimir, y la Patente USA No. 3.320.085, concedida el 16 de Mayo de 1.967 a C. A. Turner, Jr., respectivamente.

Brévemente, el proceso Sendzimir convencional para la preparación de tiras de acero y material laminar carbonados para su recubrimiento metálico por inmersión en caliente comprende pasar el material a través de un horno de oxida-

5 ción calentado, sin control atmosférico, a una temperatura de aproximadamente 871° C., por combustión, resistencia eléctrica, inducción eléctrica, u otros medios convencionales, el tiempo de resistencia siendo lo suficiente para causar que el material llegue a una temperatura de 371 - 482° C., sin extraer el material del horno al aire, formar una capa controlada de óxido en la superficie que varía en apariencia entre amarillo claro a azul, introducir el material en un 10 horno de reducción que contiene una atmósfera de hidrógeno y nitrógeno, el tiempo de resistencia siendo suficiente para llevar el material a una temperatura de 732 - 927° C. La capa controlada de óxido se reduce completamente, y entonces se enfría el material hasta aproximadamente la temperatura del baño de revestimiento de metal fundido y sumergido en el 15 baño mientras está rodeado por la atmósfera protectora de hidrógeno-nitrógeno.

En el proceso convencional Selas de tratar tiras de acero y material laminar carbonados, las etapas comprenden pasar el material a través de un horno calentado a una 20 temperatura aproximada de como mínimo 1.205° C. por combustión directa de combustible y aire en su interior, la superficie conteniendo una atmósfera de productos gaseosos de combustión sin oxígeno libre y por lo menos aproximadamente 3 % de exceso de combustible, en forma de hidrógeno y monóxido de carbono, el tiempo de residencia del material siendo suficiente para causar que llegue a una temperatura de entre 427 25 - 705° C., mientras se mantienen las superficies de acero brillantes libres de oxidación, retirar el material del horno mientras sigue rodeado por productos gaseosos de combustión, introducir el material directamente en la sección de 30

5 reducción que tiene una atmósfera de hidrógeno y nitrógeno, en el cual puede calentarse el material adicionalmente de 427 a 927° C. y/ó enfriado a aproximadamente la temperatura del baño de metal de revestimiento fundido, y a continuación introduciendo el material por debajo de la superficie del ba
ño mientras sigue rodeado por la atmósfera protectora de hidrógeno-nitrógeno.

10 Se ha encontrado que los procesos convencionales detallados anteriormente, mientras que son satisfactorios para tratar tiras de acero y material laminar carbonados, pueden no ser satisfactorios en la preparación de superficies de tiras y material laminar de aleación baja para su revestimiento metálico por inmersión en caliente. Mas específicamente, se ha encontrado que aceros de aleación baja conteniendo
15 aluminio, titanio, silicio, cromo y/ó mezclas de éstos en cantidades apreciables no son humectables por metales de revestimiento fundidos tal como aluminio y zinc cuando son tratados bajo las condiciones descritas anteriormente. Por consiguiente el producto final es totalmente inaceptable debido
20 a que grandes áreas no tienen ningún revestimiento ó tienen un revestimiento que no se adhiere al metal base.

25 Además, en acero carbonado que contiene cantidades relativamente pequeñas de elementos de aleación, por ejemplo aproximadamente 0,05 % de aluminio soluble en ácido, se ha encontrado una adherencia pobre del metal de revestimiento solidificado al metal base ocurre acasionalmente aunque el material aparenta haber sido mojado por el metal de revestimiento fundido. En otras palabras, aunque el revestimiento metálico es continuo, la adherencia es pobre en algunos sitios del mismo, de este modo resultando en elevadas relacio-
30

nes de rechazos.

Por consiguiente, es óbvio que existe una verdadera necesidad de un proceso seguro de revestimiento metálico por inmersión en caliente sin reflujo para aceros de aleación baja, que evite los problemas descritos anteriormente.

Según la presente invención se proporciona un procedimiento para mejorar la humectabilidad, por un metal de revestimiento fundido, de la superficie de una tira de acero ó stock laminar de aleación baja que contiene elementos de aleación mas fácilmente oxidable que el hierro, estando presentes dichos elementos de aleación en cantidades superiores a los contenidos críticos de éstos, según se calculan por la ecuación (1) detallada a continuación en el que se utilizan aluminio y óxido de aluminio como ilustrativos del elemento de aleación, caracterizado porque comprende las etapas de pasar el stock mencionado, de modo continuo, a través de un horno en el que se calienta el stock a una temperatura de entre 593 y 913° C. en una atmósfera oxidante para el hierro para formar, de este modo, sobre el mencionado stock una capa superficial de óxido de hierro que contiene óxidos de dichos elementos de aleación dispersado ó en solución sólida en éste; y someter dicho stock a tratamiento adicional de calor en una atmósfera que contiene hidrógeno con punto de condensación que hace que dicha atmósfera sea de reducción para óxido de hierro dentro de la gama de temperaturas comprendidas entre 427 y 927° C., con lo que se reduce dicha capa superficial a una matriz de hierro sustancialmente puro que contiene una dispersión fina uniforme de dichos óxidos de dichos elementos de aleación.

En aceros de aleación baja del tipo definido ante-

riormente, el elemento de aleación aluminio (en forma no combinada) es el mas fácilmente oxidado, seguido por titanio, silicio, cromo e hierro, en ese orden. A la inversa, el óxido de hierro es el mas fácilmente reducido de estos elementos, seguido en orden por los óxidos de cromo, silicio, titanio y aluminio. Sin querer atarnos por la teoría, el solicitante cree que pueden existir condiciones en los procesos convencionales que resultarían primeramente en la formación de una piel externa de óxido de aluminio, un compuesto refractario, el cual no es humectable ni por zinc fundido ni por aluminio fundido. Si están presentes otros elementos tal como titanio, silicio y cromo, en vez de aluminio, éstos también pueden difundirse ó emigrar a la superficie donde serían oxidados para formar una capa de óxido estable que no pueda ser humedecida por la capa de metal fundido. Debido a que el óxido de aluminio es extremadamente difícil de reducir, cualquier tratamiento posterior bajo condiciones de reducción de carbono-acero convencionales no es efectivo en la producción de una capa de superficie reducida que es humectable por metal de revestimiento fundido.

Según se usa aquí, el término "oxidación interna" significará la formación de una dispersión de óxidos de elementos de aleación en una matriz de hierro adyacente a la superficie, cuando se procesa convencionalmente. El término "oxidación externa" se utilizará para designar la formación de una piel ó capa externa de óxidos estables de elementos de aleación mas fácilmente oxidables que el hierro, al ser sometidos a procesado convencional.

En las líneas actuales de revestimiento metálico por inmersión en caliente tipo templado-en-línea comerciales,

se pueden conseguir los altos grados de potencial de oxidación requeridos según lo siguiente:

5 Cuando se practica el proceso Sendzimir, la temperatura de la tira y material laminar, a la salida del horno de oxidación, se incrementa hasta una temperatura comprendida en la gama entre 593 y 760° C. (en vez de las convencionales 371 y 482° C.). En el proceso Selas, la temperatura de la tira y material laminar, a la salida del horno de precalentamiento por combustión directa, se incrementa hasta aproximadamente 760 a 913° C. (en vez de las convencionales 427 a 705° C.). Además, la atmósfera en el horno de precalentamiento por combustión directa se modifica para contener entre 0 y 6 % de exceso de oxígeno y no exceso de combustibles, es decir, ningún hidrógeno no monóxido de carbono.

15 La presente solicitud detalla que una piel externa de óxido no reducible se formaría en las secciones de reducción de ambos procesos convencionales tipo Selas y Sendzimir si se excede un nivel crítico de elementos de aleación. Como se explicará detalladamente a continuación, el análisis Auger demostró que esta oxidación externa también ocurre en el horno de pretratamiento del proceso Selas convencional. En el procesado de pretratado Sendzimir convencional la máxima temperatura obtenida (482° C.) se cree demasiado bajo para que ocurra una difusión significativa del elemento de oxidación.

20 Muchos de los aceros de aleación mencionados en esta invención son muy resistentes a la oxidación y, en realidad, cuando un acero, que contiene aproximadamente 2 % Al, 2 % Cr, 1 % Si, y 0,5 % Ti, se somete a la práctica de pretratamiento Sendzimir convencional, la máxima temperatura recomendada de

25

30 482° C. es insuficiente para producir una película de óxido

visible.

El procedimiento de la presente invención es inapropiado para un acero carbonado que no contiene cantidades sustanciales de los elementos de aleación oxidados mas fácilmente debido a que la superficie de hierro se descascarillaría a tal extremo que un tratamiento de reducción convencional no convertiría todo el grosor de la superficie escamas, y resultaría en una pobre adherencia de revestimiento. También es verdad que un tratamiento para niveles de aleación considerablemente inferiores a los arriba mencionados 2 % Al, 2 % Cr, 1 % Si y 0,05 Ti de acero, pero aún superior al nivel de acero carbonado, necesitaría condiciones de tratamiento de preoxidación entre el máximo tolerable para acero carbonado y el requerido para el ejemplo arriba citado de acero de baja aleación.

La teoría arriba detallada también explica el problema anteriormente tratado de una pobre adherencia de metal de revestimiento a un metal base de acero carbonado que contiene relativamente pequeñas cantidades de aluminio soluble en ácido, por ejemplo, tan poco como 0,03 % en algunos casos. Aquí nuevamente, la difusión de aluminio a la superficie, acompañada de la oxidación del mismo, mientras que no forman una capa de óxido de aluminio de un grosor suficiente ó de continuidad para evitar la humectación completa de la superficie por metal de revestimiento fundido, no obstante algunas veces evita la buena adherencia del metal de revestimiento después de su solidificación debido a la naturaleza refractaria de las áreas de óxido de aluminio en la superficie.

En su aspecto mas amplio, se puede confiar que el

procedimiento de la invención mejora la humectabilidad por un metal de revestimiento fundido de, y para asegurar la adherencia del metal de revestimiento (después de su solidificación) a, la superficie de un acero de aleación baja que contiene uno ó mas elementos de aleación mas fácilmente oxidable que el hierro. Esto se efectúa por primeramente calentar el acero a una temperatura de 593 - 913° C. en una atmósfera oxidante al hierro, y someter el acero a tratamiento adicional bajo condiciones que reduce el óxido de hierro, con lo que se reduce la capa superficial a un matriz de hierro sustancialmente puro que contiene una dispersión fina uniforme de óxidos de los elementos de aleación.

Se hace referencia a los dibujos acompañantes en los que:

Las Figuras 1A, 1B y 1C son representaciones esquemáticas de condiciones superficiales en etapas del procedimiento indicadas de una aleación de hierro que contiene un elemento Me, que forma un óxido mas estable que el óxido de hierro, en una cantidad inferior al contenido crítico bajo condiciones de tratamiento previo tipo Selas convencionales;

La Figura 1D es una representación gráfica de la condición superficial de la aleación de la Figura 1C;

Las Figuras 2A, 2B y 2C son representaciones esquemáticas de condiciones superficiales de etapas del procedimiento indicadas, de una aleación de hierro que contiene un elemento Me, que forma un óxido mas estable que el óxido de hierro, en una cantidad superior al contenido crítico bajo condiciones de tratamiento previo tipo Selas convencionales;

La Figura 2D es una representación gráfica de la condición superficial de la aleación de la Figura 2C;

Las Figuras 3A, 3B y 3C son representaciones esquemáticas de condiciones superficiales de etapas indicadas en el procedimiento de la presente invención de una aleación de hierro que contiene un elemento M₂, que forma un óxido más estable que el óxido de hierro, en una cantidad superior al contenido crítico según se calcula por tratamiento previo tipo Selas convencionales;

La Figura 4 es una representación gráfica de la relación entre el contenido crítico de aluminio de un acero de aleación baja y el contenido de hidrógeno y punto de condensación de la atmósfera de tratamiento.

Según se detalla anteriormente, según la teoría del solicitante, en el tratamiento previo convencional de un acero de aleación baja que contiene un elemento que forma un óxido más estable que el óxido de hierro, se forma una capa superficial de este óxido más estable que no se reduce en la sección de reducción ni en el baño de revestimiento fundido. Así, muy poca humectación de la superficie del acero de aleación baja ocurre. En el siguiente planteamiento debe tenerse en cuenta que es necesario definir el término "oxidar" de modo que indique si se refiere a oxidación de hierro. Por otro lado, cuando se utiliza el término "reducir", éste querrá decir que reduce en cuanto al hierro a excepción que se indique lo contrario.

Según se indica anteriormente, el modo en que el óxido de aluminio se forma, en un acero de aleación baja, es de una gran importancia. Con concentraciones bajas de aluminio, por ejemplo inferiores a 0,05 % de aluminio soluble en ácido, y un potencial de oxidación relativamente alto (tal como el obtenido por calentamiento hasta aproximadamente 982°

C. en una atmósfera de 20 % de hidrógeno con un punto de condensación de aproximadamente 50° C.) se ha observado una oxidación interna del aluminio. Bajo estas circunstancias, se dispersa uniformemente un precipitado de óxido de aluminio en una matriz de hierro relativamente pura, y la superficie de la aleación se mantiene de hierro principalmente puro. No obstante, según se incrementa la concentración de aluminio, ó según se disminuye el potencial de oxidación, la relación de penetración del óxido interno disminuye. En algunas combinaciones de contenido de aluminio y potencial de oxidación relativamente bajo, se efectuará una transición de oxidación interna a externa. Esta oxidación externa resulta en la formación de la capa ó piel de óxido de aluminio anteriormente mencionada que actúa como una barrera para evitar la humectación por metal de revestimiento fundido. Se detallarán a continuación cálculos mostrando la relación entre contenidos de aluminio y potencial de oxidación que causa la formación de tales capas de óxido de aluminio, pero que pueden evitarse con éxito de acuerdo con la presente invención.

Según se explica mas arriba, la característica esencial de la presente invención es el conducir el tratamiento de "oxidación" bajo condiciones que son altamente oxidantes al hierro. Esto resulta en la formación de una capa superficial ó escama sobre la tira ó lámina de acero de aleación baja que es principalmente óxido de hierro (Fe_2O_3) en el que están presentes óxidos de elementos de aleación, tal como aluminio, titanio, silicio, ó cromo, bien como precipitados finamente dispersados ó en solución sólida con óxido de hierro. En cualquiera de los casos, estos óxidos estables de los elementos de aleación están presentes como una pequeña fracción

5 del volumen de la capa superficial y están uniformemente dispersados en toda la capa. En otras palabras, se evita la difusión ó migración de los elementos de aleación a la superficie. Cuando material conteniendo una capa superficial en esta forma se pasa a través de un horno de reducción, se reduce fácilmente la porción de óxido de hierro. Los óxidos más estables de los elementos de aleación no se reducen y se mantienen dispersados uniformemente en una matriz de hierro sustancialmente puro. En esta condición, la superficie de acero de aleación baja es fácilmente humectable por un metal de revestimiento fundido tal como zinc ó aluminio.

10 No es probable que se forme una capa de óxido de aluminio, a continuación, sobre la superficie exterior del acero en la sección de reducción ya que esto ocurriría únicamente si el aluminio se difundiera desde la matriz sin reaccionar hacia afuera, a través de la capa de hierro sustancialmente puro y recién formado a la superficie. La cinética de reacciones indicaría lo contrario de tal ocurrencia.

15 Después de la reducción del óxido de hierro, se efectúa el proceso de revestimiento por inmersión en caliente de manera convencional con el material de tira ó lamina llevándose por debajo de la superficie mientras está rodeada por una atmósfera de protección. El revestimiento y acabado se efectúan por cualquier método convencional.

20 Una muestra de un calentamiento de un acero de aleación baja, conteniendo una composición nominal de aproximadamente 0,05 % carbono, 2 % cromo, 2 % aluminio, 1 % silicio, 0,05 % titanio, aproximadamente 0,3 % manganeso y el resto sustancialmente hierro, se sometió a un proceso convencional de calentamiento hasta aproximadamente 650° C. con una

atmósfera que contenía un exceso de combustible de unos 3 %, seguido por tratamiento en una sección de reducción a aproximadamente 871° C. durante tres minutos en una atmósfera de 25 % hidrógeno y 75 % nitrógeno, con un punto de condensación de -51° C. Otra muestra del mismo calentamiento se trató de acuerdo con el procedimiento de la presente invención mediante calentamiento a una temperatura de aproximadamente 816° C. en un horno de combustión directa sin combustible y un exceso de 2 % de oxígeno, seguido por el mismo tratamiento en el horno de reducción mencionado mas arriba.

Estas muestras fueron sometidas a un análisis de superficie por un Espectrometro Auger fabricado por Physical Electronics, Inc. Se obtuvo un espectro Auger para cada muestra de superficie. Entonces cada muestra se sometió a ataque por chisporroteo con una pistola de ión de argón, y simultáneamente se comprobaron las cantidades de ciertos elementos presentes, utilizando las características múltiples del sistema. Esto proporcionó un perfil de concentración elemental como función de la profundidad de la muestra, a partir de la superficie. Después de un determinado período de ataque por chisporroteo, se efectuó un segundo espectro Auger para su comparación con el espectro de superficie inicial.

La diferencia mas marcada entre dos espectros Auger de las superficies iniciales de cada muestra fue que la superficie de la muestra tratada convencionalmente mostró aproximadamente 10 veces mas aluminio, menos hierro y ligeramente mas oxígeno presentes que la superficie de la muestra tratada de acuerdo con la presente invención. Después de someter a ataque por chisporroteo durante 15 minutos a una relación nominal de 80 Å/min., la muestra tratada convencionalmente

mostraba significativamente menos aluminio y oxígeno y mas hierro que la superficie inicial de dicha muestra. Después de someter la muestra, tratada de acuerdo con el procedimiento de la presente invención, a ataque por chisporroteo durante 12 minutos a una relación nominal de 24 Å/min., esta muestra mostraba poco cambio en el contenido de aluminio según se compara con su superficie inicial, aunque el hierro incrementó y el oxígeno disminuyó sustancialmente.

Se hace referencia a la Figura 2C, que representa esquemáticamente, y a la Figura 2D, que representa gráficamente, la condición superficial de la muestra arriba detallada sometida a tratamiento tipo Selas convencional, derivado de los datos del espectro Auger. Se observará que se forma una capa de óxidos de los elementos de aleación sobre la superficie de la muestra (es decir, oxidación externa), mientras que el contenido de aleación disminuye bastante a un valor inferior a una corta distancia hacia dentro de la superficie (Figura 2D). Esto muestra la difusión ó migración de elementos de aleación a la superficie. A continuación, según incrementa la distancia desde la superficie, el contenido de los elementos de aleación incrementan, así mostrando alguna tendencia de que los elementos de aleación, en el enrejado interior del acero, se difundan hacia la superficie. Esto debe contrastarse con las Figuras 1C y 1D que muestran el comportamiento de una muestra que contiene menos contenido de aleación que el crítico y así exhibiendo oxidación interna.

Se hace referencia a la Figura 3B que representa esquemáticamente la condición superficial de la muestra arriba detallada, después de calentamiento en una atmósfera de oxidación al hierro de acuerdo con el procedimiento de la pre

sente invención. Una capa superficial se forma, comprendiendo óxido de hierro y óxidos de los elementos de aleación dispersados uniformemente, ó en solución sólida, en una capa de óxido de hierro. La Figura 3C representa esquemáticamente, y la Figura 3D representa gráficamente, la condición superficial después del tratamiento de reducción, derivado de los datos del espectro Auger. La Figura 3D muestra que la concentración de los elementos de aleación en la superficie es sustancialmente inferior al de la etapa correspondiente del tratamiento convencional detallado en la Figura 2D.

Las matemáticas para la oxidación interna han sido establecidas en los siguientes artículos:

C. Wagner, "Zeit. Elektrochem.", 63, páginas 772 - 790 (1.959).

R. A. Rapp, "Corrosion", 21, páginas 382 - 401 (1.965).

J. H. Swisher, "Oxidation of Metals and Alloys", páginas 235 - 267, ASM (1.971).

Para permitir la simplificación de las matemáticas se tomará un caso especial arbitrario en el aluminio es el elemento de aleación, y en el que:

$$\frac{N_O^{(s)}}{N_{Al}^o} \ll \frac{D_{Al}}{D_O} \ll 1$$

en el que $N_O^{(s)}$ es igual que la fracción molar de oxígeno establecido en la superficie; N_{Al}^o es igual que la fracción molar original soluble Al; D_{Al} es igual a la difusibilidad de Al; y D_O es igual a la difusibilidad de O. La relación de oxidación interna es indicada por:

$$\xi = 2 \gamma (D_O t)^{1/2}$$

en el que β = profundidad de penetración de oxidación interna; t = tiempo;

$$\beta = \frac{(\pi)^{1/2} \times D_0^{1/2} \times N_0^{(s)}}{2 \sqrt{V} \times D_{Al}^{1/2} \times N_{Al}^o}$$

5 con \sqrt{V} = relación estequiométrica de oxígeno a átomos de aluminio en Al_2O_3 , i.e. $\sqrt{V} = 3/2$.

Se ha determinado experimentalmente, en el artículo de Rapp mencionado anteriormente, que cuando la fracción volumétrica de óxido de aluminio es inferior a 0,3, la oxidación interna ocurre, pero cuando la fracción volumétrica de óxido de aluminio es superior a este valor, oxidación externa ocurre con la formación de una capa de óxido de aluminio sobre la superficie. La ecuación de trabajo final que determina el contenido crítico de aluminio tolerable sin la ocu-

10

15

(1)

$$N_{Al}^o = \frac{0,3 \times \pi \times D_0 \times N_0^{(s)} \times V_{Fe}^{1/2}}{2 \times \sqrt{V} \times D_{Al} \times V_{AlO_{3/2}}}$$

20 en el que V_{Fe} es igual al volumen molar de hierro cúbico centrado en el cuerpo; y $V_{AlO_{3/2}}$ es igual al volumen molar de

$AlO_{3/2}$ (es decir, la mitad de volumen molar de Al_2O_3).

Tomando como base una temperatura de 871° C. y una atmósfera de 25 % hidrógeno y 75 % nitrógeno, con un punto de condensación de -51° C., se calcula que la presión parcial de oxígeno es $1,08 \times 10^{-24}$ atmósferas. Utilizando resultados publicados en un artículo de J. H. Swisher and E. G. Turkdogan en Trans. Met. Soc. AIME, 239, páginas 426 - 431 (1.967)

25

30 sobre la solubilidad de oxígeno en hierro cúbico centrado en

el cuerpo, se obtiene un valor de solubilidad de oxígeno en equilibrio de $(NO^{(s)})$ de $2,73 \times 10^{-9}$. Utilizando datos publicados [véase Bester and Lange, "Arch. Eisenhüttenwes" 43, 207 - 213 (1.972); Vignes et al. "Trans. 2nd Natl. Conference Electron Microprobe Analysis" Paper No. 20, Boston (1.967); y Kubaschewski and Hopkins, "Oxidation of Metals and Alloys" 7, 11 Butterworths (1.967)] para D_O , D_{Al} , V_{Fe} y $V_{Al_2O_3}$, se

calcula un valor de aluminio del 0,05 %, que representa el nivel crítico para las condiciones operativas anteriormente mencionadas. Mas del 0,05 % en aluminio resultaría en una capa ó escama exterior de óxido de aluminio, mientras que menos del 0,05 % en aluminio produciría un óxido interno de óxido de aluminio precipitado uniformemente en una matriz de hierro.

Según se apreciará por la ecuación anterior, un incremento en el punto de condensación del gas (que incrementaría $N_O^{(s)}$) resultaría en un incremento en el contenido crítico de aluminio que podría tolerarse y todavía evitar la formación de una escama exterior de óxido de aluminio. En otras palabras, un potencial de oxidación superior incrementa el contenido crítico de aluminio.

Se hace referencia a la Figura 4 que es una representación gráfica de la relación del contenido de hidrógeno y punto de condensación al contenido crítico de aluminio en hierro cúbico centrado en el cuerpo a una temperatura de 871^oC. Un contenido de aluminio en el espacio debajo de cada curva resulta en oxidación interna, mientras que un contenido de aluminio por encima de cada curva resulta en oxidación externa con formación consecuente de una capa ó escama de óxi-

do difícilmente reducible. Las curvas de la Figura 4 se tra-
zan de acuerdo con la ecuación (1) detallada anteriormente.
Es aparente que incrementos relativamente ligeros en el con-
tenido de hidrógeno reduce apreciablemente el contenido crí-
tico de aluminio en los niveles inferiores de hidrógeno.

Se desea destacar aquí que la ecuación anterior y
el gráfico de la Figura 4 no son una definición ni limita-
ción de la presente invención. Al contrario, éstos hacen po-
sible predecir, de un modo cuantitativo, cuando y como puede
ocurrir oxidación externa en operaciones de revestimiento me-
tálico por inmersión en caliente sin reflujo. La presente in-
vención hace posible evitar oxidación externa cuando el con-
tenido crítico de aluminio excede la cantidad que podría so-
portarse bajo condiciones convencionales ó normales. En otras
palabras, la ecuación y gráfico de la Figura 4 pueden ser
utilizados para asegurarse si un acero, de una composición
determinada, puede ser procesado de modo convencional ó si
debe procesarse de acuerdo con el procedimiento de la presen-
te invención para obtener buena humectabilidad por el metal
de revestimiento fundido y buena adherencia del revestimien-
to.

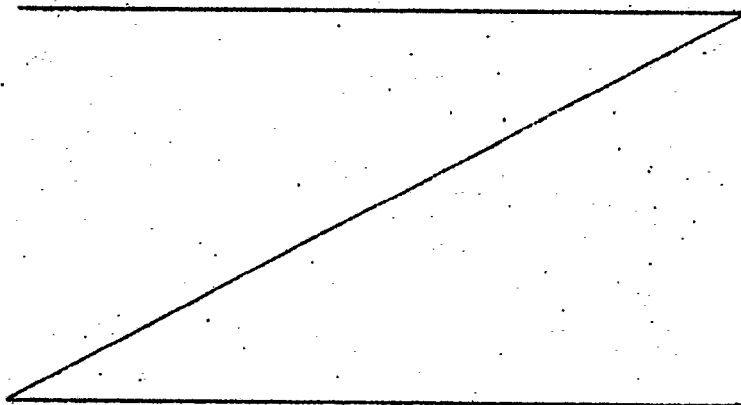
La ecuación anterior, aunque no exacta, también
puede utilizarse (con sustituciones apropiadas) para calcu-
lar las concentraciones de otros elementos tal como titanio,
silicio y cromo, que forman óxidos mas estables que el óxido
de hierro. Si mas de uno de dichos elementos están presentes,
el contenido crítico del elemento que forma el óxido mas es-
table (aluminio) debe calcularse en primer lugar, seguido en
orden por el cálculo de los contenidos críticos de titanio,
silicio y cromo. Si ninguno de éstos está presente en una

5 cantidad próxima al contenido crítico, no debe ocurrir oxidación externa bajo condiciones de procesado convencionales al menos que dos ó mas elementos exhiben un efecto sinérgico ó acumulativo, con las fracciones de los contenidos críticos sumando un total superior al contenido crítico de cualquiera de los elementos individualmente.

10 Un espiral de la tira exterior de acero de 2 % Cr - 2 % Al - 1 % Si - 0,05 % Ti, tratada de acuerdo con el procedimiento de la presente invención se revistió en una línea de revestimiento de aluminio comercial tipo Selas. La superficie de la tira fue inmediatamente humedecida con el aluminio fundido, y el revestimiento solidificado exhibió excelente adherencia a la tira base de metal.

15 Para su comparación, otro espiral del mismo acero de aleación baja fue sometido a tratado previo convencional, seguido por revestimiento en la misma línea de revestimiento de aluminio comercial. Esta tira no era humectable por el aluminio fundido, y el producto final, por consiguiente, no fue aceptable. Las condiciones del tratamiento de estos espirales se resumen en la Tabla I.

20



T A B L A I

Tira de Aleación Baja. 0,127 cm. grosor x 121,9 cm. ancho. Nominal 2 % Cr, 2 % Al, 1 % Si, 0,5 % Ti, 0,05 % C, 0,3 % Mn, resto Fe.

Condiciones	<u>Presente invención</u>		Práctica Convencional
	<u>1ª Prueba</u>	<u>2ª Prueba</u>	
<u>Tratamiento previo</u>			
(1) Relaciones de Combustión Sección de precalentado	2,6 % exceso de O ₂	2,3 % exceso de O ₂	4 % exceso de gas (combustible)
(2) Temperatura de separación después precalentado	843° C.	816° C.	650° C.
(3) Zona de tubo radiante	982° C.	982° C.	954° C.
(4) Velocidad en línea	45,7 m/min.	44,2 m/min.	58,9 m/min.
(5) Temp. de separación después de tubo radiante	954° C.	954° C.	816° C.
(6) Hidrógeno en sección de reducción	1415 cmh.	1415 cmh.	990 cmh.
(7) Punto de condensación en el fondo de zona de enfriamiento lento	- 9° C.	- 24° C.	- 24° C.

Se preparó una serie de 9 pruebas de laboratorio con hierro puro como base, y a las cuales se añadieron diferentes cantidades de aluminio ó silicio. Entonces estas muestras se enrollaron hasta un grosor de tira y revestidas con aluminio fundido en una línea de revestimiento continua tipo Selas. Las condiciones del horno estaban de acuerdo la práctica convencional en cuanto a que la atmósfera del horno de precalentamiento por combustión directa contenía 6 % de combustible y a que la temperatura a la que se calentaron las tiras en el horno de precalentamiento era de 690°C. Se calcularon las cantidades críticas de aluminio y silicio según la ecuación (1) anterior para las condiciones del horno.

Un examen metalográfico de las muestras revestidas mostró que en todos los casos en el que el contenido de aluminio ó silicio fue inferior al contenido crítico teórico, según se define en la ecuación (1), los materiales fueron completamente humectados por el aluminio fundido del baño de revestimiento. En todos los casos en que el contenido de aluminio ó silicio fue igual ó superior al contenido crítico teórico, el examen metalúrgico mostró una falta de humectación según se evidenció por áreas que no contenían una capa de aleación intermetálica hierro-aluminio.

Muestras adicionales de las nueve pruebas entonces fueron revestidas en la misma línea de revestimiento tipo Selas bajo condiciones de horno contempladas en el procedimiento de la presente invención. Se ajustó el precalentador para proporcionar un 3 % de exceso de oxígeno y ningún combustible en la atmósfera del horno, y las muestras fueron calentadas hasta más de 815° C., con lo que se creaban condiciones fuertemente oxidantes al hierro. Estas condiciones de horno

resultaron en una humectación completa de todas las pruebas por aluminio fundido, incluso aquellas que exhibían secciones no revestidas bajo condiciones de procesamiento convencional. Los resultados de estas pruebas se resumen en la Tabla II.

5

10

15

20

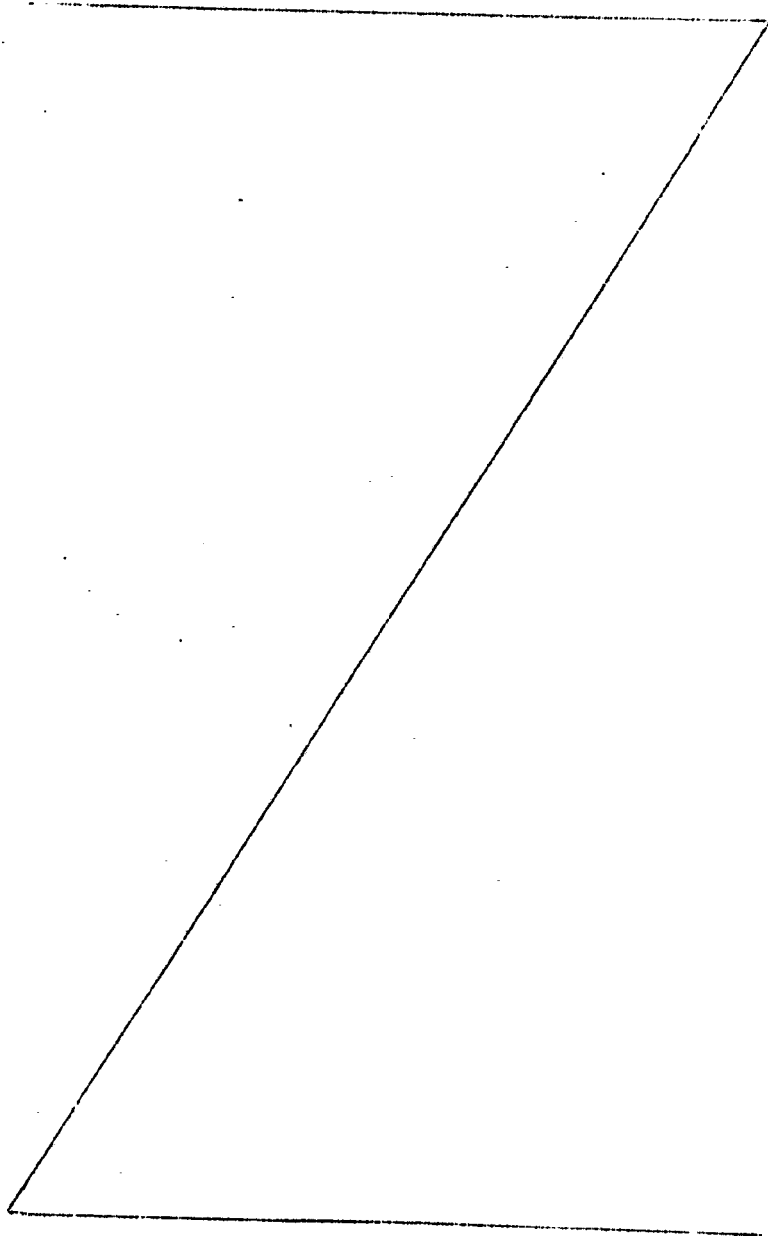
Es aparente por estas pruebas que simplemente calentando un acero hasta una temperatura superior al utilizado en procesos convencionales no es efectivo si la atmósfera no es oxidante al hierro a la temperatura comprendida. Es adicionalmente evidente del espectro Auger detallado anteriormente que el procedimiento es igualmente efectivo para aceros fundidos con aluminio y/o silicio y para aceros conteniendo cantidades superiores de elementos de aleación, por ejemplo hasta aproximadamente 3 % de aluminio, hasta aproximadamente 5 % de cromo, hasta aproximadamente 2 % de silicio, hasta aproximadamente 1 % de titanio, y mezclas de éstos. Además, aunque el procedimiento de la invención tiene utilidad particular en aluminizar aceros, que contienen los elementos de aleación específicos mencionados anteriormente, no es tan limitado y es efectivo para revestimiento por inmersión en caliente sin flujo por cualquier metal de revestimiento utilizado normalmente de una tira ó lámina de metal ferroso que contiene un elemento ó elementos mas fácilmente oxidables que el hierro.

25

30

Metales de revestimiento que pueden utilizarse incluyen, pero no están limitados a, los descritos en la Patente USA No. 2.784,122 concedida el 5 de Marzo de 1.957, a N. Cox et al., columna 2, líneas 9 - 33; y en la Patente USA No. 2.839.455, concedida el 17 de Junio de 1.958, a H. La Tour et al., columna 1, líneas 68 - 72 y columna 2, líneas 1 - 7. Se incorporan las presentaciones de dichas patentes a la pre

sente sollicitud como referencia.



3 A B L A 11

Aceros de aleación base

Examen metalográfico para revestir

. revestidos de Aluminio

capas de difusión de metal base

Muestras	Condiciones del precalentador		Exceso de CO ₂	Horno de reducción		Contenidos críticos*	
	Temp. de separación de precalentador	% Combustible		% H ₂	P.O. Máxima temp. de separación	% Al	% Si
A -- 1	1275 F	6	0	100	+15F	1500 F	0,41
A -- 2	1500 F	0	3	33	+15F	1700 F	--
A -- 3							
B -- 1							
B -- 2							
B -- 3							
C -- 1							
C -- 2							
C -- 3							

Condición I

(0,15 % Al Crítico)*

Buen revestimiento**
 Buen revestimiento
 Areas sin revestir***

Condición II

(0,41 % Si Crítico)*

Areas sin revestir
 Buen revestimiento
 Buen revestimiento

(0,41 % Si Crítico)*

Areas sin revestir
 Buen revestimiento
 Buen revestimiento

Condiciones del

tratamiento

Precalentador

Temp. de separación de precalentador

% Exceso de CO₂

% H₂

P.O. Máxima temp. de separación

1500 F

1700 F

0

3

0

6

1275 F

1500 F

3

0

0

3

0

n (1) anterior.

ón.

* Contenidos críticos de Al y Si calculados con ecuación

** Capa de difusión normal continúa.

*** Ausencia de capa de difusión indica no hubo humectación.

T A B L A II

Aceros de aleación baja . reve

Examen metalográfico para revestir capas

<u>Muestras</u>	<u>% Al</u>	<u>Cor</u>
		<u>(0,15</u>
A -- 1	0,008	Buen r
A -- 2	0,036	Buen r
A -- 3	0,22	Areas
	<u>% Si</u>	<u>(0,41</u>
B -- 1	1,28	Areas
B -- 2	0,18	Buen r
B -- 3	0,027	Buen r
	<u>% Si</u>	<u>(0,41</u>
C -- 1	0,70	Areas
C -- 2	0,12	Buen r
C -- 3	0,003	Buen r

Condiciones del tratan

	<u>Precalentador</u>			<u>F</u>
	<u>Temp. de separación después de precalen tador</u>	<u>% Combustible</u>	<u>% Exceso de CO₂</u>	
Condición I	1275 F	6	0	10
Condición II	1500 F	0	3	3

* Contenidos críticos de Al y Si calculados con ecuación (1)

** Capa de difusión normal continua.

*** Ausencia de capa de difusión indica no hubo humectación.

revestidos de Aluminio
capas de difusión de metal base

<u>Condición I</u>	<u>Condición II</u>
<u>(0,15 % Al Crítico)*</u>	
Buen revestimiento ^{SESE}	Buen revestimiento
Buen revestimiento	Buen revestimiento
Areas sin revestir ^{SESE}	Buen revestimiento
 <u>(0,41 % Si Crítico)*</u>	
Areas sin revestir	Buen revestimiento
Buen revestimiento	Buen revestimiento
Buen revestimiento	Buen revestimiento
 <u>(0,41 % Si Crítico)*</u>	
Areas sin revestir	Buen revestimiento
Buen revestimiento	Buen revestimiento
Buen revestimiento	Buen revestimiento

tratamiento

<u>Horno de reducción</u>			<u>Contenidos críticos*</u>	
<u>% H₂</u>	<u>P.C.</u>	<u>Máxima temp. de separación</u>	<u>% Al</u>	<u>% Si</u>
100	+15F	1500 F	0,15	0,41
33	+15F	1700 F	--	--

n (1) anterior.

ón.

Según se indica anteriormente, y en su aspecto mas
amplio, el procedimiento de la invención comprende calentar
un acero de aleación baja que contiene elementos de aleación
mas fácilmente oxidables que hierro en una atmósfera oxidante
5 para el hierro que se forman sobre el acero una capa superfi-
cial de óxido de hierro que contiene una dispersión de óxidos
de los elementos de aleación, a continuación tratar el acero
adicional bajo condiciones de reducción para el óxido de hie-
rro. Cuando se efectúa la etapa inicial de calentamiento de
10 acuerdo con el proceso tipo Selas, el acero se calienta prefe-
rentemente a una temperatura de aproximadamente 771 y 871° C.
en una atmósfera de productos gaseosos de combustión que con-
tienen entre 0 y 6 % de exceso de O₂, preferentemente unos 2%
de exceso de O₂, y ningún combustible. En la sección de reduc-
15 ción subsiguiente, el acero es llevado preferentemente hasta
una temperatura de aproximadamente entre 816 y 927° C. en una
atmósfera que contiene hidrógeno, preferentemente unos 20 %
de hidrógeno como mínimo. Entonces se enfría el acero a una
temperatura apropiada para su inmersión en el baño mientras
20 sigue protegido por la atmósfera de hidrógeno-nitrógeno, te-
niendo que estar el punto de condensación consistente con la
práctica de acero de carbonó.

Se comprenderá que la temperatura de inmersión de
la tira en el baño y punto máximo de condensación de la atmós-
25 fera de hidrógeno-nitrógeno en el horno dependen del tipo del
metal de revestimiento (es decir, la temperatura de separa-
ción mínima antes de la entrada en el baño). Generalmente, se
lleva la tira a una temperatura que oscila entre ligeramente
inferior y ligeramente superior a la temperatura del baño de
30 metal fundido. Cuando se reviste con aluminio, debe observar-

se un punto de condensación no superior a aproximadamente 100
3. Cuando se efectúa un galvanizado, debe observarse un pun-
to de condensación máximo de aproximadamente -9° C. debido a
la temperatura de separación mas baja. Para la aluminización,
5 las temperaturas típicas de entrada en baños de separación
son de aproximadamente 677 - 732° C., mientras que para el
galvanizado, las temperaturas típicas de entrada de baño de
separación son de aproximadamente 454 - 510° C.

10 En una nueva instalación, las ventajas del calenta-
do de separación rápido, adaptabilidad para procesar diferen-
tes tipos de acero, y control de presión de horno favorecen
claramente el uso de una instalación tipo Selas. No obstante,
según se indica anteriormente, el procedimiento de la inven-
ción es igualmente aplicable a un proceso tipo Sendzimir, e
15 instalaciones existentes de este tipo pueden ser rápidamente
adaptadas para su operación de acuerdo con el procedimiento
de la presente invención. Básicamente, la única diferencia
es el de calentar el acero en el horno de oxidación hasta
una temperatura de 593° C. Las condiciones en la sección de
20 reducción siguen sin cambiar.

La gama de temperaturas de oxidación de precalenta-
miento de separación inferior para el proceso tipo Sendzimir,
según se compara al proceso tipo Selas se debe a la diferen-
cia en composición de atmósfera a la que se expone la tira.
25 Así, para producir un grosor determinado de óxido de superfi-
cie, se requiere una temperatura mas baja cuando se calienta
la tira en el horno de oxidación Sendzimir y se expone al
aire, que cuando se utiliza el sistema Selas en el que la ti-
ra se expone únicamente a productos oxidantes de combustión
30 antes de su entrada directa en el horno de reducción.

A continuación se detallan los significados de las indicaciones detalladas en las Figuras:

- A - Superficie original.
- B - Condición de superficie después de tratado preliminar.
- 5 C - Condición de superficie inmediatamente antes de entrar en el baño de revestimiento.
- D - Representación gráfica de contenido de Me de material en condición C.
- 1 - Matriz sin reaccionar.
- 10 2 - Óxido de Me dispersado en la matriz de hierro.
- 3 - Óxido de Me, capa superficial.
- 4 - Óxido de hierro, capa superficial, con óxido de Me dispersado ó en solución sólida.
- 5 - Procesado convencional de acero con Me inferior al nivel crítico.
- 15 6 - Procesado convencional de acero con Me superior al nivel crítico.
- 7 - Material procesado según la presente invención.
- 8 - Contenido de Me, % en peso.
- 20 9 - Distancia desde la superficie.
- 10 - Contenido crítico de aluminio, % en peso.
- 11 - % de H₂.
- 12 - Oxidación interna.
- 13 - Oxidación externa.
- 25 14 - Punto de condensación = -1º C.
- 15 - Punto de condensación = -18º C.
- 16 - Punto de condensación = -34º C.
- 17 - Punto de condensación = -51º C.

N O T A

5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento
así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacer-
se constar que las disposiciones anteriormente indicadas son
susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alte-
ren su principio fundamental. También debe hacerse constar
que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, pre-
sentada en Norteamérica, con fecha 24 de Mayo de 1.974, bajo
el número 473.142, acogéndose por lo tanto a los beneficios
10 que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo
lo que constituye la esencia del referido invento y por lo
que se solicita Patente de Invención por 20 años en España,
sobre: PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LA HUMECTABILIDAD CON ME-
TAL DE REVESTIMIENTO FUNDIDO DE SUPERFICIES DE TIRAS DE ACE-
RO O MATERIAL LAMINAR DE ALEACION BAJA; caracterizándose por
15 lo siguiente:

1^a.- Procedimiento para mejorar la humectabilidad
con metal de revestimiento fundido de superficies de tiras
de acero ó material laminar de aleación baja, que contienen
20 elementos de aleación mas fácilmente oxidables que el hierro,
estando presentes los elementos de aleación en cantidades su-
periores a los contenidos críticos de los mismos según se cal-
cula por la ecuación (1) detallada en la memoria y en la que
se mencionan aluminio y óxido de aluminio como ilustrativos
25 del elemento de aleación, caracterizado porque comprende las
etapas de pasar el material de modo continuo a través de un
horno en el que se calienta el material a una temperatura de
593 - 913° C. en una atmósfera oxidante para el hierro para
formar sobre dicho material una capa superficial de óxido de
30 hierro que contiene óxidos de los elementos de aleación men-

5
10
15
20
25
30

cionados dispersados ó en solución sólida en el mencionado material, y someter el material adicionalmente a tratamiento por calor en una atmósfera que contiene hidrógeno con un punto de condensación que hace que dicha atmósfera sea de reducción para el óxido de hierro dentro de la gama de temperaturas comprendidas entre 427 y 927° C. para reducir la capa superficial mencionada a una matriz de hierro sustancialmente pura que contiene una dispersión fina uniforme de dichos óxidos de los elementos de aleación mencionados.

2º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los elementos de aleación se eligen del grupo consistente en aluminio, titanio, silicio, cromo y mezclas de éstos.

3º.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque se calienta el horno por combustión directa de combustible y aire en el mismo y en una atmósfera de productos gaseosos de combustión que contienen entre 0 y 6 % de exceso de oxígeno y ningún exceso de combustible, y porque el material se retira del horno mientras que sigue rodeado por la mencionada atmósfera a una temperatura de entre 760 y 913° C.

4º.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el revestimiento metálico es aluminio, zinc, ó aleaciones de éstos, y porque el material, después de retirarse del horno, se lleva a una temperatura de entre 815 y 927° C. en una atmósfera de hidrógeno-nitrógeno que comprende aproximadamente 20 % de hidrógeno, como mínimo.

5º.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el revestimiento metálico es aluminio ó aleaciones del mismo, y porque el material se enfría hasta

aproximadamente la temperatura del baño de metal de revestimiento fundido y se introduce dicho baño mientras sigue rodeado por la mencionada atmósfera de hidrógeno-nitrógeno, teniendo dicha atmósfera un punto de condensación máximo de aproximadamente 10° C.

5

6º.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el metal de revestimiento es zinc ó aleaciones del mismo, y porque el material se enfría hasta aproximadamente la temperatura del baño de metal de revestimiento fundido y se introduce en dicho baño mientras sigue rodeado por la mencionada atmósfera de hidrógeno-nitrógeno, teniendo dicha atmósfera un punto de condensación máximo de -9° C.

10

7º.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque se calienta el horno son control atmosférico, y porque el material se retira del horno al aire a una temperatura entre 593 y 760° C.

15

8º.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el metal de revestimiento es aluminio, zinc, ó aleaciones de éstos, y porque el material, después de su contacto con el aire, se lleva a una temperatura entre 815 y 927° C. en una atmósfera de hidrógeno-nitrógeno que comprende aproximadamente un 20 % de hidrógeno, como mínimo.

20

9º.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el metal de revestimiento es aluminio ó aleaciones del mismo, en el que se enfría el material hasta aproximadamente la temperatura del baño de metal de revestimiento fundido y se introduce en dicho baño mientras sigue rodeado por la atmósfera de hidrógeno-nitrógeno, teniendo dicha atmósfera un punto de condensación máximo de aproximada-

25

30

nente 10° C.

5

10ª.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el metal de revestimiento es zinc ó aleaciones del mismo, en el que se enfría el material hasta aproximadamente la temperatura del baño de metal de revestimiento fundido mientras sigue rodeado por la atmósfera de hidrógeno-nitrógeno, teniendo dicha atmósfera un punto de condensación máximo de aproximadamente -9° C.

10

11ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el acero de aleación baja contiene hasta aproximadamente 3 % de aluminio, hasta aproximadamente 1 % de titanio, hasta aproximadamente 2 % de silicio y hasta aproximadamente 5 % de cromo.

15

12ª.- Procedimiento para mejorar la humectabilidad con metal de revestimiento fundido de superficies de tiras de acero ó material laminar de aleación baja, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los adjuntos dibujos.

20

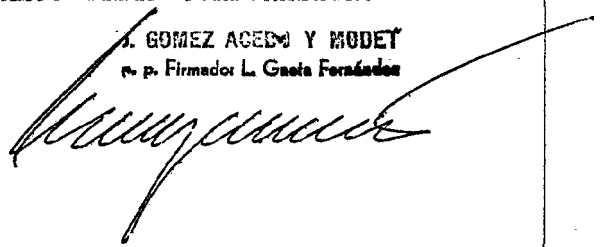
Esta Memoria consta de 31 hojas escritas a máquina por una sola cara.

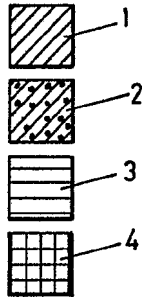
23 MAYO 1975

Madrid

ARMCO STEEL CORPORATION.

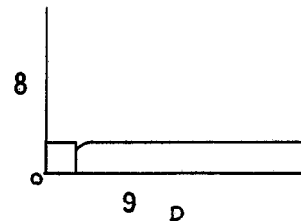
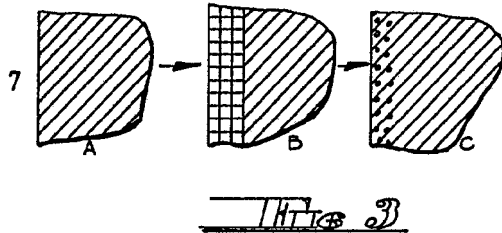
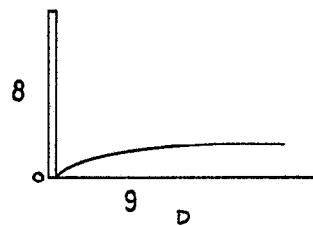
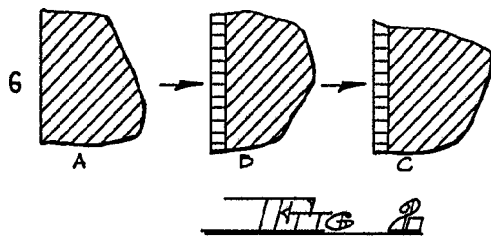
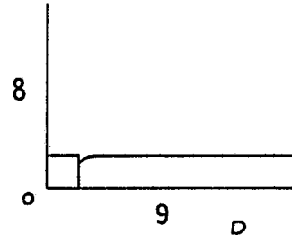
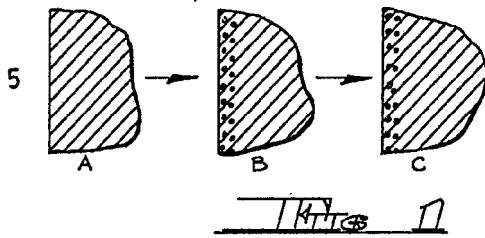
J. GOMEZ ACEVEDO Y MODEY
p. Firmador L. Gasta Fernández





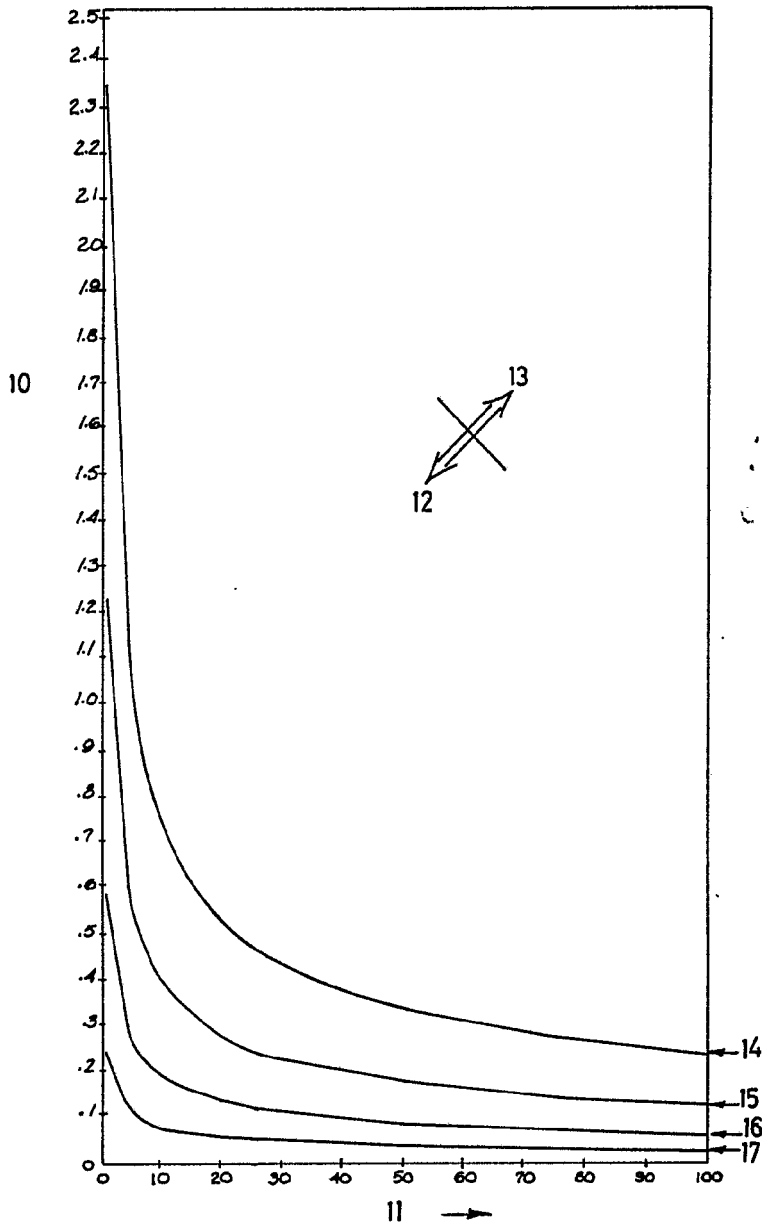
A
B
C
D

ESCALA
VARIABLE



23-MAYO-1975
Madrid

[Handwritten signature]



TRTGS 41

Madrid 23 MAYO 1975

A. GONZÁLEZ
E. G. HERRERA
[Signature]