

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 973 133**

51 Int. Cl.:

C23C 24/08 (2006.01)

C23C 2/00 (2006.01)

C23C 2/06 (2006.01)

C04B 14/02 (2006.01)

C04B 28/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.10.2020** **PCT/IB2020/060138**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.05.2021** **WO21084458**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.10.2020** **E 20799840 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.01.2024** **EP 4051825**

54 Título: **Un sustrato metálico recubierto**

30 Prioridad:

29.10.2019 WO PCT/IB2019/059255

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
18.06.2024

73 Titular/es:

**ARCELORMITTAL (100.0%)
24-26 Boulevard d'Avranches
1160 Luxembourg, LU**

72 Inventor/es:

**VU, THI TAN;
MEGIDO FERNANDEZ, LAURA;
DOMINGUEZ FERNANDEZ, CARLOTA;
RODRIGUEZ GARCIA, JORGE;
NORIEGA PEREZ, DAVID;
SUAREZ SANCHEZ, ROBERTO y
BLANCO ROLDAN, CRISTINA**

74 Agente/Representante:

PONTI & PARTNERS, S.L.P.

ES 2 973 133 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

Un sustrato metálico recubierto

- 5 **[0001]** La presente invención se refiere a un recubrimiento destinado a la protección, contra la corrosión del metal fundido, del acero inoxidable usado como partes en el procedimiento de recubrimiento por inmersión en caliente de tiras de acero. La presente invención también se refiere al procedimiento para la fabricación del acero inoxidable recubierto del mismo y al procedimiento de recubrimiento por inmersión en caliente recurriendo al acero inoxidable recubierto del mismo.
- 10 **[0002]** Habitualmente, en la producción de la ruta del acero, las tiras de acero se recubren con un recubrimiento metálico depositado mediante recubrimiento por inmersión en caliente, es decir, galvanización por inmersión en caliente o aluminización por inmersión en caliente. Este recubrimiento metálico contiene elementos típicamente seleccionados especialmente entre zinc, aluminio, silicio, magnesio... Estos elementos se funden en un baño a través del cual pasa la tira de acero. Para ello, algunos dispositivos o partes metálicas, tales como la boquilla, el rodillo de inmersión, los rodillos estabilizadores, las tuberías o los elementos de bombeo están en contacto directo con el baño fundido.
- 15 **[0003]** Durante tal contacto, tiene lugar una reacción entre el metal fundido y la parte sumergida. En particular, el Zn y/o el Al forman compuestos intermetálicos con el hierro del dispositivo metálico, lo que da como resultado una fragilización de la parte sumergida. Para limitar esta corrosión inducida por el metal fundido, los dispositivos o partes metálicas que se usarán en contacto con el metal fundido habitualmente están constituidos por acero inoxidable. A pesar de la mejora de la resistencia a la corrosión del metal fundido, el acero inoxidable en contacto con el metal fundido sigue corroyéndose, lo que conduce a deformaciones, fragilizaciones y averías. Por ejemplo, la parte inferior de una boquilla hecha de acero inoxidable se puede sumergir durante meses en un baño fundido. Durante esta inmersión, el metal fundido ataca la boquilla, lo que da como resultado un grosor de la pared de boquilla más delgado que, junto con la condición de alta temperatura, causa el agrietamiento de la herramienta. Debido a la corrosión del metal fundido, la boquilla a menudo debe inspeccionarse, mantenerse y reemplazarse. Estas inspecciones, mantenimientos y reemplazos regulares se realizan a expensas de los paros de línea, lo que perjudica seriamente la producción de tiras de acero recubiertas por inmersión en caliente.
- 20 **[0004]** La solicitud de patente CN201172680 describe una boquilla para un baño de galvanización de tira de acero laminado en frío que incluye unos bastidores superior e inferior, estando constituido el bastidor superior por placas de acero inoxidable soldadas y estando constituido el bastidor inferior por una cerámica de óxido de aluminio.
- 25 **[0005]** Sin embargo, esta boquilla que comprende dos partes hechas de dos materiales, es decir, acero inoxidable y cerámica de óxido de aluminio, es difícil de producir. De hecho, la cerámica de óxido de aluminio se moldea para formar la parte inferior de la boquilla. El punto de fusión del óxido de aluminio es muy alto, alrededor de 2000 °C. Por tanto, se necesitan nuevos equipos para producir tal parte, lo que afecta significativamente al coste de tal boquilla.
- 30 **[0006]** También se conocen a partir de los documentos WO2019122957 y WO2019122958 sustratos de acero recubiertos que tienen un recubrimiento que comprende nanografitos en forma de nanoescamas y/o nanoplaquetas de dimensiones dadas y un aglutinante, tal como silicato de sodio, teniendo el acero, respectivamente, la composición en porcentaje en peso: $0,31 \leq C \leq 1,2 \%$, $0,1 \leq Si \leq 1,7 \%$, $0,7 \leq Mn \leq 3,0 \%$, $P \leq 0,01 \%$, $S \leq 0,1 \%$, $Cr \leq 0,5 \%$, $Ni \leq 0,5 \%$, $Mo \leq 0,1 \%$, y la composición en porcentaje en peso: $0,31 \leq C \leq 1,2 \%$, $0,1 \leq Si \leq 1,7 \%$, $0,15 \leq Mn \leq 3,0 \%$, $P \leq 0,01 \%$, $S \leq 0,1 \%$, $Cr \leq 1,0 \%$, $Ni \leq 1,0 \%$, $Mo \leq 0,1 \%$.
- 35 **[0007]** Por tanto, el objeto de la invención es proporcionar un sustrato de acero inoxidable bien protegido contra la corrosión del metal fundido para que las inspecciones, los mantenimientos y los reemplazos sean limitados y para que la fragilización, la deformación y las averías se eviten aún más. Además, el objeto de la invención es proporcionar un procedimiento fácil de implementar para producir este sustrato de acero inoxidable sin reemplazar el equipo actual en las líneas de galvanización por inmersión en caliente y las líneas de aluminización por inmersión en caliente.
- 40 **[0008]** Para este propósito, un primer objetivo de la presente invención consiste en un sustrato de acero inoxidable recubierto que comprende un recubrimiento que comprende nanografitos y un aglutinante que es silicato de sodio, donde el sustrato de acero inoxidable tiene la siguiente composición en porcentaje en peso:
- 45
- 50
- 55

$$C \leq 1.2\%,$$

$$Cr \geq 11.0\%,$$

$$Ni \geq 8.0\%$$

y sobre una base puramente opcional, uno o más elementos tales como

$$Nb \leq 6.0 \%,$$

$$B \leq 1.0 \%,$$

$$Ti \leq 3.0 \%,$$

$$Cu \leq 5.0 \%,$$

$$Co \leq 3.0 \%,$$

$$N \leq 1.0 \%,$$

$$V \leq 3.0 \%,$$

$$Si \leq 4.0 \%,$$

$$Mn \leq 5.0 \%,$$

$$P \leq 0.5 \%,$$

$$S \leq 0.5 \%,$$

$$Mo \leq 6.0 \%,$$

$$Ce \leq 1.0\%,$$

estando constituido el resto de la composición por hierro e impurezas inevitables resultantes de la elaboración.

- 10 **[0009]** El sustrato de acero inoxidable recubierto según la invención también puede tener los rasgos opcionales enumerados a continuación, considerados individualmente o en combinación:

- el tamaño lateral de los nanogرافitos está entre 1 y 65 μm ,
- el tamaño de anchura de los nanogرافitos está entre 2 y 15 μm ,
- 15 - el grosor de los nanogرافitos está entre 1 y 100 nm,
- la concentración de nanogرافitos en el recubrimiento está entre 5 % y 70 % en peso,

- la concentración de silicato de sodio en el revestimiento está entre 35 % y 75 % en peso,
- la relación en peso de nanografitos con respecto al aglutinante está entre 0,05 y 0,9,
- el grosor del recubrimiento está entre 10 y 250 μm ,
- el recubrimiento comprende además arcilla, sílice, cuarzo, caolín, óxido de aluminio, óxido de magnesio, óxido de silicio, óxido de titanio, óxido de itrio, óxido de zinc, titanato de aluminio, carburos o mezclas de los mismos.

[0010] Un segundo objetivo de la invención consiste en un procedimiento para la fabricación de un sustrato de acero inoxidable recubierto que comprende las siguientes etapas sucesivas:

- 10 A. La provisión de un sustrato de acero inoxidable que comprende en porcentaje en peso como máximo 1,2 % de C, al menos 11,0 % de Cr y al menos 8,0 % de Ni, y sobre una base puramente opcional, uno o más elementos tales como Nb $\leq$ 6,0 %, B $\leq$ 1,0 %, Ti $\leq$ 3,0 %, Cu $\leq$ 5,0 %, Co $\leq$ 3,0 %, N $\leq$ 1,0 %, V $\leq$ 3,0 %, Si $\leq$ 4,0 %, Mn $\leq$ 5,0 %, P $\leq$ 0,5 %, S $\leq$ 0,5 %, Mo $\leq$ 6,0 %, Ce $\leq$ 1,0 %, estando constituido el resto de la composición por hierro e impurezas inevitables resultantes de la elaboración,
- 15 B. La deposición sobre al menos una parte del sustrato de acero inoxidable de una mezcla acuosa que comprende nanografitos y un aglutinante que es silicato de sodio para formar un recubrimiento,
- C. Opcionalmente, el secado del recubrimiento obtenido en la etapa B).

[0011] El procedimiento de fabricación de un sustrato de acero inoxidable recubierto según la invención también puede tener los rasgos opcionales enumerados a continuación, considerados individualmente o en combinación:

- en la etapa B), la deposición del recubrimiento se efectúa mediante recubrimiento por centrifugación, recubrimiento por pulverización, recubrimiento por inmersión o recubrimiento por cepillado,
- en la etapa B), la mezcla acuosa comprende de 40 a 110 g/l de nanografitos y de 40 a 80 g/l de aglutinante,
- 25 - en la etapa C), cuando se aplica un secado, el secado se efectúa a una temperatura entre 50 y 150 $^{\circ}\text{C}$,
- en la etapa C), cuando se aplica un secado, el secado se efectúa durante 5 a 60 minutos.

[0012] Un tercer objetivo de la invención consiste en un procedimiento de recubrimiento por inmersión en caliente de una tira de acero que comprende una etapa de mover la tira de acero a través de un baño de metal fundido que comprende una pieza de equipo al menos parcialmente sumergida en el baño, donde al menos una parte de la pieza de equipo está constituida por un sustrato de acero inoxidable recubierto según la invención.

[0013] Un cuarto objetivo de la invención consiste en una instalación de recubrimiento por inmersión en caliente que comprende un baño de metal fundido que comprende una pieza de equipo al menos parcialmente sumergida en el baño, donde al menos una parte de la pieza de equipo está constituida por un sustrato de acero inoxidable recubierto según la invención.

[0014] La pieza de equipo de la instalación de recubrimiento por inmersión en caliente se selecciona opcionalmente entre una boquilla, un rebosadero, un rodillo de inmersión, un rodillo estabilizador, un brazo de soporte de rodillo, una brida de rodillo, una tubería y un elemento de bombeo.

[0015] Para ilustrar la invención, se describirán diversas realizaciones y ensayos de ejemplos no limitantes, en particular, con referencia a la Figura 1, que ilustra la forma habitual de un nanografito según la presente invención.

45 **[0016]** Otras características y ventajas de la invención se harán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada de la invención.

[0017] Se definen los siguientes términos:

50 - Nanografito se refiere a un nanomaterial a base de carbono constituido por nanoplaquetas de grafeno, es decir, pilas de unas pocas láminas de grafeno que tienen una forma de plaqueta como se ilustra en la Figura 1. En esta figura, el tamaño lateral significa la longitud más alta de la nanoplaqueta a través del eje X y el espesor significa la altura de la nanoplaqueta a través del eje Z. La anchura de la nanoplaqueta se ilustra a través del eje Y.

55 **[0018]** Preferiblemente, el tamaño lateral de los nanografitos está entre 1 y 65 μm , ventajosamente entre 2 y 15 μm y más preferiblemente entre 2 y 10 μm .

[0019] Preferiblemente, el tamaño lateral de los nanografitos está entre 2 y 15 μm . Ventajosamente, el espesor de los nanografitos está entre 1 y 100 nm, más preferiblemente entre 1 y 50 nm, aún más preferiblemente entre 1 y 60 10 nm.

[0020] Nanoplaqueta de grafito es sinónimo de nanografito.

- El sustrato se refiere a un material que proporciona la superficie sobre la que se deposita algo. Este material no está limitado en términos de tamaño, dimensiones y formas. Especialmente, puede estar en forma de una tira, una lámina,

una pieza, una parte, un elemento, un dispositivo, un equipo... Puede ser plano o conformado por cualquier medio.

- "Recubierto" significa que el sustrato está cubierto al menos localmente con el recubrimiento. El recubrimiento puede limitarse, por ejemplo, al área del sustrato que se sumergirá en el baño de metal fundido. "Recubierto" incluye inclusivamente "directamente sobre" (sin materiales, elementos o espacio intermedio dispuesto entre ellos) e

5 "indirectamente sobre" (materiales, elementos o espacio intermedio dispuesto entre ellos). Por ejemplo, recubrir el sustrato puede incluir aplicar el recubrimiento directamente sobre el sustrato sin materiales/elementos intermedios entre ellos, así como aplicar el recubrimiento indirectamente sobre el sustrato con uno o más materiales/elementos intermedios entre ellos.

- El procedimiento de recubrimiento por inmersión en caliente se refiere al procedimiento de galvanización por

10 inmersión en caliente, cuando el recubrimiento es a base de zinc, y al procedimiento de aluminización por inmersión en caliente, cuando el recubrimiento es a base de aluminio.

[0021] Sin querer limitarse a ninguna teoría, parece que un recubrimiento que comprende nanogرافitos y un aglutinante que es silicato de sodio sobre el sustrato de acero inoxidable actúa como una barrera contra el ataque del

15 metal fundido y evita la formación de compuestos intermetálicos de Zn-Fe y/o Al-Fe. De hecho, el recubrimiento según la presente invención no es humectante con respecto a los elementos del baño de metal fundido debido a su contenido grafitico. En particular, parece que los nanogرافitos no se humedecen con zinc y/o aluminio líquido. Por tanto, los nanogرافitos actúan como agente no humectante, mientras que el silicato de sodio actúa como aglutinante y promotor de la adhesión a la superficie de acero inoxidable. La no adhesión de los elementos de metal fundido a la superficie

20 de acero inoxidable conduce a un aumento de la resistencia a la corrosión, una disminución del riesgo de deformación del sustrato y una vida útil más larga del sustrato. Además, el recubrimiento que comprende silicato de sodio se adhiere bien al sustrato de acero inoxidable para que el sustrato de acero inoxidable esté aún más protegido. Además, evita el riesgo de grietas en el recubrimiento y el desprendimiento del recubrimiento, lo que expondría al sustrato de acero inoxidable al ataque y la deformación del metal fundido.

[0022] Estas ventajas del recubrimiento según la invención se proporcionan en todo tipo de composiciones de baño fundido en uso en líneas de recubrimiento por inmersión en caliente. La composición del baño de metal fundido puede ser a base de zinc. Son ejemplos de baños y recubrimientos a base de zinc: zinc que comprende 0,2 % de Al y 0,02 % de Fe (recubrimiento HDG), aleación de zinc que comprende 5 % en peso de aluminio (recubrimiento Galfan®),

30 aleación de zinc que comprende 55 % en peso de aluminio, aproximadamente 1,5 % en peso de silicio, y el resto, que consiste en zinc e impurezas inevitables debido al procesamiento (recubrimientos Aluzinc®, Galvalume®), aleación de zinc que comprende 0,5 a 20 % de aluminio, 0,5 a 10 % de magnesio, y el resto, que consiste en zinc e impurezas inevitables debido al procesamiento, aleaciones de zinc que comprenden aluminio, magnesio y silicio, y el resto, que consiste en zinc e impurezas inevitables debido al procesamiento.

[0023] La composición del baño de metal fundido también puede ser a base de aluminio. Son ejemplos de baños y recubrimientos a base de aluminio: aleación de aluminio que comprende de 8 a 11 % en peso de silicio y de 2 a 4 % en peso de hierro, y el resto, que consiste en aluminio e impurezas inevitables debido al procesamiento (recubrimiento Alusi®), aluminio (recubrimiento Alupur®), aleaciones de aluminio que comprenden zinc, magnesio y

40 silicio, y el resto, que consiste en aluminio e impurezas inevitables debido al procesamiento.

[0024] El sustrato de acero inoxidable es un acero inoxidable austenítico. Por consiguiente, comprende como máximo 1,2 % en peso de C, al menos 11,0 % en peso de Cr y al menos 8,0 % en peso de Ni.

[0025] Preferiblemente, la cantidad de C es menor o igual a 0,5 % en peso y ventajosamente menor o igual a 0,3 % en peso.

[0026] Preferiblemente, la cantidad de Cr es menor o igual a 30 % en peso y más preferiblemente menor o igual a 25 % en peso.

[0027] Preferiblemente, la cantidad de Ni es menor o igual a 30 % en peso y más preferiblemente menor o igual a 25 % en peso.

[0028] Opcionalmente, la cantidad de Nb es menor o igual a 3,0 % en peso, más preferiblemente menor o igual a 2,0 % en peso.

[0029] Ventajosamente, la cantidad de B es menor o igual a 0,3 % en peso.

[0030] Preferiblemente, la cantidad de Ti es menor o igual a 1,0 % en peso.

[0031] Opcionalmente, la cantidad de Cu es menor o igual a 3,0 % en peso, más preferiblemente menor o igual a 1,0 % en peso.

[0032] Opcionalmente, la cantidad de Co es menor o igual a 1,0 % en peso.

- [0033]** Opcionalmente, la cantidad de N es menor o igual a 0,5 % en peso.
- [0034]** Opcionalmente, la cantidad de V es menor o igual a 1,0 % en peso.
- 5 **[0035]** Opcionalmente, la cantidad de Si está entre 0,5 y 2,5 % en peso.
- [0036]** Opcionalmente, la cantidad de Mn es menor o igual a 3,0 % en peso, más preferiblemente menor o igual a 2,5 % en peso.
- 10 **[0037]** Opcionalmente, la cantidad de P es menor o igual a 0,1 % en peso.
- [0038]** Opcionalmente, la cantidad de S es menor o igual a 0,1 % en peso.
- [0039]** Opcionalmente, la cantidad de Mo está entre 0,5 y 2,5 % en peso.
- 15 **[0040]** Opcionalmente, la cantidad de Ce es menor o igual a 0,1 % en peso.
- [0041]** Las posibles impurezas inevitables resultantes de la elaboración son principalmente P, S y N en las cantidades descritas anteriormente.
- 20 **[0042]** Son ejemplos de sustrato de acero inoxidable 316 y 253MA.
- [0043]** El sustrato de acero inoxidable puede ser, especialmente, cualquier pieza o parte que se sumerja al menos parcialmente en un baño de metal fundido. Preferiblemente, el sustrato de acero inoxidable es una boquilla, un rebosadero, un rodillo de inmersión, un rodillo estabilizador, un brazo de soporte de rodillo, bridas de rodillo, una tubería o un elemento de bombeo o una parte de estos elementos.
- 25 **[0044]** El sustrato de acero inoxidable está recubierto, al menos parcialmente, con un recubrimiento que comprende nanogرافitos y un aglutinante que es silicato de sodio.
- 30 **[0045]** La concentración de nanogرافitos en el recubrimiento está preferiblemente entre 1 % y 70 % en peso de recubrimiento seco, más preferiblemente entre 5 y 70 % en peso, incluso más preferiblemente entre 10 y 65 % en peso. Tales concentraciones proporcionan un buen equilibrio entre la no adhesión de los elementos metálicos fundidos sobre el recubrimiento y la adhesión del recubrimiento al sustrato.
- 35 **[0046]** Preferiblemente, los nanogرافitos contienen más de 95 % en peso de C y ventajosamente más de 99 %.
- [0047]** El aglutinante es silicato de sodio. En otras palabras, el aglutinante se obtiene a partir de silicato de sodio. Este silicato de sodio reacciona durante la fase de secado para formar cadenas de siloxano rígidas. Se cree que las cadenas de siloxano se ligan a los grupos hidroxilo presentes sobre la superficie del sustrato de acero inoxidable. También se cree que el silicato de sodio disuelto en la mezcla acuosa aplicada sobre el sustrato penetrará en todas las hendiduras de la superficie del sustrato y, después del secado, se volverá duro y vítreo, anclando por lo tanto el recubrimiento al sustrato.
- 40 **[0048]** Silicato de sodio se refiere a cualquier compuesto químico con la fórmula $\text{Na}_{2x}\text{Si}_y\text{O}_{2y+x}$ o $(\text{Na}_2\text{O})_x\text{-(SiO}_2)_y$. En particular, puede ser metasilicato de sodio Na_2SiO_3 , ortosilicato de sodio Na_4SiO_4 , piroxilicato de sodio $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$.
- [0049]** La concentración de silicato de sodio en el recubrimiento está preferiblemente entre 35 % y 95 % en peso del recubrimiento seco, más preferiblemente entre 35 y 75 % en peso. Tales concentraciones proporcionan un buen equilibrio entre la no adhesión de los elementos metálicos fundidos sobre el recubrimiento y la adhesión del recubrimiento al sustrato.
- 50 **[0050]** Según una variante de la invención, el recubrimiento comprende además aditivos, especialmente para mejorar su estabilidad térmica y/o su resistencia a la abrasión. Tales aditivos se pueden seleccionar entre arcilla, sílice, cuarzo, caolín, óxido de aluminio, óxido de magnesio, óxido de silicio, óxido de titanio, óxido de itrio, óxido de zinc, titanato de aluminio, carburos y mezclas de los mismos. Son ejemplos de arcilla la montmorillonita verde y las arcillas de caolín blanco. Son ejemplos de carburos el carburo de silicio y el carburo de tungsteno.
- 60 **[0051]** Si se añaden aditivos, su concentración en el recubrimiento seco puede ser de hasta 40 % en peso y está comprendida preferiblemente entre 10 y 40 % en peso y más preferiblemente entre 15 y 35 % en peso. Cuando se añade montmorillonita verde, la relación entre el contenido en peso de grafeno y el contenido en peso de montmorillonita verde está comprendida preferiblemente entre 0,2 y 0,8.
- 65 **[0052]** Según una variante de la invención, el recubrimiento consiste en nanogرافitos, un aglutinante a base de

silicato de sodio y aditivos opcionales seleccionados entre arcilla, sílice, cuarzo, caolín, óxido de aluminio, óxido de magnesio, óxido de silicio, óxido de titanio, óxido de itrio, óxido de zinc, titanato de aluminio, carburos y mezclas de los mismos.

5 **[0053]** Preferiblemente, el espesor del recubrimiento está comprendido entre 10 y 250 μm . Más preferiblemente, está entre 110 y 150 μm . Por ejemplo, el espesor del recubrimiento está entre 10 y 100 μm o entre 100 y 250 μm .

10 **[0054]** Preferiblemente, el recubrimiento no comprende al menos un elemento seleccionado de un tensioactivo, un alcohol, silicato de aluminio, sulfato de aluminio, hidróxido de aluminio, fluoruro de aluminio, sulfato de cobre, cloruro de litio y sulfato de magnesio.

[0055] La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación del sustrato de acero recubierto según la presente invención que comprende las siguientes etapas sucesivas:

15 A. La provisión del sustrato de acero inoxidable según la presente invención,
B. La deposición sobre al menos una parte del sustrato de acero inoxidable de una mezcla acuosa que comprende nanografitos y un aglutinante que es silicato de sodio para formar el recubrimiento según la presente invención,
20 C. Opcionalmente, el secado del sustrato de acero inoxidable recubierto obtenido en la etapa B).

[0056] En la etapa A), el sustrato de acero inoxidable se puede proporcionar en cualquier tamaño, dimensión y forma. Especialmente, puede estar en forma de una tira, una lámina, una pieza, una parte, un elemento, un dispositivo, un equipo... Puede ser plano o conformado por cualquier medio.

25 **[0057]** Preferiblemente, en la etapa B), la deposición del recubrimiento se efectúa mediante recubrimiento por centrifugación, recubrimiento por pulverización, recubrimiento por inmersión o recubrimiento por cepillado.

[0058] Ventajosamente, en la etapa B), la mezcla acuosa comprende de 40 a 110 g/l de nanografitos. Más preferiblemente, la mezcla acuosa comprende de 40 a 60 g/l de nanografitos.

30 **[0059]** Ventajosamente, en la etapa B), la mezcla acuosa comprende de 40 a 80 g/l de aglutinante. Preferiblemente, la mezcla acuosa comprende de 50 a 70 g/l de aglutinante.

[0060] El silicato de sodio se puede añadir a la mezcla acuosa en forma de una solución acuosa. El silicato de sodio también puede estar en una forma hidratada, de fórmula general $(\text{Na}_2\text{O})_x(\text{SiO}_2)_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$, tal como, por ejemplo, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ o $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

[0061] Ventajosamente, en la etapa B), la relación en peso de nanografitos con respecto al aglutinante está entre 0,05 y 0,9, preferiblemente entre 0,1 y 0,5.

40 **[0062]** Según una variante de la invención, la mezcla acuosa de la etapa B) comprende además aditivos, especialmente para mejorar la estabilidad térmica y/o la resistencia a la abrasión del recubrimiento. Tales aditivos se pueden seleccionar entre arcilla, sílice, cuarzo, caolín, óxido de aluminio, óxido de magnesio, óxido de silicio, óxido de titanio, óxido de itrio, óxido de zinc, titanato de aluminio, carburos y mezclas de los mismos. Son ejemplos de arcilla la 45 montmorillonita verde y las arcillas de caolín blanco. Son ejemplos de carburos el carburo de silicio y el carburo de tungsteno. Las arcillas ayudan aún más a adaptar la viscosidad de la mezcla acuosa para facilitar aún más su aplicación. En este sentido, cuando se añade montmorillonita verde, la relación entre el contenido en peso de grafeno y el contenido en peso de montmorillonita verde está comprendida preferiblemente entre 0,2 y 0,8.

50 **[0063]** En la realización preferida de la invención, el recubrimiento se seca, es decir, se seca activamente a diferencia de un secado natural al aire, en una etapa C). Se cree que la etapa de secado permite una mejora de la adhesión del recubrimiento, ya que la retirada de agua se controla mejor. En la realización preferida de la invención, en la etapa C), el secado se efectúa a una temperatura entre 50 y 150 $^{\circ}\text{C}$ y preferiblemente entre 80 y 120 $^{\circ}\text{C}$. El secado se puede efectuar con aire forzado.

55 **[0064]** Ventajosamente, en la etapa C), cuando se aplica un secado, el secado se efectúa durante 5 a 60 minutos y, por ejemplo, entre 15 y 45 minutos.

[0065] En otra realización preferida, no se efectúa ninguna etapa de secado. El recubrimiento se deja secar al 60 aire.

[0066] La invención también se refiere al uso de un acero inoxidable recubierto según la presente invención para la fabricación de una boquilla, un rebosadero, un rodillo de inmersión, un rodillo estabilizador, un brazo de soporte de rodillo, una tubería o un elemento de bombeo.

65

[0067] La invención también se refiere a un procedimiento de recubrimiento por inmersión en caliente de una tira de acero que comprende una etapa de mover la tira de acero a través de un baño de metal fundido que comprende una pieza de equipo al menos parcialmente sumergida en el baño, donde al menos una parte de la pieza de equipo está constituida por un sustrato de acero inoxidable recubierto según la invención.

[0068] La invención también se refiere a una instalación de recubrimiento por inmersión en caliente que comprende un baño de metal fundido que comprende una pieza de equipo al menos parcialmente sumergida en el baño, donde al menos una parte de la pieza de equipo está constituida por un sustrato de acero inoxidable recubierto según la invención.

[0069] La invención se explicará ahora en ensayos llevados a cabo únicamente con fines informativos. No son limitantes.

Ejemplos:

[0070] En los Ejemplos, se usaron sustratos de acero que tenían la siguiente composición en porcentaje en peso:

Acero	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	N	Ce
1	0,08	2	0,75	0,045	0,03	17	12	2,5	0,1	-
2	0,08	0,8	1,8	0,04	0,03	21	11	-	0,2	0,06

[0071] El acero 1 corresponde al acero inoxidable 316 y el acero 2 corresponde al acero inoxidable 253MA®.

Ejemplo 1: Prueba de adherencia de recubrimiento:

[0072] Para los Ensayos 1 y 2, los aceros inoxidables 1 y 2 se recubrieron cepillando una mezcla acuosa que comprendía 50 g/l de nanografitos que tenían un tamaño lateral entre 2 y 10 μm , una anchura entre 2 y 15 μm y un espesor entre 1 y 100 nm y 60 g/l de silicato de sodio, como aglutinante, en forma de una solución acuosa que comprendía 25,6-27,6 % en peso de SiO_2 y 7,5-8,5 % en peso de Na_2O . A continuación, el recubrimiento se secó dentro de un horno con aire caliente durante 60 minutos a 75 °C. El recubrimiento tenía un espesor de 130 μm y comprendía 45 % en peso de nanografitos y 55 % en peso de aglutinante.

[0073] Para los Ensayos 3 y 4, los aceros inoxidables 1 y 2 se recubrieron cepillando una mezcla acuosa que comprendía 50 g/l de nanografitos que tenían un tamaño lateral entre 2 y 10 μm , una anchura entre 2 y 15 μm y un espesor entre 1 y 100 nm, 100 g/l de arcilla montmorillonita verde y 60 g/l de silicato de sodio, como aglutinante, en forma de una solución acuosa que comprendía 25,6-27,6 % en peso de SiO_2 y 7,5-8,5 % en peso de Na_2O . A continuación, el recubrimiento se secó dentro de un horno con aire caliente durante 60 minutos a 75 °C. El recubrimiento tenía un espesor de 130 μm y comprendía 11 % en peso de nanografito, 69 % en peso de aglutinante y 20 % en peso de arcilla montmorillonita verde.

[0074] Para los Ensayos 5 y 6, los aceros inoxidables 1 y 2 se recubrieron cepillando una mezcla acuosa que comprendía 90 g/l de nanografitos que tenían un tamaño lateral entre 2 y 10 μm , una anchura entre 2 y 15 μm y un espesor entre 1 y 100 nm, y 60 g/l de silicato de sodio, como aglutinante, en forma de una solución acuosa que comprendía 25,6-27,6 % en peso de SiO_2 y 7,5-8,5 % en peso de Na_2O . A continuación, el recubrimiento se secó dentro de un horno con aire caliente durante 60 minutos a 75 °C. El recubrimiento tenía un espesor de 130 μm y comprendía 60 % en peso de nanografito, 40 % en peso de aglutinante.

[0075] Para los Ensayos 7 y 8, los aceros inoxidables 1 y 2 se recubrieron cepillando una mezcla acuosa que comprendía 50 g/l de óxido de grafeno reducido que tenía un tamaño lateral entre 5 y 30 μm , una anchura entre 5 y 30 μm y un espesor entre 1 y 10 nm y 60 g/l de silicato de sodio, como aglutinante, en forma de una solución acuosa que comprendía 25,6-27,6 % en peso de SiO_2 y 7,5-8,5 % en peso de Na_2O . A continuación, el recubrimiento se secó dentro de un horno con aire caliente durante 60 minutos a 75 °C. El recubrimiento tenía un espesor de 130 μm y comprendía 45 % en peso de óxido de grafeno reducido y 55 % en peso de aglutinante.

[0076] Para evaluar la adhesión del recubrimiento, se depositó una cinta adhesiva sobre los Ensayos y a continuación se retiró. La adhesión del recubrimiento se evaluó mediante inspección visual en los Ensayos: 0 significa que todo el recubrimiento ha permanecido en el acero inoxidable; 1 significa que se han retirado algunas partes del recubrimiento y 2 significa que se ha retirado casi todo el recubrimiento.

[0077] Los resultados están en la siguiente Tabla 1:

*: según la presente invención.

Ensayos	Aceros	Recubrimiento	Adhesión
1*	1	nanografitos y silicato de sodio	0
2*	2	nanografitos y silicato de sodio	0
3*	1	Nanografitos, arcilla montmorillonita verde y silicato de sodio	0
4*	2	Nanografitos, arcilla montmorillonita verde y silicato de sodio	0
5*	1	nanografitos y silicato de sodio	0
6*	2	nanografitos y silicato de sodio	0
7	1	<u>Óxido de grafeno reducido</u> y silicato de sodio	<u>1</u>
8	2	<u>Óxido de grafeno reducido</u> y silicato de sodio	<u>2</u>

[0078] Los ensayos según la presente invención muestran una excelente adhesión del recubrimiento.

5 Ejemplo 2: Inmersión en el baño

[0079] Los ensayos 1 a 6 se sumergieron 2 semanas en un baño a base de zinc que comprendía 0,2 % de Al y 0,02 % de Fe. Después de 2 semanas, una película delgada de zinc no adherente estaba presente en los Ensayos. La película de zinc se despegó fácilmente de los ensayos. El recubrimiento de la presente invención todavía estaba presente en todos los Ensayos. No apareció ningún ataque de zinc.

[0080] Los ensayos según la presente invención estaban bien protegidos contra el ataque de zinc.

[0081] Los ensayos 7 y 8 también se sumergieron 8 días en un baño a base de aluminio que comprendía 10 % de Si y 2,5 % de Fe. Después de 8 días, una película delgada metálica no adherente estaba presente en los Ensayos. La película metálica se despegó fácilmente de los Ensayos. El recubrimiento de la presente invención todavía estaba presente en ambos Ensayos. No apareció ningún ataque de aluminio.

[0082] Los ensayos según la presente invención estaban bien protegidos contra el ataque del aluminio.

REIVINDICACIONES

1. Un sustrato de acero inoxidable recubierto que comprende un recubrimiento que comprende nanografitos y un aglutinante que es silicato de sodio, donde el sustrato de acero inoxidable tiene la siguiente
5 composición en porcentaje en peso:

$$C \leq 1.2\%,$$

$$Cr \geq 11.0\%,$$

$$Ni \geq 8.0\%$$

10 y sobre una base puramente opcional, uno o más elementos tales como

$$Nb \leq 6.0 \%,$$

$$B \leq 1.0 \%,$$

$$Ti \leq 3.0 \%,$$

$$Cu \leq 5.0 \%,$$

$$Co \leq 3.0 \%,$$

$$N \leq 1.0 \%,$$

$$V \leq 3.0 \%,$$

$$Si \leq 4.0 \%,$$

$$Mn \leq 5.0 \%,$$

$$P \leq 0.5 \%,$$

$$S \leq 0.5 \%,$$

$$Mo \leq 6.0 \%,$$

$$Ce \leq 1.0\%,$$

estando constituido el resto de la composición por hierro e impurezas inevitables resultantes de la elaboración.

15

2. Un sustrato de acero inoxidable recubierto según la reivindicación 1, donde el tamaño lateral de los

nanografitos está entre 1 y 65 µm.

3. Un sustrato de acero inoxidable recubierto según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, donde el tamaño de anchura de los nanografitos está entre 2 y 15 µm.
- 5 4. Un sustrato de acero inoxidable recubierto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el espesor de los nanografitos está entre 1 y 100 nm.
5. Un sustrato de acero inoxidable recubierto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde la
10 concentración de nanografitos en el recubrimiento está entre 5 % y 70 % en peso.
6. Un sustrato de acero inoxidable recubierto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde la concentración de silicato de sodio en el recubrimiento está entre 35 % y 75 % en peso.
- 15 7. Un sustrato de acero inoxidable recubierto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde la relación en peso de nanografitos con respecto al aglutinante está entre 0,05 y 0,9.
8. Un sustrato de acero inoxidable recubierto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde el espesor del recubrimiento está entre 10 y 250 µm.
- 20 9. Un sustrato de acero inoxidable recubierto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde el recubrimiento comprende además arcilla, sílice, cuarzo, caolín, óxido de aluminio, óxido de magnesio, óxido de silicio, óxido de titanio, óxido de itrio, óxido de zinc, titanato de aluminio, carburos o mezclas de los mismos.
- 25 10. Un procedimiento para la fabricación de un sustrato de acero inoxidable recubierto que comprende las siguientes etapas sucesivas:
 - A. La provisión de un sustrato de acero inoxidable que comprende en porcentaje en peso como máximo 1,2 % de C, al menos 11,0 % de Cr y al menos 8,0 % de Ni, y sobre una base puramente opcional, uno o más elementos
30 tales como Nb ≤ 6,0 %, B ≤ 1,0 %, Ti ≤ 3,0 %, Cu ≤ 5,0 %, Co ≤ 3,0 %, N ≤ 1,0 %, V ≤ 3,0 %, Si ≤ 4,0 %, Mn ≤ 5,0 %, P ≤ 0,5 %, S ≤ 0,5 %, Mo ≤ 6,0 %, Ce ≤ 1,0 %, estando constituido el resto de la composición por hierro e impurezas inevitables resultantes de la elaboración,
 - B. La deposición sobre al menos una parte del sustrato de acero inoxidable de una mezcla acuosa que comprende nanografitos y un aglutinante que es silicato de sodio para formar un recubrimiento,
 - 35 C. Opcionalmente, el secado del recubrimiento obtenido en la etapa B).
11. Un procedimiento según la reivindicación 10, donde en la etapa B), la deposición del recubrimiento se efectúa mediante recubrimiento por centrifugación, recubrimiento por pulverización, recubrimiento por inmersión o recubrimiento por cepillado.
- 40 12. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 10 u 11, donde en la etapa B), la mezcla acuosa comprende de 40 a 110 g/l de nanografitos y de 40 a 80 g/l de aglutinante.
13. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, donde en la etapa C), cuando se
45 aplica un secado, el secado se efectúa a una temperatura entre 50 y 150 °C.
14. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, donde en la etapa C), cuando se aplica un secado, el secado se efectúa durante 5 a 60 minutos.
- 50 15. Procedimiento de recubrimiento por inmersión en caliente de una tira de acero que comprende una etapa de mover la tira de acero a través de un baño de metal fundido que comprende una pieza de equipo al menos parcialmente sumergida en el baño, donde al menos una parte de la pieza de equipo está constituida por un sustrato de acero inoxidable recubierto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
- 55 16. Instalación de recubrimiento por inmersión en caliente que comprende un baño de metal fundido que comprende una pieza de equipo al menos parcialmente sumergida en el baño, donde al menos una parte de la pieza de equipo está constituida por un sustrato de acero inoxidable recubierto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
- 60 17. Instalación de recubrimiento por inmersión en caliente según la reivindicación 16, donde la pieza de equipo se selecciona entre una boquilla, un rebosadero, un rodillo de inmersión, un rodillo estabilizador, un brazo de soporte de rodillo, una brida de rodillo, una tubería y un elemento de bombeo.

Figura 1

