

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 795 434**

51 Int. Cl.:

C09D 5/00 (2006.01)

C08K 3/00 (2008.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.12.2016 PCT/EP2016/081791**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.08.2017 WO17129326**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2016 E 16810434 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.05.2020 EP 3408334**

54 Título: **Método para proteger los productos de acero tratados térmicamente contra la oxidación y la descarburación**

30 Prioridad:

29.01.2016 WO PCT/EP2016/153440

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

23.11.2020

73 Titular/es:

**TATA STEEL UK LIMITED (100.0%)
30 Millbank
London SW1P 4WY, GB**

72 Inventor/es:

**THAKUR, DIGVIJAY;
PATOLE, SAMSON;
BÖHM, SIVASAMBU;
GORDON, DOUGLAS JRESUS FIGUEROA;
LEWANDOWSKA, ANNA y
TAYLOR, THOMAS JAMES**

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 795 434 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

Método para proteger los productos de acero tratados térmicamente contra la oxidación y la descarburación

5 Campo de la invención

La invención se refiere a un método para proteger productos de acero tratados térmicamente contra la oxidación y la descarburación y un recubrimiento a base de grafeno utilizado en el método.

10 Antecedentes de la invención

15 Cuando los productos de acero se someten a tratamientos térmicos en presencia de condiciones de atmósfera oxidante, puede producirse oxidación y descarburación del sustrato de acero. Tales tratamientos térmicos son, por ejemplo forja, tratamientos térmicos en hornos para acero tratable con calor como aceros con alto contenido de carbono y conformado en caliente de aceros que contienen boro para producir componentes de acero estructural para aplicaciones automotrices.

20 El uso de aceros de ultra alta resistencia, como aleaciones de boro, en componentes estructurales y de seguridad en la industria automotriz aumenta rápidamente, debido al incremento constante de la seguridad del vehículo y los requisitos de choque. Sin embargo, los aceros de ultra alta resistencia representan un gran desafío en el procesamiento por su conformabilidad limitada a temperatura ambiente. Para abordar estos desafíos, se usan las técnicas de conformado por prensado en caliente o estampado en caliente, que implica conformado por presión de lámina de acero de alta resistencia después de calentarse a temperaturas relativamente altas.

25 En el conformado en caliente, primero la parte se austeniza a una temperatura más alta de aproximadamente 900 °C, y luego se transfiere a un troquel de conformado en caliente donde el producto de acero se presiona en su forma final y se enfría al mismo tiempo. De esta manera, se pueden lograr formas complejas ya que el material tiene una excelente conformabilidad a altas temperaturas. Sin embargo, el procesamiento a alta temperatura involucrado en la técnica de conformado en caliente produce efectos secundarios como la oxidación y la descarburación de la superficie de acero, lo que resulta en la pérdida de la calidad de la superficie y la reducción de la resistencia.

30 El óxido formado durante el conformado en caliente da lugar a la formación de incrustaciones en el producto formado en caliente o el óxido puede desprenderse o escamarse y adherirse a los troqueles de conformado en caliente, lo que resulta en una disminución de la productividad. Esta incrustación formada en el producto de acero conformado en caliente es perjudicial para su apariencia, así como también para la adherencia de un recubrimiento protector aplicado al producto. La formación de incrustaciones se resuelve al tener una etapa adicional de granallado en la línea de producción de estampado en caliente, lo que añade un costo adicional y reduce los rendimientos de producción.

35 Otro desafío importante que se enfrenta durante el proceso de conformado en caliente es la descarburación de la superficie de la lámina de acero. La descarburación o el agotamiento del contenido de carbono en la superficie tienen lugar cuando el acero se calienta a temperaturas superiores a 650 °C, progresa en función del tiempo, la temperatura y las condiciones atmosféricas. La descarburación de la superficie del producto de acero es perjudicial por sus propiedades mecánicas, ya que el agotamiento del carbono de la superficie puede disminuir su dureza y resistencia, lo que en consecuencia afecta la integridad estructural de un producto formado en caliente.

40 El acero tratable térmicamente, como los aceros con alto contenido de carbono, también pueden mostrar efectos de descarburación después de los tratamientos térmicos intermedios, como la esferoidización, bajo atmósferas reductoras u oxidantes. Estos tratamientos térmicos típicamente podrían llegar a 700-800 °C y mejorar la homogeneidad de la microestructura y mejorar el laminado en frío de acero con alto contenido de carbono.

50 Objetivos de la invención

Es un objetivo de la presente invención proporcionar un método para prevenir o limitar la oxidación de un producto de acero durante el tratamiento térmico del producto de acero.

55 Es otro objetivo de la presente invención proporcionar un método para prevenir o limitar la descarburación de un producto de acero durante el tratamiento térmico del producto de acero.

60 Es otro objetivo de la presente invención proporcionar un método en donde el producto de acero tenga una apariencia mejorada después del tratamiento térmico en comparación con los resultados de la técnica anterior.

Es otro objetivo de la presente invención proporcionar un método en donde la superficie del producto de acero después del tratamiento térmico tenga mejores propiedades para la adherencia de la pintura en comparación con los resultados de la técnica anterior.

65

Es otro objetivo de la presente invención proporcionar un método en donde el producto de acero tenga propiedades mecánicas mejoradas tales como dureza y/o resistencia después del tratamiento térmico en comparación con los resultados de la técnica anterior.

- 5 Otro objetivo más de la presente invención es proporcionar un método cuyo uso disminuirá los costos totales de las etapas adicionales del proceso después del tratamiento térmico.

Descripción de la invención

- 10 La presente invención se define en las reivindicaciones de método 1-14 y las reivindicaciones de producto 15-16 como se adjunta.

15 De acuerdo con un primer aspecto uno o más de los objetivos se realizan al proporcionar un método para prevenir o limitar la oxidación y/o descarburación de un producto de acero cuando se somete a tratamiento térmico, en donde antes de someter el producto de acero al tratamiento térmico un recubrimiento a base de grafeno se aplica sobre el producto de acero.

20 Se descubrió que con un recubrimiento a base de grafeno aplicado al producto de acero, la oxidación y/o descarburación, que normalmente ocurre cuando se somete un producto de acero a un tratamiento térmico, puede limitarse o incluso prevenirse.

25 Se descubrió además que la cantidad de grafeno en el recubrimiento a base de grafeno es de importancia, con una capa relativamente mas fina de recubrimiento a base de grafeno con un grosor medio de recubrimiento de ~90 μm después de curar la oxidación y la descarburación ya son considerablemente menores que sin un recubrimiento a base de grafeno.

Los resultados se mejoran aún más aplicando una capa gruesa del recubrimiento a base de grafeno o más fácil aplicando capas sucesivas del recubrimiento base de grafeno sobre el producto de acero.

- 30 Preferentemente, la capa de recubrimiento a base de grafeno se aplica con un grosor en el intervalo de 50-200 μm , aún con mayor preferencia en el intervalo de 80-200 μm e incluso con mayor preferencia en el intervalo de 90-160 μm , el grosor dado es el grosor después de curación.

35 Se descubrió además que los resultados mejoraron aún más aplicando una capa de recubrimiento superior sobre el recubrimiento a base de grafeno. Se cree que con la capa de recubrimiento superior, el recubrimiento a base de grafeno puede mantenerse intacto durante un período de tiempo más largo obteniéndose mejores resultados.

40 De acuerdo con un aspecto adicional, se proporciona que la capa o capas aplicadas de recubrimiento a base de grafeno se curen antes del tratamiento térmico del producto de acero. Preferentemente se proporciona que la capa o capas aplicadas de recubrimientos a base de grafeno y la capa de recubrimiento superior aplicada se curen simultáneamente.

45 De acuerdo con la presente invención, el tratamiento térmico comprende que el producto de acero alcance una temperatura en el intervalo de 600-1000 $^{\circ}\text{C}$, a partir de 600 $^{\circ}\text{C}$ la descarburación del producto de acero puede comenzar y en dependencia del tiempo que el producto esté sometido ha dicho tratamiento térmico.

50 El método es particularmente relevante para tratamientos térmicos a temperaturas más altas, como un tratamiento térmico que comprende que el producto de acero esté sometido a una etapa de conformado en caliente. Con el conformado en caliente el producto de acero típicamente se someterá a una temperatura del orden de 900 $^{\circ}\text{C}$ siendo el límite superior 1000 $^{\circ}\text{C}$.

55 De acuerdo con otro aspecto el método es especialmente adecuado para el tratamiento térmico de un producto de acero en donde el producto de acero es un acero con alto contenido de carbono o un acero con alto contenido de boro.

60 De acuerdo con otro aspecto, la composición para el recubrimiento a base de grafeno comprende una imprimación de poliuretano que contiene grafeno y un inhibidor de la corrosión. La imprimación de poliuretano forma el material a granel del recubrimiento a base de grafeno. El grafeno proporciona propiedades antioxidantes al recubrimiento a base de grafeno y es una barrera térmicamente estable. El inhibidor de la corrosión es agregado para mejorar aún más las propiedades anticorrosivas del recubrimiento.

El inhibidor de la corrosión comprende uno o más cationes seleccionados de zinc, magnesio, titanio, zirconio, itrio, lantano y cerio. Buenos resultados pueden lograrse mediante el uso de acetato de cerio como inhibidor de la corrosión.

- 65 De acuerdo con otro aspecto la composición para el recubrimiento a base de grafeno contiene además un agente de acoplamiento que facilita la unión química del recubrimiento a base de grafeno al producto de acero. El agente de

acoplamiento puede seleccionarse además para tener propiedades de adhesión más generales, así como también propiedades de reticulación. Las propiedades de reticulación del agente de acoplamiento darán como resultado la reticulación de pilas de capas múltiples de material de grafeno alineadas paralelas a lo largo de la superficie del producto de acero, lo que limitará aún más la permeación y/o contacto del aire/oxígeno con la superficie del producto de acero y con ello prevenir además la formación de óxido.

De acuerdo con otro aspecto, el agente de acoplamiento comprende un silano organofuncional. Se logró una mejor reticulación de las láminas de grafeno a la matriz de poliuretano con un epoxisilano o un metoxisilano como el silano organofuncional que dio como resultado una mejor barrera térmicamente estable contra la oxidación.

De acuerdo con otro aspecto, la composición del recubrimiento a base de grafeno contiene además un siloxano, preferentemente un dimetilpolisiloxano. El siloxano se agrega por sus propiedades como agente humectante.

De acuerdo con otro aspecto, la composición para el recubrimiento a base de grafeno contiene además un aditivo para mantener la adhesión y estabilizar la viscosidad del recubrimiento a base de grafeno.

La invención proporciona además una composición de recubrimiento a base de grafeno para usar en el método que comprende 0,5-10 % en peso de grafeno, 0,01-0,5 % en peso de un inhibidor de la corrosión y 2-40 % en peso de un silano organofuncional y opcionalmente 0,1-1,0 % en peso de un aditivo que contiene siloxano y/o 0,1-1,0 % en peso de un aditivo para mantener la adhesión y estabilizar la viscosidad del recubrimiento a base de grafeno, siendo el balance la imprimación de poliuretano. Para la imprimación de poliuretano más bien se usa un poliuretano termoendurecible que un poliuretano termoplástico. El poliuretano termoendurecible es preferentemente un poliuretano termoendurecible con constituyentes alifáticos.

De acuerdo con otro aspecto, la composición de recubrimiento a base de grafeno tiene un contenido de grafeno en el intervalo de 3,0-7,0 % en peso y un contenido de silano organofuncional en el intervalo de 10-30 % en peso,

EJEMPLO

1. Síntesis de grafeno a partir de materia prima de grafito

El grafeno se produjo de acuerdo con el siguiente protocolo: Se mezclaron 34 g de grafito (TIMCAL TIMREX® LSG 6), 150 g de N-metil-2-pirrolidona (NMP) y 0,5 g de DISPERBYK® 180 (un aditivo humectante y dispersante) y se sometieron a 6 horas de mezcla de alto cizallamiento a 8000 RPM en un mezclador de alto cizallamiento SILVERSON® y un tratamiento ultrasónico mientras se mantiene la temperatura por debajo de 21 °C con el uso de un refrigerador de inmersión. Esta mezcla se recogió y se centrifugó a 600 RPM durante 150 minutos. El sobrenadante se recolectó y se usó después en la etapa 2 para producir las formulaciones correspondientes.

2. Preparación de formulaciones de recubrimiento a base de grafeno

En la presente invención se prepararon tres formulaciones para producir recubrimientos a base de grafeno sobre lámina de acero. La Tabla 1 enumera las tres formulaciones y los componentes correspondientes de las formulaciones y sus cantidades.

Tabla 1: Recetas de formulación de recubrimiento

Formulación	Grafeno [g]	NMP [g]	Acetato de cerio [g]	Sivo 110 [g]	Glymo [g]	BYK 341 [g]	BYK ES 80 [g]	Imprimación de poliuretano [g]
1,	5	1,0994	0,0109	20	-	-	-	74
2,	5	1,1274	0,0146	20	-	0,5422	0,5012	73
3,	5	1,0418	0,011	-	20	-	-	74

Protocolo de preparación de la formulación:

El acetato de cerio se disolvió en disolvente NMP en un baño ultrasónico durante 15 minutos. Simultáneamente, el grafeno (sintetizado en la etapa 1) en NMP se sometió a ultrasonidos durante 10 minutos para obtener una mejor dispersión del grafeno en NMP. Luego, ambas dispersiones se agregaron a la resina de poliuretano y se mezclaron con otros componentes de la formulación (es decir Dynasalan® SIVO 110, Dynasalan® GLYMO, BYK® 341, BYK® ES 80) usando el agitador DISPERMAT® (tiempo = 20 minutos, velocidad = 200 rotación por minuto) para preparar tres formulaciones diferentes con la receta correspondiente. Las tres formulaciones se sometieron a ultrasonidos durante cinco minutos antes de aplicarlas como recubrimiento sobre una lámina de acero mediante el uso de un aplicador tipo barra.

SIVO 110 se asemeja a un sistema sol-gel multifuncional, básicamente libre de VOC, a base de agua. Está compuesto de sílica sol, modificado con silanos organofuncionales. Además los grupos silanol también contienen funcionalidades orgánicas basadas en grupos epoxi unidos al Si. Es predominantemente adecuado como aglutinante para recubrimientos de sol-gel curado por temperatura y para recubrimientos híbridos a base de sol-gel.

GLYMO es un organosilano bifuncional que posee un epóxido orgánico reactivo y grupos metoxisililo inorgánicos hidrolizables. La doble naturaleza de su reactividad permite que el producto se una químicamente a ambos materiales inorgánicos (por ejemplo vidrio, metales, rellenos) y polímeros orgánicos (por ejemplo termoeestables, termoplásticos, elastómeros), así funcionan como un promotor de adhesión, agente de reticulación y/o modificador de superficie.

Byk-341 es una solución de un dimetilpolisiloxano modificado con poliéter. La solución actúa como un aditivo anticráter a base de silicona en recubrimientos acuosos y a base de disolventes y promueve la humectación del sustrato.

BYK-ES 80 es una solución de una sal de alquilamonio de un éster de ácido carboxílico insaturado. Este producto aumenta la conductividad de los recubrimientos y mantiene las propiedades de la película (como la adhesión), no causa amarillamiento y estabiliza la viscosidad.

3. Deposición de la formulación a base de grafeno sobre lámina de acero

Láminas de acero (composición típica del sustrato de grado 4950/4951: 0,22 % C, 0,15 % Si, 1,20 % Mn, 0,25 % Cr, 0,02 % Ti, 0,003 % B, Dimensiones (lxwxd) = 300 mm x 200 mm x 1,5 mm) fueron recubiertas mediante el uso de un aplicador de tipo barra para obtener recubrimientos a base de grafeno mediante el uso de las formulaciones preparadas en la etapa 2. Se produjo un total de cuatro muestras. Las primeras tres muestras compuestas por dos capas depositadas mediante el uso de la formulación respectiva. Una etapa de curado se llevó a cabo después de depositar la primera capa seguido de la deposición de la segunda capa en la parte superior de la primera capa curada. Se preparó una cuarta muestra adicional con una capa extra de recubrimiento de poliuretano en la parte superior de dos capas depositadas inicialmente (en total, tres capas). Todas las muestras recubiertas se calentaron en un horno de laboratorio durante una duración de curado de 1 min 36 s a una temperatura máxima del metal de $T = 232\text{ }^{\circ}\text{C}$. El grosor total del recubrimiento varió entre 90 y 150 μm (valores medios).

4. Preparación de muestras y conformado en caliente de la lámina de acero recubierta

4.1 Preparación de muestras

Las muestras con recubrimientos a base de grafeno en una lámina de acero (con dimensiones iniciales de 300 mm x 200 mm) se cortaron en tres muestras de 100 mm x 140 mm para estampado en caliente y tres muestras de 300 x 20 mm para la evaluación de pre-estampado en caliente. Las muestras se cortaron en seco para prevenir la contaminación de la superficie de recubrimiento con lubricantes.

4.2 Estampado en caliente

Se usó un horno eléctrico con atmósfera no protegida (sin control del gas inerte) para calentar muestras individuales a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. Posteriormente, se realizó la transferencia manual de la muestra calentada desde el horno a una herramienta de estampado (en ~ 8 segundos) para obtener una geometría típica de parte de sombrero de copa/herramienta mediante el uso de una prensa de 30T con un troquel revestido de superficie recubierta (en lugar del punzón). Se utilizó un enfriamiento simple en el troquel sin ningún sistema de enfriamiento integrado. La velocidad de enfriamiento fue típicamente $> 100\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ por encima de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $> 60\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ entre 200 y $500\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Resumen de valores de parámetros típicos para la etapa de estampado en caliente,

- Velocidad de calentamiento media: $\sim 7,5\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ temperatura de remojo
- Remojar: 5 min- $900\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Transferir: ~ 8 s
- Estampado en caliente: ~ 2 s
- Enfriamiento en troquel (carga completa de 30 T): 10 s

Los resultados de someter las muestras al proceso de estampado en caliente se describen por medio de los dibujos.

Breve descripción de los dibujos

La invención se explicará posteriormente a través de los dibujos, en los que:

La Figura 1a,b muestra una vista lateral, respectivamente una vista superior de un producto de acero conformado en caliente sin recubrimiento;

La Figura 2a,c muestra imágenes de microscopía óptica de luz de una sección del producto de acero no recubierto de acuerdo con la Figura 1 antes y después del conformado en caliente y una imagen

de microscopía electrónica de barrido de la sección del producto de acero después del conformado en caliente;

- La Figura 3a,b muestra una vista lateral, respectivamente una vista superior de un producto de acero conformado en caliente que se proporcionó con un recubrimiento a base de grafeno antes de la conformación en caliente;
- La Figura 4 a,b muestra imágenes de microscopía óptica de luz de una sección del producto de acero de acuerdo con la Figura 3 antes y después del conformado en caliente;
- La Figura 5a,b muestra una vista lateral, respectivamente una vista superior de un producto de acero conformado en caliente que se proporcionó con un recubrimiento a base de grafeno antes de la conformación en caliente;
- La Figura 6a,b muestra imágenes de microscopía óptica de luz de una sección del producto de acero de acuerdo con la Figura, 5 antes y después del conformado en caliente;
- La Figura 7a,b muestra una vista lateral, respectivamente una vista superior de un producto de acero conformado en caliente que se proporcionó con un recubrimiento a base de grafeno antes de la conformación en caliente, y
- La Figura 8a-c muestra imágenes de microscopía óptica de luz de una sección del producto de acero de acuerdo con la figura 7 antes y después del conformado en caliente y una imagen de microscopía electrónica de barrido del producto de acero después del conformado en caliente.

Descripción detallada de los dibujos

- 5 En la Figura 1a,b se muestra un producto de acero conformado en caliente que no se proporcionó con un recubrimiento a base de grafeno antes de la etapa de conformación en caliente. Los resultados analíticos mostrados en la Figura 2a-c basados en imágenes de microscopía óptica de luz (Figura 2a, Figura 2b) y el análisis posterior de la sección transversal de la muestra mediante el uso de una microscopía electrónica de barrido (SEM) (Figura 2c) revelan la formación de una capa de óxido gruesa 2 como resultado del proceso de conformado en caliente. Las imágenes muestran un espacio 3 entre el sustrato de martensita 1 y la capa de óxido 2. La Figura 2a es una imagen antes del conformado en caliente y las Figuras 2b,2c son imágenes después del conformado en caliente.
- 10 En la Figura 2c, se revela además una creciente formación de ferrita hacia la superficie del producto de acero 1 lo que indica la pérdida de carbono. La pérdida de carbono resulta en una disminución de las propiedades mecánicas del producto de acero conformado en caliente, incluida la pérdida de templeabilidad.
- 15 En la Figura 3a,b se muestra un producto de acero conformado en caliente 1 que se le proporcionó un recubrimiento a base de grafeno 4 antes de la etapa de conformación en caliente. El recubrimiento a base de grafeno 4 se proporcionó en el producto de acero 1 por medio de un aplicador de tipo barra, pero cualquier otro medio de aplicación adecuado puede usarse. El recubrimiento comprende una fase líquida exfoliada en pocas capas de grafeno dispersas en una matriz de imprimación de poliuretano de acuerdo con la Formulación 2 en la Tabla 1 y se aplicó con un grosor de aproximadamente 150 μm . El uso de este recubrimiento a base de grafeno dio como resultado menos formación de óxido 5 en el producto de acero en comparación con la muestra no recubierta de la Figura, 1a,b. Esto se puede apreciar por la apariencia del producto de acero en la Figura 3a,b y más claramente en las imágenes mostradas en la Figura 4a,b, ambas imágenes de microscopía óptica de luz en donde la Figura 4a es una imagen antes del conformado en caliente y la Figura 4b después del conformado en caliente. Al mismo tiempo, no se observó una formación sustancial de ferrita y la mayoría del acero está en fase de martensita.
- 20
- 25 En la Figura 5a, se muestra el producto de acero conformado en caliente 1 que se le proporcionó un recubrimiento a base de grafeno 6 de acuerdo con la formulación 3 antes de la etapa de conformación en caliente. Sin embargo, el grosor del recubrimiento a base de grafeno 6 aplicado fue de aproximadamente 90 μm , 40% menos que el grosor del recubrimiento en el ejemplo dado en la Figura 3a,b y la Figura 4a,b
- 30 El recubrimiento a base de grafeno 6 con grafeno con una fase líquida exfoliada en pocas capas dispersas en una matriz de imprimación de poliuretano exhibió resultados típicos en términos de formación de óxido. Resultó que el grosor total de la capa del recubrimiento depositado juega un rol crucial para proporcionar la protección óptima contra la oxidación. El grosor determinó directamente la cantidad de material de grafeno disponible para proporcionar la protección de barrera y también la cantidad estequiométrica de carbono requerida para mantener la reducción carbotérmica del óxido generado durante el conformado en caliente.
- 35
- 40 Los resultados de un recubrimiento a base de grafeno con un grosor reducido puede observarse en las imágenes de microscopía óptica de luz de las Figuras 6a,b, respectivamente antes y después del conformado en caliente, lo que muestra que se forma una capa de óxido gruesa 7 en la superficie del sustrato de martensita 1.

En la Figura 7a,b se muestra el producto de acero conformado en caliente 1 que estaba provisto de un recubrimiento 8 con dos capas de recubrimiento a base de grafeno y una capa de recubrimiento superior con un grosor total de aproximadamente 132 μm antes de la etapa de conformación en caliente.

5 Las Figuras 8a,8b muestran imágenes de microscopía óptica de luz y la Figura 8c una imagen de microscopía electrónica de barrido. A partir de la microscopía óptica de luz de sección transversal y el análisis SEM, ver la figura 8b,8c, está claro que esta combinación de las capas de recubrimiento 8 ha prevenido eficazmente la formación de óxido y al mismo tiempo evitó cualquier agotamiento de carbono cerca de la superficie de la lámina de acero 1, lo que resultó en una martensita homogénea hasta e incluyendo el borde de la muestra indicado con la flecha 10. El recubrimiento 8 se gastó tan bien como completamente durante la etapa de conformado en caliente, indicado con la flecha 9. Esto efectivamente proporciona una solución ideal para los desafíos típicos a los que se enfrentan durante el proceso de conformado en caliente. Ya que no queda recubrimiento en la lámina de acero así como la ausencia de capa de óxido se elimina la necesidad de la etapa de granallado después de la conformación en caliente. En caso de que quede parte del recubrimiento 8 después de la conformación en caliente, debido a la naturaleza conductora de algunas escamas de la capa de grafeno y funcionalización parcial, puede proporcionar beneficios como una mejor soldabilidad y capacidad de recubrimiento en las etapas de procesamiento posteriores.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método para prevenir o limitar la oxidación y/o descarburación de un producto de acero cuando se somete a un tratamiento térmico, **caracterizado porque** antes de someter el producto de acero al tratamiento térmico, se aplica un recubrimiento a base de grafeno sobre el producto de acero y en donde el tratamiento térmico comprende que el producto de acero se someta a una etapa de conformación en caliente, en donde el tratamiento térmico comprende que el producto de acero alcance una temperatura en el intervalo de 600 - 1000 °C
- 10 2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde se aplica una capa de recubrimiento superior sobre el recubrimiento a base de grafeno.
- 15 3. Método de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde el recubrimiento a base de grafeno se aplica en capas sucesivas sobre el producto de acero.
- 20 4. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-3, en donde la capa o capas aplicadas de recubrimiento a base de grafeno se curan antes del tratamiento térmico del producto de acero.
- 25 5. Método de acuerdo con la reivindicación 4, en donde la capa o capas aplicadas de recubrimientos a base de grafeno y la capa de recubrimiento superior aplicada se curan simultáneamente.
- 30 6. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-5, en donde el producto de acero es un acero con alto contenido de carbono con alto contenido de boro.
- 35 7. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1-6, en donde la composición para el recubrimiento a base de grafeno comprende una imprimación de poliuretano que contiene grafeno y un inhibidor de la corrosión.
- 40 8. Método de acuerdo con la reivindicación 7, en donde la composición para el recubrimiento a base de grafeno contiene además un agente de acoplamiento.
- 45 9. Método de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, en donde el inhibidor de la corrosión comprende uno o más cationes seleccionados de zinc, magnesio, titanio, zirconio, itrio, lantano y cerio.
- 50 10. Método de acuerdo con la reivindicación 9, en donde el inhibidor de la corrosión es acetato de cerio.
- 55 11. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 8-10, en donde el agente de acoplamiento comprende un silano organofuncional.
- 60 12. Método de acuerdo con la reivindicación 11, en donde el silano organofuncional es un epoxisilano o un metoxisilano.
13. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 8-12, en donde la composición para el recubrimiento a base de grafeno contiene además un siloxano, preferentemente un dimetilpolisiloxano.
14. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 7-13, en donde la composición para el recubrimiento a base de grafeno contiene además un aditivo para mantener la adhesión y estabilizar la viscosidad del recubrimiento a base de grafeno.
15. Composición de recubrimiento a base de grafeno para aplicar sobre un producto de acero, la composición comprende 0,5-10 % en peso de grafeno, 0,01-0,5% en peso de un inhibidor de la corrosión y 2-40 % en peso de un silano organofuncional y opcionalmente 0,1-1,0 % en peso de un aditivo que contiene siloxano y/o 0,1-1,0 % en peso de un aditivo para mantener la adhesión y estabilizar la viscosidad del recubrimiento a base de grafeno, siendo el balance un imprimador de poliuretano, en donde dicho silano organofuncional está comprendido en un agente de acoplamiento que facilita la unión química del recubrimiento a base de grafeno sobre el producto de acero, y en donde dicho silano organofuncional retícula las láminas de grafeno a la matriz de poliuretano.
16. Composición de recubrimiento a base de grafeno de acuerdo con la reivindicación 15, en donde el contenido de grafeno está en el intervalo de 3,0-7,0 % en peso y el contenido de silano organofuncional en el intervalo de 10-30 % en peso.

Figura 1a

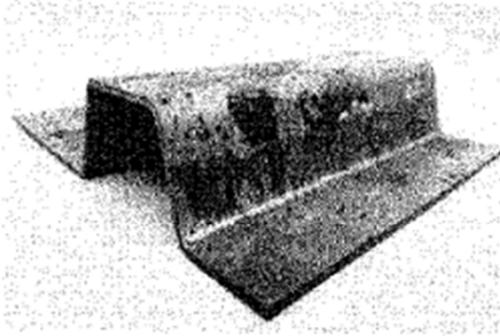


Figura 1b

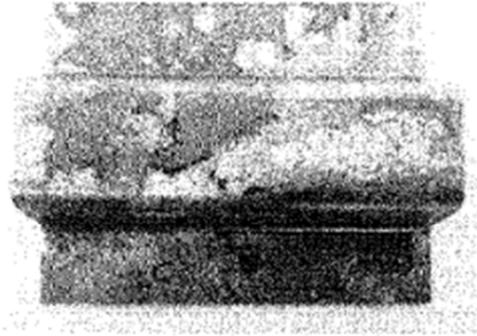


Figura 2a

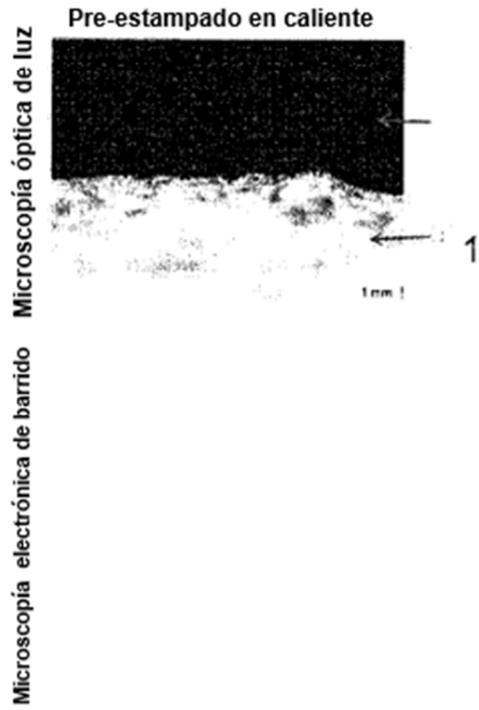


Figura 2b

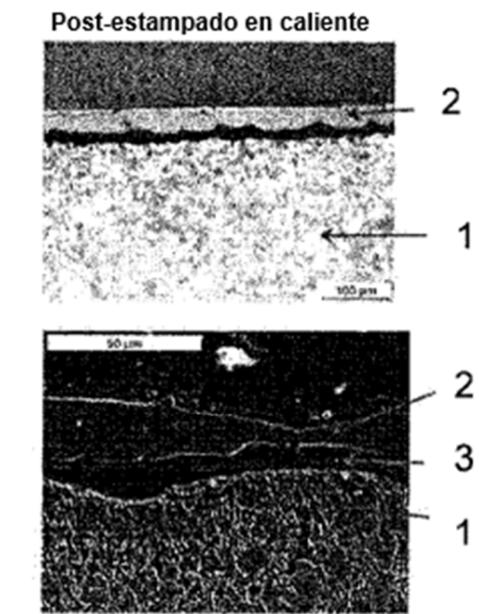


Figura 2c

Figura 3a

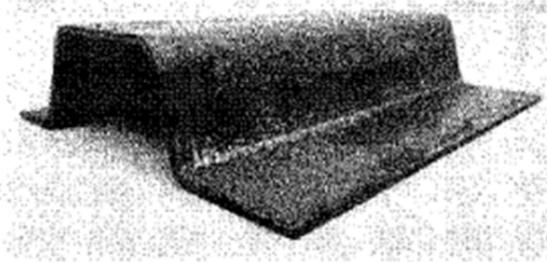


Figura 3b



Figura 4a

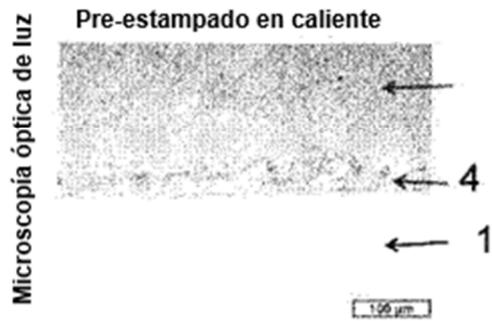


Figura 4b

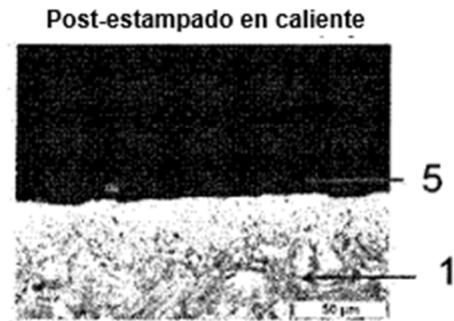


Figura 5a

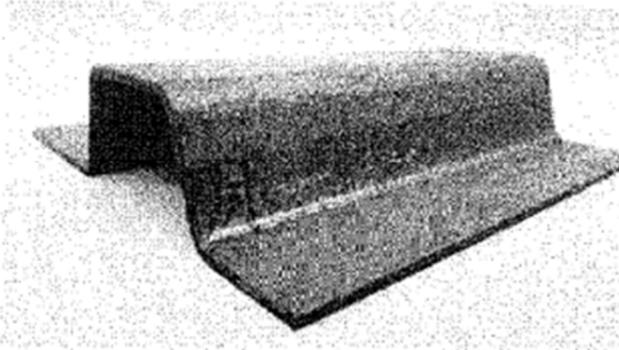


Figura 5b

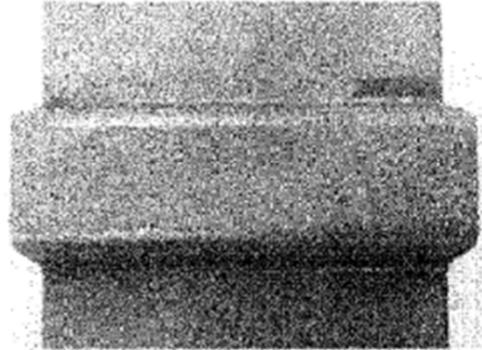


Figura 6a



Figura 6b

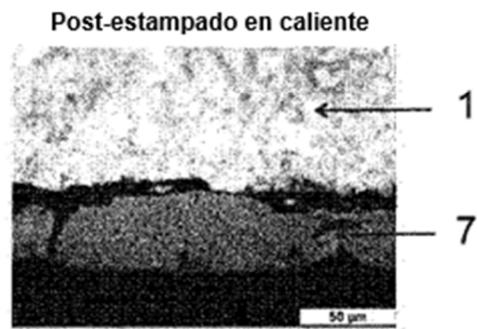


Figura 7a

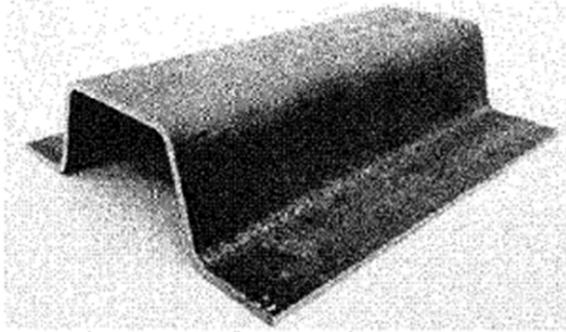
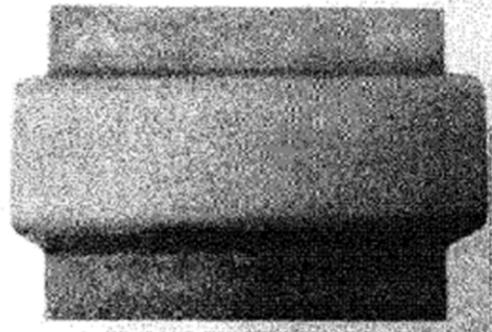


Figura 7b



Pre-estampado en caliente



Microscopía electrónica de barrido

Figura 8a

Post-estampado en caliente

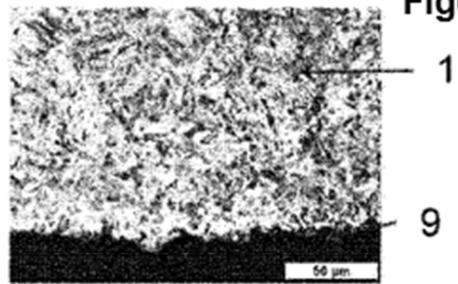


Figura 8b



Figura 8c