

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 993 982**

51 Int. Cl.:

<b>C21D 1/76</b>	(2006.01)
<b>B82Y 30/00</b>	(2011.01)
<b>C09D 5/00</b>	(2006.01)
<b>C21D 6/00</b>	(2006.01)
<b>C21D 1/70</b>	(2006.01)
<b>C23C 22/00</b>	(2006.01)
<b>C21D 9/67</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.10.2017 PCT/US2017/057404**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **26.04.2018 WO18075779**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.10.2017 E 17804011 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.05.2024 EP 3529384**

54 Título: **Modificación superficial de aceros inoxidables**

30 Prioridad:

**19.10.2016 US 201662410182 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**15.01.2025**

73 Titular/es:

**CLEVELAND-CLIFFS STEEL PROPERTIES INC.  
(100.00%)  
9227 Centre Pointe Drive  
West Chester, OH 45069, US**

72 Inventor/es:

**MYERS, FREDERICK, ALAN y  
PRICE, LEROY, RAYMOND**

74 Agente/Representante:

**SUGRAÑES, S.L.P.**

ES 2 993 982 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

Modificación superficial de aceros inoxidables

5 **Antecedentes**

[0001] Las superficies de los aceros inoxidables pueden modificarse usando diversas técnicas. Para aplicaciones en las que el aspecto es fundamental tales como paneles de construcción, techos o molduras, el acero inoxidable puede colorearse mediante tratamientos químicos o pintura. Las superficies de acero inoxidable pueden endurecerse mediante procesos de nitruración que implican exposición a gases, baños de sal o plasmas. Se ha informado que el rendimiento de la oxidación mejora al alear el acero inoxidable con elementos de tierras raras o mediante el uso de implantación de iones o técnicas de recubrimiento de tipo sol-gel. Todos estos procedimientos de modificación de superficies requieren mucho tiempo, implican el uso de materiales peligrosos y/o añaden un coste sustancial al material final.

[0002] Se ha desarrollado un tratamiento superficial alternativo y un proceso de recocido posterior que imparte un color gris duradero, negro u otro color no metálico a las aleaciones de acero inoxidable. Este proceso también enriquece la superficie con cromo y nitrógeno, alterando de esta manera la química de la superficie. Las bobinas se procesan usando un ciclo de recocido de bobina abierta donde el material se expone a una atmósfera de hidrógeno y/o nitrógeno durante varias horas o días a temperaturas de aproximadamente 538 - 982 °C (1000-1800 °F).

[0003] En algunas realizaciones, el material de acero inoxidable se trata primero con una suspensión que contiene hasta un 5 % en peso de nanopartículas o micropartículas de un óxido de tierras raras, tal como óxido de itrio. También puede usarse una solución acuosa de nitrato de tierras raras. El óxido parece impartir una resistencia superior a la corrosión, que puede ser un factor importante en aplicaciones exteriores.

[0004] Este nuevo proceso de recocido de bobinas es menos costoso que los procesos alternativos de tratamiento de superficies de acero inoxidable de la técnica anterior porque se pueden tratar bobinas enteras en un solo lote, lo que da como resultado un coste relativamente bajo por libra de material final. También proporciona una alternativa "más ecológica" al procesamiento convencional de modificación de superficies porque el uso de productos químicos es limitado. Se prefiere el recocido de bobina abierta con respecto al recocido de bobina hermética convencional porque permite una exposición más uniforme de toda la superficie de la tira enrollada a la atmósfera de tratamiento. El documento US 5 980 662 describe métodos para recocer bobinas de aceros inoxidables austeníticos mediante el uso de un proceso de recocido por lotes que implica seleccionar composiciones de aleaciones de acero inoxidable austeníticos que tienen un porcentaje en peso de carbono suficientemente bajo para que el recocido del acero inoxidable austenítico se produzca sin precipitación de carburo intergranular a una temperatura de menos de aproximadamente 926,67 °C (1700 °F), que está muy por debajo de la temperatura de recocido normal de los aceros inoxidables austeníticos. Bonnet G. *et al.*, *Corrosion Science*, (1993), 893-899, se refieren al efecto de las tierras raras depositadas sobre las superficies de acero, mediante diferentes procesos (sol/gel, electroforesis, OMCVD), sobre el comportamiento de corrosión a alta temperatura.

**Sumario**

[0005] El proceso novedoso implica el tratamiento superficial continuo de bobinas de acero inoxidable con suspensiones acuosas de nanopartículas o micropartículas de óxido de tierras raras o soluciones acuosas de nitrato de tierras raras de acuerdo con las reivindicaciones. El tratamiento de la superficie puede aplicarse mediante revestimiento con rodillo, pulverización u otras técnicas de aplicación convencionales. El material se calienta después usando Recocido de Bobina Abierta (OCA, por sus siglas en inglés) para desarrollar un óxido superficial que altera la apariencia de la superficie del acero inoxidable.

[0006] El tratamiento de la superficie promueve un color más uniforme en el óxido desarrollado posteriormente formado durante el recocido. También mejora la resistencia a la corrosión del material de acero inoxidable procesado. La invención se define en las reivindicaciones adjuntas.

55 **Descripción de los dibujos****[0007]**

La Fig. 1 muestra el análisis de espectroscopía de descarga luminosa (GDS, por sus siglas en inglés) de una muestra de acero inoxidable Chromeshield® 22 que no se ha sometido a ningún tratamiento superficial ni OCA.

La Fig. 2 muestra el análisis de GDS de una muestra de acero inoxidable Chromeshield 22 que se ha sometido a un proceso OCA.

La Fig. 3 muestra el análisis de GDS de una muestra de acero inoxidable Chromeshield 22 que se ha sometido a la aplicación de una suspensión de nanopartículas de itria y OCA.

### Descripción detallada

5 **[0008]** La invención se refiere a un proceso para modificar la superficie de una tira de acero inoxidable que comprende el recubrimiento de una bobina de tira de acero inoxidable que tiene dos lados en al menos uno de dichos  
 10 lados suspensiones acuosas de óxidos de tierras raras o soluciones acuosas de nitrato de tierras raras, tales como aquellas que contienen itrio, lantano, cerio o circonio proporcionan un acabado superficial único que proporciona beneficios tanto funcionales como estéticos. El proceso comprende además someter dicha bobina recubierta de acero  
 15 inoxidable a un proceso de recocido de bobina abierta a una temperatura de aproximadamente 537 °C a aproximadamente 982 °C durante aproximadamente 1 hora a más de 72 horas en una atmósfera reductora u oxidante y en uno de una atmósfera seca con un punto de rocío de -17 °C o menos o una atmósfera húmeda con un punto de rocío de 15 °C o más. En determinadas realizaciones, se obtienen los mismos beneficios con suspensiones acuosas de micropartículas en lugar de nanopartículas. Las "nanopartículas" se definen como partículas con dimensiones de 0,1 - 100 nm y las "micropartículas" se definen como partículas con dimensiones de 0,1 - 100 µm. Las partículas de "tierras raras" incluyen aquellas que contienen itrio, lantano, cerio o circonio. Una de esas suspensiones es la suspensión de nanopartículas de itria Minimox®, disponible de Materials Interface, Inc. de Sussex, Wisconsin.

20 **[0009]** El tratamiento superficial puede aplicarse a una bobina de acero inoxidable mediante recubrimiento por rodillo, pulverización u otras técnicas de aplicación convencionales. El secado posterior en el intervalo de 21 - 149 °C (70 - 300 °F) solo es necesario para eliminar el componente acuoso de la suspensión o la solución. Por lo tanto, el secado deja un residuo del compuesto de tierras raras en el intervalo de 300 a 3000 µg/m<sup>2</sup> o en algunas realizaciones 500-1000 µg/m<sup>2</sup>. El tratamiento de la superficie promueve un color más uniforme en el óxido desarrollado posteriormente formado durante el recocido. Cuando se usa un material de partida que contiene nitrato como tratamiento de superficie, se transforma en óxido durante el proceso de recocido. El tratamiento de la superficie y la capa de óxido resultante  
 25 sobre el acero inoxidable, también mejora la resistencia a la corrosión del material procesado.

30 **[0010]** La bobina recubierta se recuece usando un proceso de "bobina abierta" en el que la bobina de acero se envuelve holgadamente para que la atmósfera gaseosa pueda circular alrededor de cada capa (o vuelta) de la tira de acero enrollada. Los tiempos de recocido pueden variar de 30 minutos a 5 días. Pueden impartirse a la tira acabados superficiales tales como Pulido N.º 4 u otro acabado conocido en la técnica antes de OCA.

35 **[0011]** Las bobinas de acero inoxidable (antes o después del recocido final y después del recubrimiento con la suspensión o solución de tratamiento de superficie) se rebobinan, por ejemplo, con un alambre separador entre vueltas y se colocan en una "caja" donde se recuecen en bobina abierta (OCA) en una atmósfera deseada a temperaturas de aproximadamente 537,78 a 982,22 °C (1000 a 1800 °F). Esta bobina abierta puede prepararse, por ejemplo, insertando un alambre o un alambre trenzado, preferentemente de 0,18 - 0,38 cm (0,070 a 0,150 pulgadas) de diámetro, entre los devanados de la bobina proporcionando separación entre vueltas de tal manera que se mejore la transmisión del gas de recocido a través de la bobina. Un mayor espacio entre devanados tiende a promover una apariencia más uniforme libre de "festones" u otras marcas en la superficie del acero recocido. También pueden usarse  
 40 otros métodos conocidos para promover el flujo gaseoso alrededor de un lado recubierto de cada vuelta del material de acero inoxidable en una bobina. Este proceso contrasta con el recocido de "bobina apretada" más típico que no usa separadores de alambre (u otros) y, por lo tanto, no hay espacio entre vueltas o devanados de bobinas individuales.

45 **[0012]** Las temperaturas y las atmósferas de recocido pueden variar dependiendo del uso de gases reductores u oxidantes en el horno de recocido. En determinadas realizaciones, se usa una atmósfera de aproximadamente el 30 % en peso de una mezcla de gases de hidrógeno y aproximadamente el 70 % en peso de nitrógeno. En otras realizaciones se usa el 100 % de nitrógeno, el 100 % de hidrógeno o el 100 % de aire. Otros gases reactivos tales como amonio disociado o gases inertes tales como argón pueden usarse por sí mismos o pueden mezclarse en atmósferas de hidrógeno y/o nitrógeno. Las atmósferas pueden ser "secas" (con un punto de rocío de aproximadamente -17 °C (0 °F) o menos, o en algunas realizaciones con un punto de rocío de aproximadamente -40 °C (-40 °F) o menos) o "húmedo" (con un punto de rocío de 15 °C (+60 °F) o más, o en algunas realizaciones con un punto de rocío de 26,7 °C (+80 °F) o más). Las atmósferas secas tienden a desarrollar superficies más opacas, más oscuras que las atmósferas húmedas. Los tiempos de remojo del recocido pueden variar de 1 hora a 72 horas y tiempos más prolongados dan como resultado superficies más oscuras. Las temperaturas pueden variar de 537,7 °C (1000 °F) a 982 °C (1800 °F) dependiendo de la capacidad del equipo de recocido. La temperatura de hibridación, así como el tiempo, pueden afectar al color resultante del tratamiento superficial acabado.

60 **[0013]** El acero inoxidable se define generalmente como un acero que contiene aproximadamente el 10,5 % en peso de cromo o más. En el presente proceso puede usarse cualquier acero inoxidable ferrítico o austenítico. El grado de acero inoxidable de una realización particular (tales como acero inoxidable Tipos 436, 409 o 439, o acero inoxidable Chromeshield® 22 (UNS S44330), que está disponible en el mercado de AK Steel Corporation, West Chester, Ohio) influye en los colores desarrollados bajo las mismas condiciones de recocido. El acabado de la superficie del acero inoxidable (por ejemplo, 2B - laminado templado Ra < 20 µin; 2D - sin rodillo de templado Ra < 60 µin; Pulido N.º 4:  
 65 patrón de rayado direccional Ra < 45 µin; ESD - superficie granallada Ra 60-100 µin; o acabado texturizado con rodillo Greystone® Ra 100-200 µin disponible de AK Steel Corporation, donde Ra es la rugosidad promedio aritmética

comúnmente usada de una superficie (definida en ASME B46.1)) también afecta al color y al brillo del material procesado terminado. Los sustratos entrantes menos reflectantes normalmente producen acabados correspondientemente menos reflectantes después del recocido de bobina abierta.

5 **[0014]** Por tanto, los procesos actuales alteran el aspecto metálico del acero inoxidable. Por lo tanto, seleccionando la calidad del acero inoxidable, su acabado superficial y el tiempo y la atmósfera de recocido, un experto en la técnica que use las enseñanzas de la presente solicitud puede crear un acabado superficial en acero inoxidable con las propiedades funcionales y estéticas deseadas. Puede obtenerse una diversidad de colores y texturas para proporcionar un producto a base de acero inoxidable que sea adecuado para su uso como paneles de construcción, techos, escapes de automóviles o electrodomésticos. Debido a la capacidad de procesar bobinas enteras los costes son generalmente más bajos que las tecnologías existentes que normalmente se limitan al procesamiento de láminas individuales. Además, los materiales necesarios para la modificación de la superficie son más respetuosos con el medio ambiente que los necesarios para iniciar reacciones químicas complejas en la superficie.

15 **[0015]** El análisis de espectroscopía de descarga luminiscente (GDS) ha indicado que las realizaciones del presente proceso dan como resultado un enriquecimiento superficial de cromo y nitrógeno con respecto a la aleación no tratada después de OCA. También hay una reducción asociada de hierro en la superficie, lo que reduce la tendencia a formar óxido "rojo". El tratamiento de la superficie antes del recocido de la caja minimiza la corrosión puntual y mejora la uniformidad general de la apariencia. La superficie procesada tiene una apariencia gris/negra uniforme y el material puede doblarse más de 90 grados sin dañar la superficie. También puede sobrevivir a pruebas de corrosión acelerada que indican su idoneidad para exposición exterior.

#### Ejemplo 1

25 **[0016]** La prueba de recocido en caja se llevó a cabo usando la instalación de recocido de bobina abierta. Se unieron diversas calidades de acero inoxidable a bobinas de acero al carbono y se recoció usando ciclos de proceso de tipo acero de grado esmaltado.

30 **[0017]** Uno de los ciclos del proceso (el proceso "húmedo") fue un proceso de recocido de bobina abierta usando una mezcla de gas hidrógeno/nitrógeno al 30 % en peso/70 % en peso a un punto de rocío de 29,44 °C (+85 °F). La temperatura del material era de 732,22 °C (1350 °F).

35 **[0018]** El otro ciclo del proceso (el proceso "seco") fue un proceso de recocido de bobina abierta usando una mezcla de gas hidrógeno/nitrógeno al 30 % en peso/70 % en peso a un punto de rocío de -40 °C (-40 °F). La temperatura del material era de 732,22 °C (1350 °F).

**[0019]** Se probaron las siguientes muestras después de tratar ambas superficies de la tira de acero inoxidable con nanopartículas de itria y se calentaron durante 2 horas mediante el proceso húmedo descrito anteriormente:

- 40 • 2 - aproximadamente 121,92 x 45,72 cm (48 x 18 pulgadas) de Chromeshield 22 - acabado 2B
- 2 - aproximadamente 121,92 x 45,72 cm (48 x 18 pulgadas) de Chromeshield 22 - acabado Pulido N.º 4
- 45 • 2 - aproximadamente 83,82 x 45,75 cm (33 x 18 pulgadas) de 435 - acabado 2B
- 2 - aproximadamente (30 x 24 pulgadas) de 18 CrCb - acabado SB (granallado)

**[0020]** Se realizaron pruebas de corrosión (niebla salina ASTM B117) y análisis de superficie. La muestra recubierta no mostró poros ni corrosión superficial puntual en las primeras 24 horas y exhibió un acabado uniforme.

50 **[0021]** El análisis GDS del material de acero inoxidable OCA Chromeshield 22 muestra un enriquecimiento de la superficie con cromo frente al material no recocido.

#### Ejemplo 2

55 **[0022]** Se completaron pruebas de producción adicionales usando bobinas de acero inoxidable Chromeshield 22 y Tipo 436L. Un resumen de los resultados se muestra a continuación en la Tabla 1 a continuación.

60 **[0023]** La tabla enumera la calidad del acero inoxidable (Chromeshield 22, tipo 436L), el acabado superficial del material (2B, 2D, Pulido N.º 4, Purín Decapado Eco-EPS, por sus siglas en inglés) si el material fue tratado con una suspensión que contiene partículas de nanoitria de tierras raras en un lado, el calibre, el ancho y el peso de la bobina. La suspensión acuosa que contenía nanopartículas de óxido de itrio se aplicó a un nivel que dio como resultado un nivel de itrio de 300 a 3000 µg/m<sup>2</sup> o más preferentemente 500-1000 µg/m<sup>2</sup>. También se proporcionan las condiciones OCA (Recocido de bobina abierta). Obsérvese que todas excepto la bobina n.º 11 se procesaron usando una mezcla de gas hidrógeno/nitrógeno al 30 % en peso/70 % en peso. N.º 11 se recoció usando 100 % de nitrógeno. HÚMEDO indica que se añadió vapor durante el recocido (punto de rocío de 26,6 °C (+80 °F)). SECO indica que no se añadió

vapor (punto de rocío de -40 °C (-40 °F)). Los tiempos en el OCA variaron de 2 horas a 24 horas. 2X denota dos ciclos de 2 horas. La temperatura del material era de 732,22 °C (1350 °F).

5 **[0024]** La última columna enumera las propiedades de apariencia general de los materiales. Se resaltan las bobinas con la apariencia superficial más uniforme y deseada. Varias bobinas tenían "festones" en el lado tratado del material, pero se han observado festones más graves en el lado no tratado de la tira de acero inoxidable. Los festones no son deseables debido a las variaciones de apariencia. Muchas de las bobinas no tenían festones.

10 **[0025]** El color del lado tratado del acero inoxidable producido durante estas pruebas se midió usando un espectrómetro X-Rite Ci7600. Se probó un área de 25 mm (1,0 pulgada) usando una fuente de luz D65-10. Se obtuvieron mediciones tanto especulares incluidas (SCI, por sus siglas en inglés) como especulares excluidas (SCE, por sus siglas en inglés). Los datos se presentan en unidades CIELAB de L\*, a\* y b\* donde L\* es una medida de la luminosidad y a\* y b\* los componentes de color verde-rojo y azul-amarillo. Téngase en cuenta que el uso de acero inoxidable en comparación con el acero al carbono recubierto de zinc o sin recubrimiento proporciona una mejor resistencia a la corrosión debido a la presencia de cromo en la aleación.

**Ensayos de acabados arquitectónicos - Tabla 1**

Bobina	Calidad inoxidable	Terminación	Lado superior	Calibre (centímetros [pulgadas])	Ancho (centímetros [pulgadas])	Peso (kilogramos [libras])	OCA	Notas de inspección
1	Chromeshield 22	2B	Nanopartículas de itria	0,061 (0,024)	121,92 (48)	5.007,65 (11.040)	Húmedo( 2X)	Oscuro, uniforme
2	Chromeshield 22	2B	Nanopartículas de itria	0,061 (0,024)	121,92 (48)	6767,59 (14.920)	Seco (2X)	Festones en la parte inferior
3	Chromeshield 22	N.º 4	Nanopartículas de itria	0,076 (0,030)	121,92 (48)	14.102,18 (31.090)	Seco (2X)	Festones en la parte inferior
4	436L	2D	Nanopartículas de itria	0,122 (0,048)	88,9 (35)	5.361,46 (11.820)	Húmedo (Std 2 h de vapor)	rayado, rayas azules
5	436L	2D	Nanopartículas de itria	0,122 (0,048)	88,9 (35)	6.595,23 (14.540)	Húmedo (8 h de vapor)	más oscuro pero aún con rayas manchadas azules
6	436L	N.º 4	Nanopartículas de itria	0,122 (0,048)	88,9 (35)	4.916,94 (10.840)	Húmedo (Std 2 h de vapor)	Uniforme y gris -
7	436L	N.º 4	Nanopartículas de itria	0,122 (0,048)	88,9 (35)	6.681,41 (14.730)	Seco más húmedo	Festones después de secarse, todavía presentes después de añadir húmedo
8	436L	N.º 4	Nanopartículas de itria	0,081 (0,032)	103,12 (40,6)	7.103,25 (15.660)	Posición inferior, carga de dos bobinas, 2 horas húmedo	Viento fuerte, en OCA. Festones, mejor que la bobina superior.
9	436L	N.º 4	Nanopartículas de itria	0,081 (0,032)	103,12 (40,6)	4.876,11 (10.750)	Posición superior, carga de dos bobinas, 2 horas húmedo	Viento fuerte en OCA. Festones, peores que el fondo.
10	436L	N.º 4	Nanopartículas de itria	0,122 (0,048)	89,17 (35,11)	9.525,43 (21.100)	Húmedo (Std 2 h de vapor)	Viento fuerte en OCA. Uniforme y gris.
11	436L	N.º 4	Nanopartículas de itria	0,081 (0,032)	10322,56 (4064)	6.032,77 (13.300)	Húmedo - 100 % de N2	Viento fuerte en OCA. Festones muy pesados: parte superior de color púrpura oscuro, fondo plateado de la bobina.
12	436L	N.º 4	Nanopartículas de itria	0,081 (0,032)	103,22 (40,64)	4.876,11 (10.750)	Húmedo (Std 2 h de vapor)	Viento fuerte en OCA. Uniforme y gris.
13	436L	EPS	Nanopartículas de itria	0,1163 (0,0458)	112,14 (44,15)	6.908,21 (15.230)	Húmedo (24 h de vapor)	Inspeccionado. Uniforme muy opaco (80Ra en EPS) y azul/gris.
14	436L	N.º 4	Nanopartículas de itria	0,1165 (0,0459)	112,14 (44,15)	2.975,56 (6.560)	Húmedo (24 h de vapor)	Bastante uniforme y azul/gris.

(continuación)

Bobina	Calidad inoxidable	Terminación	Lado superior	Calibre (centímetros [pulgadas])	Ancho (centímetros [pulgadas])	Peso (kilogramos [libras])	OCA	Notas de inspección
15	436L	N.º 4	Nanopartículas de itria	0,1165 (0,0459)	112,14 (44,15)	5.232,18 (11.535)	Húmedo (24 h de vapor)	Festones comparados con bobina hermana, 08AA

**Tabla 2. Mediciones de color (SCI) para varios paneles producidos usando acero inoxidable procesado con OCA descritos en la Tabla 1.**

Muestra: condiciones de recocido	L*	a*	b*	SCI/SCE
0-436L-Pulido N.º 4-1 Ciclo- Húmedo	60,52	0,64	8,49	SCI
1-436L-Pulido N.º 4-1 Ciclo - Húmedo - '17 ST delgado	51,65	1,82	-0,79	SCI
2-436L-Pulido N.º 4-1 Ciclo - Húmedo - '17 ST grueso	56,91	-2,97	-6,79	SCI
3-436L-2D-1 Ciclo - Húmedo	56,15	-1,84	8,72	SCI
4-CS22-2B-1 Ciclo Húmedo	41,73	2,98	6,53	SCI
5-CS22-2B-2 Ciclos - Húmedo	39,89	0,91	1,66	SCI
6-CS22-Pulido N.º 4-1 Ciclo - Seco	39,87	1,23	2,69	SCI
7-CS22-4P-2 Ciclos - Seco	34,62	-0,35	-0,46	SCI
8-QUARTZ ZINC	53,75	-0,32	1,16	SCI
9-ANTHRA ZINC	31,56	0,22	0,63	SCI
a-CMR Walnut	36,87	0,02	1,65	SCI
b-VM Zinc - Pigmento Red	48,42	5,00	6,12	SCI

5

**Tabla 3. Mediciones de color (SCE) para varios paneles producidos usando acero inoxidable procesado con OCA descritos en la Tabla 1**

Muestra: condiciones de recocido	L*	a*	b*	SCI/SCE
0-436L - Pulido N.º 4 -1 Ciclo -Húmedo	56,12	-0,83	4,86	SCE
1-436L-Pulido N.º 4-1 Ciclo - Húmedo-'17 ST delgado	42,36	1,00	-1,77	SCE
2-436L-Pulido N.º 4-1 Ciclo - Húmedo-'17 ST grueso	45,71	-1,43	-7,33	SCE
3-436L-2D-1 Ciclo - Húmedo	53,98	-2,8	6,63	SCE
4-CS22-2B-1 Ciclo Húmedo	31,39	-1,34	-3,68	SCE
5-CS22-2B-2 Ciclos - Húmedo	35,87	-1,11	-0,41	SCE
6-CS22-Pulido N.º 4-1 Ciclo - Seco	37,73	0,93	1,7	SCE
7-CS22-4P-2 Ciclos - Seco	33,63	-0,59	-1,13	SCE
8-QUARTZ ZINC	53,52	-0,3	1,12	SCE
9-ANTHRA ZINC	30,76	0,22	0,53	SCE
a-CMR Walnut	35,03	0,04	1,41	SCE
b-VM Zinc - Pigmento Red	48,24	4,99	6,03	SCE

### Ejemplo 3

10

**[0026]** Además de las pruebas de bobina completa, se han incrustado muestras de diversos materiales dentro de una bobina para examinar el efecto del procesamiento sobre el aspecto. Se adhirieron a la superficie de una bobina muestras que median 7,62x30,48 cm (3x12 pulgadas) de varias calidades de acero inoxidable a las que se les aplicaron diversos tratamientos superficiales y después se recoció. Los resultados indican que la apariencia de la superficie se vio afectada por el grado del acero inoxidable y el tratamiento de la superficie.

15

5 **[0027]** Los materiales de acero inoxidable que se incluyeron fueron Tipo 409 con un acabado 2B, Tipo 439 con un acabado 2B, Tipo 430 con un acabado Pulido N.º 4, Tipo 444 con un acabado Pulido N.º 4, CHROMESHIELD 22 con un Pulido N.º 4 y CHROMESHIELD 22 con un acabado 2B. Los cuatro paneles de cada serie representan desnudo (sin tratamiento superficial), recubierto de óxido de itrio, recubierto de nitrato de itrio y recubierto de nitrato/citrato de itrio.

10 **[0028]** Téngase en cuenta que el color de las muestras tratadas en la superficie suele ser diferente al del material desnudo. Además, los resultados para las muestras tratadas con óxido de itrio y nitrato de itrio son similares. Por tanto, aunque la mayoría de las pruebas se han realizado usando superficies de acero inoxidable tratadas con una suspensión de nanopartículas de itria, se obtienen resultados similares tratando las muestras con una solución acuosa que contiene menos del 50 % de nitrato de itrio o preferentemente menos del 5 % de nitrato de itrio. Como en el tratamiento superficial de las muestras enumeradas en la Tabla 1, la cantidad de itrio en las superficies era de 300 a 3000 µg/m<sup>2</sup> o más preferentemente 500-1000 µg/m<sup>2</sup>. Se esperan resultados similares si se usan otras nanopartículas o micropartículas de óxidos de tierras raras, o nitratos de tierras raras o elementos casi de tierras raras tales como cerio, lantano o circonio en lugar de itrio.

**Ejemplo 4**

20 **[0029]** Se sometieron muestras de acero inoxidable Chromeshield 22 procesadas de acuerdo con el proceso del Ejemplo 1 a prueba de niebla salina (ASTM B-117). Los resultados se exponen en la Tabla 7 a continuación.

**Tabla 7**

Información sobre los materiales		Tiempo hasta el óxido rojo	
ID de la muestra	ID de la bobina, acabado de superficie, condición de recocido, ubicación	Lado superior - Tratado - Nanopartículas de itria	Lado trasero: no tratado
1	176628-01 N.º 4 Seco Cabeza	Grave; 24 horas	Grave, 24 horas
2	176628-01 N.º 4 Seco Medio	Leve; 500 horas	Grave; 24 horas
3	176628-01 N.º 4 Seco Cola	Muy leve; 500 horas	Grave; 24 horas
4	130508-01AB 2B Seco Cabeza	Muy leve, localizado; 500 horas	Grave, aislado hasta la mitad superior del panel; 24 horas
5	130508-01AB2B Seco Cola	Grave, aislado al centro del panel; 24 horas	Muy leve, localizado; 500 horas
6	130508-01AA 2B Húmedo Cabeza	Ninguno; 500 horas	Muy leve, localizado; 500 horas
7	130508-01AA 2B Húmedo Cola	Ninguno; 500 horas	Muy leve, localizado; 500 horas
Números de muestra 2, 3, 4, 6, 7: los lados de itria se volvieron a colocar en la cámara para un tiempo de exposición adicional.			

25 **[0030]** La Tabla 7 indica que el lado de la lámina de acero inoxidable que se trató con nanopartículas de itria generalmente tenía una resistencia a la corrosión mejorada en comparación con el lado opuesto sin tratar de la misma lámina. Las excepciones (ID de Muestra 1 y 5) se debieron a la aplicación no uniforme del tratamiento superficial en estas láminas.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para modificar la superficie de una tira de acero inoxidable que comprende:

- 5        Recubrir una bobina de tira de acero inoxidable que tiene dos lados en al menos uno de dichos lados con al menos uno de una suspensión acuosa que comprende un óxido de tierras raras o una solución acuosa que comprende un nitrato de tierras raras;  
Someter dicha bobina recubierta de acero inoxidable a un proceso de recocido de bobina abierta a una temperatura de aproximadamente 537 °C a aproximadamente 982 °C durante aproximadamente 1 hora a más de 72 horas en  
10        una atmósfera reductora u oxidante y en una de una atmósfera seca con un punto de rocío de -17 °C o menos o una atmósfera húmeda con un punto de rocío de 15 °C o más.
2. El proceso de la reivindicación 1, en donde el óxido de tierras raras comprende nanopartículas.
- 15        3. El proceso de la reivindicación 1, en donde el óxido de tierras raras comprende micropartículas.
4. El proceso de la reivindicación 1, en donde el punto de rocío es menos de aproximadamente -40 °C.
5. El proceso de la reivindicación 1, en donde el proceso de recocido de bobina abierta se realiza en una atmósfera húmeda con un punto de rocío de más de 26 °C.
- 20        6. El proceso de la reivindicación 2, en donde el recubrimiento deja un residuo de un óxido de tierras raras en el intervalo de aproximadamente 300 a aproximadamente 3000 µg/m<sup>2</sup>.
- 25        7. El proceso de la reivindicación 6, en donde el residuo del óxido de tierras raras está en el intervalo de 500 a aproximadamente 1000 µg/m<sup>2</sup>.
8. El proceso de la reivindicación 1, en donde, antes de someter la tira de acero inoxidable a un proceso de recocido de bobina abierta, al menos un lado de dicha tira de acero inoxidable es tratado para impartir a dicho lado un acabado superficial seleccionado del grupo que consiste en los acabados 2B, 2D, Pulido N.º 4, ESD y Greystone.
- 30        9. El proceso de la reivindicación 2, en donde, antes de recubrir dicha tira de acero inoxidable, al menos un lado de dicha tira de acero inoxidable es tratado para impartir a dicho lado un acabado superficial seleccionado del grupo que consiste en los acabados 2B, 2D, Pulido N.º 4, ESD y Greystone.
- 35

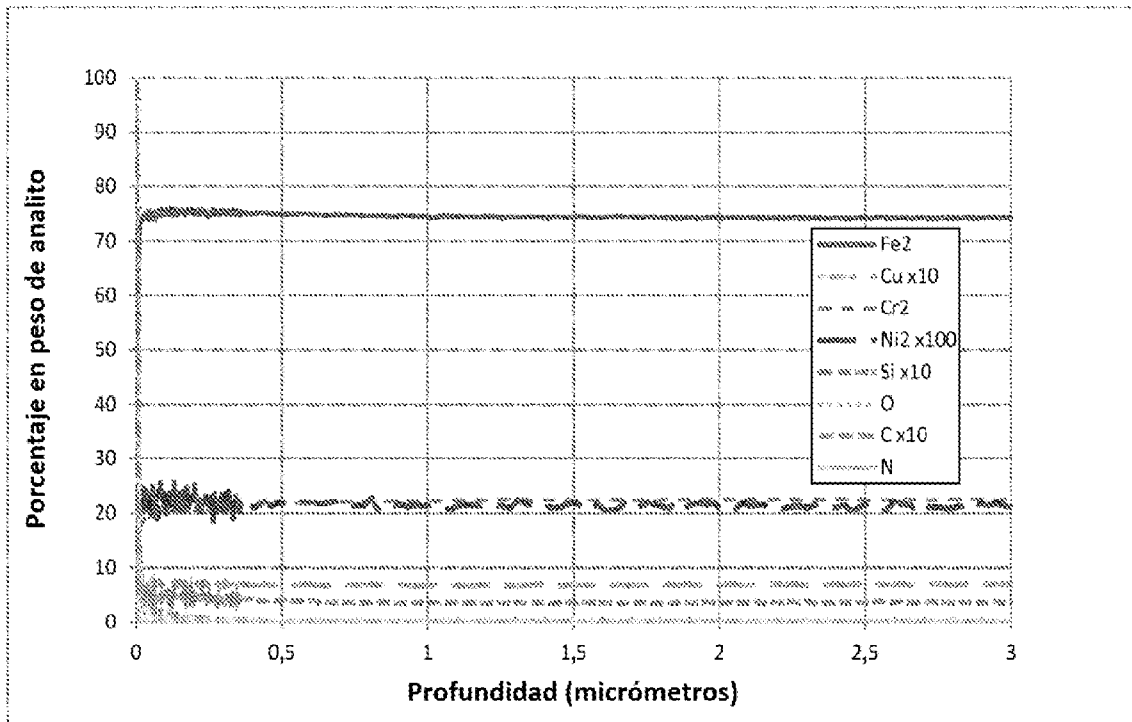


Fig. 1

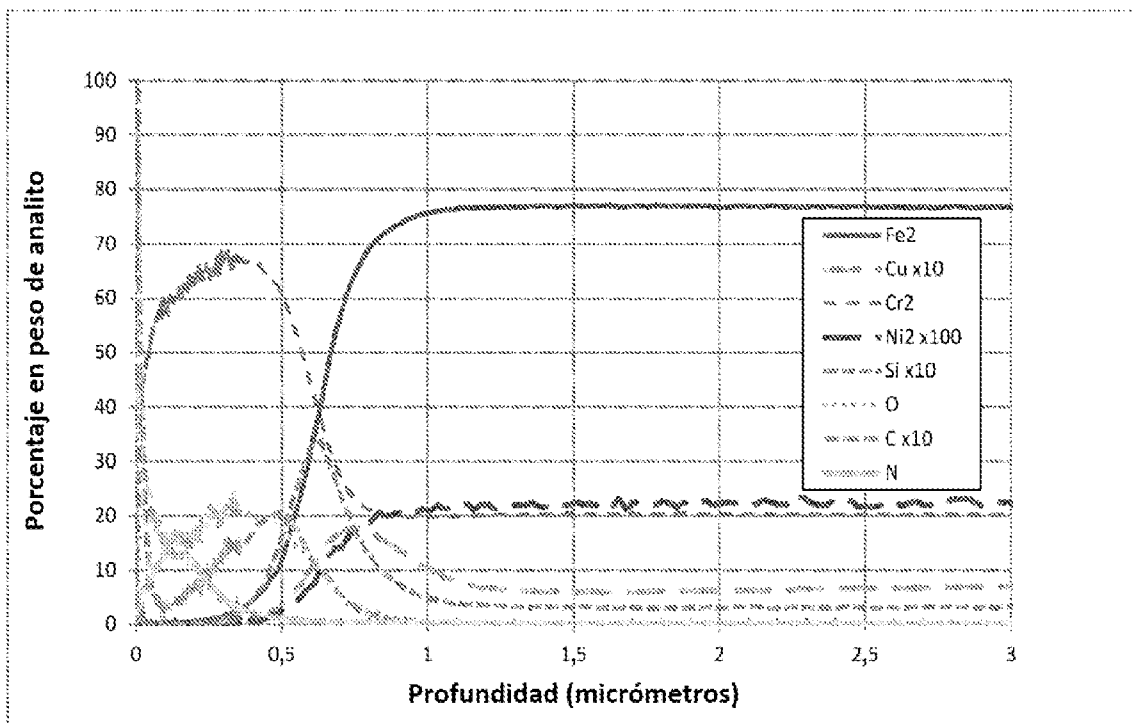


Fig. 2

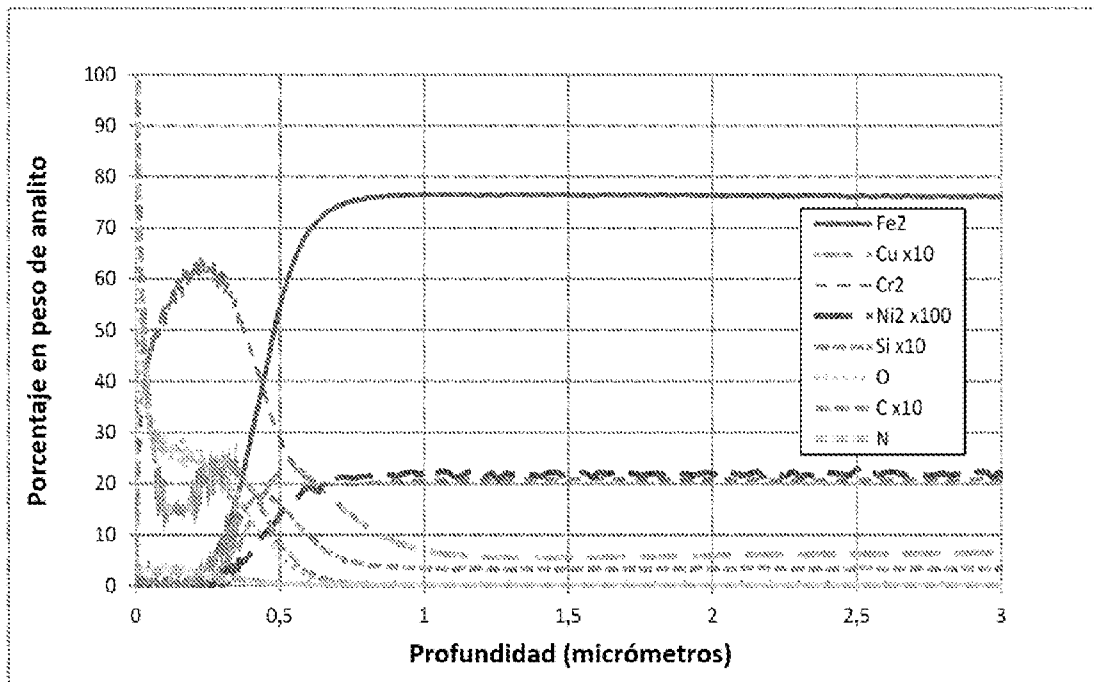


Fig. 3