

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 384 135**

51 Int. Cl.:
C21D 1/18 (2006.01)
C25D 3/56 (2006.01)
C25D 5/50 (2006.01)
C21D 8/02 (2006.01)
C23F 17/00 (2006.01)
C23C 2/40 (2006.01)
C25D 5/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09168605 .5**
96 Fecha de presentación: **25.08.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2290133**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.03.2011**

54 Título: **Procedimiento para fabricar un componente de acero provisto de un recubrimiento metálico de protección contra la corrosión y componente de acero**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
29.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
29.06.2012

73 Titular/es:
**ThyssenKrupp Steel Europe AG
Kaiser-Wilhelm-Strasse 100
47166 Duisburg, DE**

72 Inventor/es:
**Kuhn, Patrik;
Meurer, Manfred;
Kondratiuk, Jens;
Warnecke, Wilhelm;
Schüler, Werner**

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

ES 2 384 135 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para fabricar un componente de acero provisto de un recubrimiento metálico de protección contra la corrosión y componente de acero

5 La invención se refiere a un procedimiento para fabricar un componente de acero provisto de un recubrimiento metálico de protección contra la corrosión moldeando un producto plano de acero compuesto por un acero de Mn que se provee de un recubrimiento de aleación de Zn-Ni antes del moldeo del componente de acero.

Cuando en el presente documento se habla de "productos planos de acero", se pretende decir con ello bandas de acero, planchas de acero o pletinas obtenidas a partir de las mismas y similares.

10 Para ofrecer la combinación requerida en la construcción de carrocerías modernas de peso reducido, resistencia a la tracción máxima y efecto protector, se usan actualmente en sectores de carrocería de este tipo, que en caso de choque puedan exponerse a unas cargas especialmente altas, componentes moldeados mediante prensado en caliente a partir de aceros altamente resistentes.

15 En el temple en prensa en caliente se calientan pletinas de acero que se han obtenido dividiendo bandas de acero laminadas en frío o en caliente a una temperatura de conformación habitualmente superior a la temperatura de austenitización del acero correspondiente y se disponen en estado calentado en el molde de una prensa de conformación. Como consecuencia de la conformación realizada posteriormente, la sección de chapa o el componente moldeado a partir de la misma experimenta un enfriamiento rápido al entrar en contacto con la herramienta fría. Las velocidades de enfriamiento se ajustan, a este respecto, de modo que se produzcan en el componente estructuras de temple.

20 Un ejemplo típico de un acero adecuado para el temple en prensa en caliente es conocido por la denominación "22MnB5" y se encuentra en Stahlschlüssel 2004 con el número de material 1.5528.

25 A las ventajas de los aceros Mn-B particularmente adecuados para el temple en prensa en caliente conocidos se contraponen en la práctica la desventaja de que los aceros que contienen manganeso en general no son resistentes a la corrosión por humedad y sólo se pasivan con dificultad. Éstos, en comparación con aceros poco aleados, en caso de la acción de concentraciones altas de iones cloruro presentan una tendencia elevada a una corrosión, limitada ciertamente de forma local, pero intensa, lo que hace el uso de los aceros pertenecientes al grupo de materiales de las chapas de acero muy aleadas complicado precisamente en la construcción de carrocerías. Además, los aceros que contienen manganeso tienen tendencia a la corrosión superficial, con lo que su espectro de utilidad también se ve limitado.

30 Por lo tanto, se busca la posibilidad de proveer también a los aceros que contienen manganeso de un recubrimiento metálico que proteja al acero del ataque de la corrosión.

35 Según el procedimiento descrito en el documento EP 1 143 029 B1 para la fabricación de componentes mediante temple en prensa en caliente debe proveerse para ello a una chapa de acero primeramente de un recubrimiento de cinc y después calentarlo antes del conformado en caliente de tal modo que en el calentamiento se disponga sobre el producto plano de acero mediante una transformación del recubrimiento sobre la plancha de acero un compuesto metálico. Éste debe proteger la chapa de acero contra la corrosión y decarburación y durante la conformación en caliente proporcionar una acción lubricante en el molde de la prensa.

40 En el intento de realizar en la práctica el modo de procedimiento propuesto de forma general en el documento EP 1 143 029 B1 surgen varios problemas. Se demuestra que es complicado aplicar el recubrimiento de cinc sobre el sustrato de acero de forma que después de la formación del compuesto intermetálico se garantice una adherencia suficiente del recubrimiento sobre el sustrato de acero, una capacidad de recubrimiento suficiente del recubrimiento para un barnizado aplicado posteriormente y una resistencia suficiente tanto del recubrimiento como también del sustrato de acero frente a la aparición de fisuras en la conformación en caliente.

45 Una propuesta para poder producir recubrimientos de cinc sobre bandas de acero, sobre los que puede aplicarse de forma particularmente buena un recubrimiento orgánico, se describe en el documento EP 1 630 244 A1. Por lo tanto, se aplica sobre la plancha de acero procesada una capa de Zn que contiene hasta el 20 % en peso de Fe, por ejemplo electrolíticamente o usando otro procedimiento de recubrimiento conocido. A continuación la plancha de acero recubierta de este modo se calienta de temperatura ambiente a 850 – 950 °C y se moldea en prensa en caliente a 700 - 950 °C. A este respecto se menciona la deposición electrolítica como particularmente adecuada para la producción de la capa de Zn. La capa de Zn también puede estar formada, según el procedimiento conocido, como una capa de aleación. Como posibles componentes de aleación de esta capa, en el documento EP 1 630 244 A1 se mencionan Mn, Ni, Cr, Co, Mg, Sn y Pb y también se mencionan Be, B, Si, P, S, Ti, V, W, Mo, Sb, Cd, Nb, Cu y Sr como componentes adicionales de aleación.

55 Para el procedimiento descrito en el documento EP 1 630 244 A1 es esencial que el recubrimiento de Zn de un espesor de 1 – 50 µm presente en el mismo comprenda una fase de solución sólida de hierro y cinc y una capa de óxido de cinc, cuyo espesor está limitado en promedio a un máximo de 2 µm. Para este fin, según el procedimiento

5 conocido, bien se eligen las condiciones de recocido en el calentamiento a la temperatura necesaria para el moldeo en prensa en caliente de modo que en todos los casos se obtenga una formación de óxido controlada, o bien la capa de óxido presente sobre el componente de acero obtenido mediante un procedimiento de desprendimiento de virutas o de partículas se puede quitar al menos parcialmente después de la conformación en caliente, de modo que se obtenga el espesor máximo de la capa de óxido según el documento EP 1 630 244 A1. También este modo de procedimiento conocido precisa, por lo tanto, de medidas costosas para garantizar, por una parte, el efecto de protección contra la corrosión del recubrimiento de Zn y, por otra parte, la capacidad de recubrimiento buena exigida y la adherencia del barniz en el barnizado que se realiza después de la conformación en caliente.

10 Por el documento DE 32 09 559 A1 se conoce otro procedimiento con el que se puede depositar electrolíticamente un recubrimiento de aleación de cinc y níquel sobre un acero en forma de banda. En el transcurso de este procedimiento se somete la banda que se desea recubrir antes de la deposición del recubrimiento de Zn-Ni a un pretratamiento intenso sin corriente, para producir sobre él una capa primaria delgada que contiene cinc y níquel. A continuación se aplica electrolíticamente el recubrimiento de cinc y níquel propiamente dicho. Con ello se realiza la deposición electrolítica del recubrimiento de aleación de forma constante con una composición predeterminada usándose ánodos separados que contienen en cada caso sólo un elemento de aleación. Éstos están conectados a circuitos de corriente separados para poder ajustar selectivamente la corriente en circulación y, con ello, el suministro del metal correspondiente al electrolito.

15 Los resultados de una investigación sistemática de las propiedades del recubrimiento de aleación de cinc sobre una plancha de acero que está constituida por un acero templable, se presentan en el documento WO 2005/021822 A1. El recubrimiento consta, a este respecto, esencialmente, de cinc y contiene adicionalmente uno o varios elementos con afinidad por oxígeno en una cantidad total del 0,1 - 15 % en peso con relación a la totalidad del recubrimiento. Como elementos con afinidad por oxígeno se pueden mencionar, a este respecto, concretamente, Mg, Al, Ti, Si, Ca, B y Mn. La plancha de acero recubierta de este modo se llevó a continuación con suministro de oxígeno atmosférico a una temperatura necesaria para el temple. En este tratamiento térmico se formó una capa superficial de óxido del elemento o de los elementos con afinidad por oxígeno.

20 Según uno de los experimentos descritos en el documento WO 2005/021822 A1 se produjo sobre una plancha de composición no indicada en detalle, por deposición electroquímica de cinc y níquel, un recubrimiento de Zn-Ni. La relación en peso del cinc con respecto al níquel en la capa de protección contra la corrosión era para un espesor de capa de 5 µm de 90/10. La plancha recubierta de este modo se sometió a recocido durante 270 s a 900 °C en presencia de oxígeno del aire. A este respecto se produce por difusión del acero con la capa de cinc una capa fina de difusión constituida por cinc, níquel y hierro. Simultáneamente se oxida una gran parte del cinc dando óxido de cinc.

25 Según la determinación documentada en el documento WO 2005/021822 A1, el recubrimiento de Zn-Ni producido de este modo representa una barrera de protección pura sin efecto de protección contra la corrosión catódico. Su superficie muestra un aspecto encendido verde con pequeños desconchamientos locales en los que la capa de óxido no está adherida al acero. Estas faltas se fundamentan, según el documento WO 2005/021822, en que el recubrimiento mismo no contenía ningún elemento con afinidad suficientemente por oxígeno.

30 Con estos antecedentes, la invención se basa en el objetivo de proporcionar un procedimiento que puede realizarse en la práctica de una forma sencilla que permita, con unos gastos comparativamente pequeños, fabricar un componente de acero que esté provisto de un recubrimiento metálico con una buena adherencia y que proteja contra la corrosión de una forma segura. Además, debería indicarse un componente de acero obtenido correspondientemente.

35 Con respecto al procedimiento, este objetivo se logró según una primera variante de la invención llevando a cabo en la fabricación de un componente de acero las etapas operativas indicadas en la reivindicación 1.

40 Una alternativa de la variante del procedimiento según la invención que logra el objetivo mencionado anteriormente del modo correspondiente se indica en la reivindicación 2.

La primera variante del procedimiento según la invención comprende el moldeo del componente de acero en un denominado procedimiento "directo", mientras que la segunda variante del procedimiento incluye el moldeo del componente de acero en un denominado procedimiento "indirecto".

45 En las reivindicaciones dependientes de las reivindicaciones 1 ó 2 se indican realizaciones ventajosas de las variantes del procedimiento según la invención y se explican más adelante.

50 Con respecto al componente de acero la solución según la invención para lograr el objetivo mencionado anteriormente consiste en que un componente de este tipo presente las características indicadas en la reivindicación 13. En las reivindicaciones dependientes de la reivindicación 13 se indican variantes ventajosas del componente de acero según la invención y se explican más adelante.

55 En un procedimiento según la invención para fabricar un componente de acero provisto de un recubrimiento metálico de protección contra la corrosión, se proporciona primeramente un producto plano de acero, es decir, una banda de

ES 2 384 135 T3

acero o una plancha de acero, producido a partir de un material de acero que contiene el 0,3 - 3 % en peso de manganeso, de gran resistencia y templable. Éste presenta un límite elástico de 150 - 1100 MPa y una resistencia a la tracción de 300 - 1200 MPa.

5 Típicamente, este material de acero puede ser un acero de Mn-B altamente resistente con una composición conocida por sí misma. Correspondientemente, el acero procesado según la invención puede contener además de hierro e impurezas inevitables (en % en peso) el 0,2 - 0,5 % de C, el 0,5 - 3,0 % de Mn, el 0,002-0,004 % de B y opcionalmente uno o varios elementos del grupo "Si, Cr, Al, Ti" con los contenidos siguientes: el 0,1-0,3 % de Si, el 0,1-0,5 % de Cr, el 0,02-0,05 % de Al, el 0,025-0,04 % de Ti.

10 El procedimiento según la invención es adecuado para la fabricación de componentes de acero tanto a partir de una banda o plancha de acero sólo laminada en caliente de un modo convencional como también a partir de una banda o plancha de acero laminada en frío de un modo convencional.

15 El producto obtenido y proporcionado correspondientemente se recubre con un recubrimiento de protección contra la corrosión, comprendiendo este recubrimiento según la invención un recubrimiento de aleación de cinc y níquel compuesto por una fase única de γ -ZnNi aplicado electrolíticamente sobre el sustrato de acero. Este recubrimiento de Zn-Ni puede formar ya solo el recubrimiento de corrosión o se añaden otras capas de protección aplicadas sobre el mismo.

20 Es determinante que la fase γ -ZnNi del recubrimiento de aleación de Zn-Ni dispuesto sobre el sustrato de acero ya se realice mediante recubrimiento electrolítico. Es decir, en vez de en el caso de los procedimientos de recubrimiento en los que primeramente se forma una capa de aleación como consecuencia del calentamiento a la temperatura necesaria para la conformación por calentamiento y el templado posteriores y de los procedimientos de difusión que se usan para ello, en el modo de procedimiento según la invención ya está presente una capa de aleación sobre el producto plano de acero antes del calentamiento, de una composición y estructura determinadas, que está compuesta por cinc y níquel. A este respecto, las proporciones de Zn y Ni y las condiciones de deposición durante la producción de la capa de aleación de Zn-Ni se eligen de modo que la capa de aleación de Zn-Ni esté formada como un recubrimiento de una fase compuesto por una fase de Ni₅Zn₂₁ con una estructura de celda cúbica. Debe tenerse en cuenta que esta capa de fase γ -ZnNi en caso de una deposición mediante un electrolito no se ajusta en la composición estequiométrica, sino en los contenidos de níquel que están presentes en el intervalo del 7 - 15 %, obteniéndose en el caso de contenidos de Ni de hasta el 13 % en peso, en particular del 9 - 11 % en peso, unas propiedades particularmente buenas del recubrimiento.

30 Entre las "condiciones de deposición" mencionadas anteriormente del recubrimiento electrolítico se incluyen, por ejemplo, el tipo de corriente al sustrato que se desea recubrir, la velocidad de corriente del electrolito, la relación Ni/Zn del electrolito, la orientación de la corriente electrolítica con respecto al sustrato de acero que se desea recubrir en cada caso, la densidad de corriente, la temperatura y valor del pH del electrolito. Según la invención, estos parámetros influyentes se adaptan unos con otros de modo que el recubrimiento de Zn-Ni de una fase se ajuste con el contenido de Ni prefijado según la invención. Para ello se pueden variar los parámetros mencionados en función de la técnica de la instalación a disposición correspondiente en cada caso como sigue:

35 - El tipo de corriente en el sustrato que se desea recubrir: Laminar o turbulenta; tanto en corriente laminar como también en el caso de corriente turbulenta del electrolito en el producto plano de acero que se desea recubrir se obtienen buenos resultados de recubrimiento. En el caso de muchas instalaciones de recubrimiento que se proporcionan en la práctica es preferente, no obstante, debido a un intercambio intenso entre electrolito y sustrato de acero en la práctica, sin embargo, una corriente turbulenta,

- Velocidad de la corriente del electrolito: 0,1 - 6 m/s;

- Relación Ni/Zn del electrolito: 0,4 - 4;

45 - Orientación de la corriente electrolítica con respecto al sustrato de acero correspondiente que se desea recubrir: el recubrimiento del sustrato de acero puede realizarse tanto en celdas orientadas verticalmente como también horizontalmente;

- Densidad de corriente: 10 - 140 A/dm²;

- Temperatura del electrolito: 30 - 70 °C;

- Valor del pH del electrolito: 1 - 3,5.

50 Una ventaja particular del recubrimiento que se realiza electrolíticamente según la invención del producto plano de acero con una composición y estructura predeterminadas exactamente de la capa de aleación Zn-Ni consiste en que el recubrimiento producido a partir de la misma posee una superficie rugosa mate que presenta una capacidad de reflexión más reducida que los recubrimientos producidos típicamente como en el procedimiento de moldeo en prensa en caliente conocidos. En consecuencia, los productos recubiertos del modo según la invención presentan una capacidad de absorción de calor aumentada, de modo que un calentamiento posterior a la temperatura

55

correspondiente de pletina o de componente puede realizarse más rápidamente con un gasto de energía más reducido. Los tiempos de estancia en horno más cortos y los ahorros de energía que se posibilitan de este modo hacen del procedimiento según la invención particularmente económico.

5 A partir del producto plano de acero recubierto del modo según la invención se moldea una pletina de acero. Ésta puede obtenerse dividiendo la banda de acero o la plancha de acero correspondiente de un modo conocido por sí mismo. También es posible, no obstante, que el producto plano de acero ya posea en el recubrimiento la forma necesaria para la conformación posterior en el componente, que también corresponde a la pletina.

10 La pletina de acero provista de un recubrimiento de aleación de una fase única de Zn-Ni de este modo según la invención se calienta según la primera variante del procedimiento de la invención posteriormente a una temperatura de pletina no inferior a 800 °C y después a partir de la pletina calentada se moldea el componente de acero. Según la segunda variante del procedimiento, por el contrario, primeramente se premoldea al menos el componente de acero a partir de la pletina y sólo después se lleva a cabo el calentamiento a una temperatura de componente que asciende al menos a 800 °C.

15 Como consecuencia del calentamiento a la temperatura de pletina o de componente no tiene lugar ninguna transformación de fase en el recubrimiento de una sola fase de γ -ZnNi aplicado previamente. En vez de ello se inicia ya a temperaturas por debajo de 700 °C en la capa de ZnNi una sustitución de átomos en la que la fase intermetálica de γ -cinc-níquel (Ni₅Zn₂₁) se modifica dando una fase de Γ -cinc-hierro (Fe₃Zn₁₀).

20 Independientemente de la variante de procedimiento correspondiente, el recubrimiento producido según la invención está constituido correspondientemente tanto en el caso del producto plano de acero aún no moldeado como también en el componente de acero acabado siempre de fases intermetálicas cúbicas: En el estado de partida, en el caso del producto plano de acero recubierto según la invención de γ -ZnNi y después del calentamiento y la conformación térmica en el caso del componente de acero acabado de γ -ZnNi y Γ -ZnFe.

25 Según la primera variante del procedimiento según la invención, se moldea la pletina según la invención calentada a una temperatura de al menos 800 °C dando el componente de acero. Ésta puede realizarse, por ejemplo, fomentando el contacto directo de la pletina en el calentamiento con la herramienta de moldeo correspondiente usada. En el transporte al molde se produce inevitablemente un enfriamiento de la pletina, de modo que en caso de una conformación en caliente de este tipo posterior al calentamiento la temperatura de la pletina en su introducción en el molde habitualmente es inferior a la temperatura de la pletina en su salida del horno. En el molde se moldea la pletina de acero de un modo conocido por sí mismo dando el componente de acero.

30 Si la conformación se lleva a cabo a temperaturas suficientemente altas para la formación de estructuras de revenido o de temple, se puede enfriar el componente de acero obtenido partiendo de la temperatura correspondiente con una velocidad de enfriamiento que sea suficiente para la formación de estructuras de revenido o de temple en su sustrato de acero. Este proceso se puede llevar a cabo de un modo particularmente económico incluso en la herramienta de moldeo en caliente.

35 Correspondientemente, el procedimiento según la invención es adecuado debido a la insensibilidad del producto plano de acero recubierto del modo según la invención contra fisuras del sustrato de acero y la abrasión, en particular para la conformación en prensa en caliente de una etapa, en el que la conformación en caliente y el enfriamiento del componente de acero se llevan a cabo usando el calor del calentamiento llevado a cabo anteriormente a la temperatura de pletina en una etapa en un molde.

40 En el caso de la segunda variante del procedimiento se forma primeramente la pletina y después se moldea el componente de acero a partir de esta pletina sin tratamiento térmico intercalado. El moldeo del componente de acero se realiza, a este respecto, típicamente en un proceso de moldeo en frío en el que se llevan a cabo una o varias operaciones de conformado en frío. A este respecto, el grado del conformado en frío puede ser tan alto que el componente de acero obtenido esté moldeado en su estado acabado esencialmente de forma completa. No obstante, también es posible llevar a cabo el primer conformado como premoldeo y moldear hasta su estado acabado el componente de acero después del calentamiento en un molde. Este moldeo hasta un estado acabado puede combinarse con el proceso de templado llevando a cabo el templado como templado en molde en un molde adecuado. A este respecto, el componente de acero se dispone en un molde que proporcione su forma final acabada y se enfría de modo suficientemente rápido como para formar las estructuras de temple o revenido deseadas. El templado posibilita de este modo un buen mantenimiento de la forma del componente de acero. La modificación de la forma durante el templado en molde es, a este respecto, habitualmente reducida.

55 Independientemente de cual de los dos variantes del procedimiento según la invención se use, no debe llevarse a cabo ni la conformación ni el enfriamiento necesario para la formación de estructuras de temple o revenido en particular de un modo divergente del estado de la técnica. Más bien, pueden usarse procedimientos conocidos y dispositivos existentes para estos fines. Debido a que en el modo según la invención ya se produce un recubrimiento de aleación sobre la pletina que se desea conformar, no existe en caso de una conformación en caliente o un moldeo a temperaturas elevadas ningún riesgo de que se produzca un reblandecimiento del recubrimiento y correspondientemente una adherencia del material de recubrimiento en las superficies del molde con las que está en

contacto.

El contenido de Mn del sustrato de acero procesado según la invención del 0,3 - 3 % en peso, particularmente del 0,5 - 3 % en peso, tiene una importancia particular en combinación con el recubrimiento de aleación de γ -ZnNi de una fase orientado a distancia producido según la invención sobre el producto plano de acero. Por lo tanto, el Mn presente en el sustrato de acero proporciona en el caso del componente de acero producido según la invención esencialmente una buena adherencia del recubrimiento de aleación de cinc y níquel.

Antes del calentamiento a la temperatura de pletina o de componente, la capa de protección contra la corrosión aplicada según la invención contiene en cada caso menos del 0,1 % en peso de manganeso. En el calentamiento posterior a la temperatura de pletina o de componente se produce una difusión del manganeso presente en el sustrato de acero en dirección a la superficie libre del recubrimiento de protección contra la corrosión aplicado según la invención.

Los átomos de Mn que se difunden en la capa de aleación de Zn-Ni en el calentamiento provocan un anclaje intenso del recubrimiento al sustrato de acero.

Por otra parte, el Mn alcanza en una parte esencial la superficie del recubrimiento de protección contra la corrosión producido según la invención y se almacena allí en forma metálica u oxidada. El espesor de la capa que contiene Mn presente sobre el recubrimiento producido de este modo según la invención, que en adelante por motivos de sencillez se denomina sólo "capa de óxido de Mn", es típicamente de 0,1 - 5 μm . Los efectos positivos de la capa de óxido de Mn se aseguran particularmente, a este respecto, cuando su espesor es al menos de 2 μm , en particular al menos de 0,5 μm . El contenido de Mn del recubrimiento de protección contra la corrosión es en la cercanía de esta superficie, en la capa que contiene Mn limitante con la superficie, del 1 - 18 % en peso, en particular del 4 - 7 % en peso.

Además del anclaje descrito anteriormente al sustrato de acero, la capa de óxido de Mn destacada presente sobre el recubrimiento producido del modo según la invención asegura una adherencia particularmente buena de los recubrimientos orgánicos aplicados sobre el recubrimiento de protección contra la corrosión. El modo de procedimiento según la invención es adecuado, por lo tanto, particularmente, para la fabricación de piezas para carrocerías de vehículos que se proveen después de su conformación de un barnizado.

Al contrario que en el estado de la técnica explicado al comienzo, una eliminación de la capa de óxido característica obtenida según la invención no es estrictamente necesaria según la invención. Más bien, una realización práctica de las variantes de procedimiento según la invención prevé que la capa de óxido obtenida con el procedimiento según la invención permanezca de forma selectiva sobre el recubrimiento de protección contra la corrosión, debido a que esta capa de óxido no sólo garantiza una capacidad de recubrimiento particularmente buena, sin que debido a su conductividad comparativamente alta también, además, una buena soldabilidad total del componente de acero producido y obtenido.

En el uso de aceros con un contenido en Mn inferior al 0,3 % en peso se produce un recubrimiento con una apariencia amarillenta, lo que significa que sobre el recubrimiento está presente una capa de óxido compuesta principalmente por ZnO. El recubrimiento obtenido de este modo muestra después de la conformación en caliente, de forma similar a los experimentos de los que se informa en el documento WO 2005/012822 fallos locales y puntos con cascarilla. Un recubrimiento producido según la invención con un acero que contiene al menos el 0,3 % en peso de Mn posee, por el contrario, una superficie marróncea que está exenta de sitios descascarillados y desconchamientos locales.

El recubrimiento de Zn-Ni depositado sobre el producto plano de acero según la invención se aplica en la práctica con un espesor de 0,5 - 20 μm . Un efecto protector particularmente bueno del recubrimiento de Zn-Ni producido según la invención se obtiene, a este respecto, cuando se depositan más de 2 μm de espesor sobre el producto plano de acero. Los espesores típicos de un recubrimiento producido según la invención se encuentran en el intervalo de 2 - 20 μm , en particular de 5 - 10 μm .

Otra protección óptima del componente de acero producido según la invención contra la corrosión puede lograrse cuando el recubrimiento de protección contra la corrosión comprende adicionalmente al recubrimiento de aleación de Zn-Ni aplicado sobre el producto plano de acero una capa de Zn que también se aplica antes de la etapa de calentamiento sobre la capa de Zn-Ni. Entonces, sobre el producto plano de acero preparado para el procesamiento posterior para dar el componente según la invención, antes del calentamiento a la temperatura de pletina o de componente correspondiente, está presente un recubrimiento de protección contra la corrosión de al menos dos capas, cuya primera capa está formada por la capa de aleación de Zn-Ni constituida del modo según la invención y cuya segunda capa está formada por una capa de Zn compuesta sólo por Zn dispuesta sobre la primera.

La capa de Zn aplicada adicionalmente de un espesor típico de 2,5 - 12,5 μm se encuentra en el componente de acero acabado según la invención como capa rica en Zn, en la que pueden estar aleados Mn y Fe del sustrato de acero y Ni procedente de la capa de ZnNi. A este respecto, el Zn reacciona parcialmente dando óxido de Zn y forma con el Mn procedente del material de base la capa que contiene Mn dispuesta sobre la capa de protección contra la

corrosión producida según la invención. La aplicación de una capa de Zn adicional del recubrimiento de protección contra la corrosión antes del calentamiento para la conformación en caliente provoca, por lo tanto, una mejora adicional de la protección contra la corrosión catódica.

5 A este respecto se ha comprobado que en el estado acabado conformado en caliente y templado también en el caso de existencia de la capa de Zn adicional sobre la superficie del recubrimiento de protección contra la corrosión está presente la capa de óxido de Mn descrita en detalle anteriormente. Ésta asegura de igual modo que para un recubrimiento de protección contra la corrosión combinado de una capa de ZnNi y de una capa de Zn, la buena soldabilidad y la buena idoneidad de un componente de acero producido y obtenido según la invención para un barnizado.

10 La capa de Zn adicional del recubrimiento de protección contra la corrosión puede depositarse electrolíticamente también como la capa de Zn-Ni aplicada anteriormente. Para ello puede depositarse, por ejemplo en un dispositivo de varias etapas que opera en continuo para el recubrimiento electrolítico en las primeras etapas del recubrimiento de aleación de Zn-Ni sobre el sustrato de acero correspondiente y en las etapas que se realizan en el mismo, la capa de Zn sobre la capa de ZnNi.

15 Las explicaciones anteriores corresponden a un componente de acero según la invención fabricado mediante moldeo en prensa en caliente y presenta un sustrato de acero constituido por acero que contiene el 0,3 -3 % en peso de manganeso y un recubrimiento de protección contra la corrosión aplicado sobre el mismo, que comprende un recubrimiento de aleación de Zn-Ni depositado electrolíticamente que está compuesto por γ -ZnNi y η -ZnFe y en su superficie libre posee una capa que contiene Mn, en la que el Mn está presente en forma metálica u oxidica.

20 Adicionalmente, el recubrimiento de protección contra la corrosión comprende en el modo ya descrito anteriormente una capa de Zn dispuesta sobre la capa de Zn-Ni, estando presente también en este caso la capa que contiene Mn sobre el recubrimiento de protección contra la corrosión.

25 Para garantizar un resultado óptimo del recubrimiento electrolítico, el producto plano de acero puede someterse antes del recubrimiento electrolítico de un modo conocido por sí mismo a un pretratamiento, en el que la superficie del sustrato de acero se trata de modo que posea un estado superficial preparado óptimamente para el recubrimiento que se realiza a continuación con la capa de corrosión. Para ello pueden llevarse a cabo una o varias de las etapas de pretratamiento enumeradas a continuación:

30 - Desengrasado alcalino del producto plano de acero en un baño de desengrasado. Típicamente, el baño de desengrasado contiene 5 - 150 g/l, en particular 10 - 20 g/l, de un purificador tensioactivo. La temperatura del baño desengrasante es, a este respecto, de 20 - 85 °C, obteniéndose una actividad particularmente buena a una temperatura de baño de 65 - 75 °C. Esto tiene validez particularmente cuando el desengrasado se realiza electrolíticamente, lográndose en este caso resultados de limpieza particularmente buenos, cuando al menos se lleva a cabo un ciclo de polaridad de la muestra anódico y catódico. A este respecto se ha comprobado que es ventajoso cuando en la limpieza alcalina no sólo se desengrasa por inmersión electrolíticamente, sino cuando antes de la limpieza electrolítica se realiza ya una purificación por pulverización/por cepillo con el medio alcalino.

35 - Aclarado del producto plano de acero, llevándose a cabo este aclarado mediante agua clara o agua totalmente desmineralizada.

40 - Decapado del producto plano de acero. En el decapado los productos planos se llevan a través de un baño ácido que limpia la capa de óxido de los mismos sin atacar la superficie misma del producto plano de acero. Mediante la etapa del decapado realizada de forma dirigida se controla la aplicación de óxido de tal modo que se obtenga una superficie preparada adecuadamente para el galvanizado electrolítico de la banda. Después del decapado puede ser apropiado un nuevo aclarado del producto plano de acero para eliminar los restos del ácido usado en el decapado del producto plano de acero.

45 - Siempre que se lleve a cabo un aclarado del producto plano de acero, puede mientras tanto cepillarse mecánicamente el producto plano de acero, para eliminar las partículas fijadas a su superficie.

- Los líquidos presentes todavía en el producto plano de acero pretratado se eliminan antes de la entrada en el baño electrolítico, habitualmente por medio de rodillos extractores.

Como ejemplos prácticos para pretratamientos que proporcionan un resultado particularmente bueno del recubrimiento electrolítico se pueden mencionar las variantes siguientes:

50 Ejemplo 1:

55 Una banda laminada en frío recocida en campana se desengrasa alcalinamente por pulverización y se desengrasa adicionalmente electrolíticamente. El baño de desengrasado contiene una concentración de 15 g/l de un purificador obtenido comercialmente con la denominación "Ridoline C72", que presenta más del 25 % de hidróxido de sodio, el 1 - 5 % de un éter de alcohol graso y el 5 - 10 % de un alcohol C12-18 etoxilado, propoxilado y metilado. La temperatura del baño es de 65 °C. El tiempo de duración del desengrasado por pulverización es de 5 s. A

continuaación se incluye una purificación con cepillo. En otro proceso la banda se desengrasa electrolíticamente con un tiempo de permanencia de 3 s con polaridad anódica y catódica y una densidad de corriente de 15 A/dm². A esto le sigue un aclarado de varias etapas con agua totalmente desmineralizada a temperatura ambiente con uso de cepillos. El tiempo de permanencia en el lavado es de 3 s. A continuaación se lleva a cabo un decapado con ácido clorhídrico (20 g/l; temperatura de 35 - 38 °C) con un tiempo de permanencia de 11 s. Después de un aclarado que dura 8 s con agua totalmente desmineralizada la plancha se transfiere después de la actuación de un dispositivo de rebaba a la celda electrolítica. En la misma se realiza el recubrimiento según la invención de la banda o la plancha de acero tal como se explica en detalle más adelante por medio de los ejemplos de realización. El producto plano de acero producido a partir de la línea de recubrimiento electrolítico puede limpiarse con agua y agua totalmente desmineralizada a temperatura ambiente en varias etapas. El tiempo de permanencia total en el lavado es de 17 s. Para finalizar, el producto plano de acero realiza aún un recorrido de secado.

Ejemplo 2:

Una banda laminada en caliente (decapada) de calidad 22MnB5 (1.5528) se desengrasa alcalinamente por pulverización y se desengrasa electrolíticamente. Adicionalmente, la banda se somete en el desengrasado por pulverización alcalino a una limpieza con cepillo. El baño de desengrasado contiene en una concentración de 20 g/l un purificador obtenido comercialmente con la denominación "Ridoline 1893", que contiene el 5 - 10 % de hidróxido de sodio y el 10 - 20 % de hidróxido de potasio. La temperatura del baño es de 75 °C. El tiempo de permanencia en el desengrasado por pulverización es de 2 s. En otro proceso la banda se desengrasa electrolíticamente con un tiempo de permanencia de 4 s con polaridad anódica y catódica para una densidad de corriente de 15 A/dm². A esto le sigue un aclarado de varias etapas con agua totalmente desmineralizada a temperatura ambiente con uso de cepillos preconectado. El tiempo de permanencia es de 3 s. A continuaación se lleva a cabo un decapado con ácido clorhídrico (90 g/l; temperatura máxima de 40 °C) con un tiempo de permanencia de 7 s. Después de un aclarado en cascada de cinco etapas con agua totalmente desmineralizada la plancha después de la actuación de un dispositivo de rebaba se transfiere a la celda electrolítica y allí, tal como se describe más adelante mediante los ejemplos de realización, se provee del modo según la invención de un recubrimiento de protección contra la corrosión. Después de la extracción de la instalación para el recubrimiento electrolítico se limpia ahora el producto plano de acero recubierto según la invención en tres etapas con agua totalmente desmineralizada a 50 °C. Para finalizar la muestra se lleva a través de un recorrido de secado con secador de aire, siendo la temperatura del aire de más de 100 °C.

Ejemplo 3:

Una banda laminada en frío de calidad 22MnB5 (1.5528) se desengrasa alcalinamente por pulverización y se desengrasa electrolíticamente. El baño de desengrasado incluye en una concentración de 20 g/l un purificador que contiene el 1 - 5 % de alcohol graso C12-18-polietilenglicol-butiléter y el 0,5 - 2 % de hidróxido de potasio. La temperatura del baño es de 75 °C. El tiempo de permanencia en el desengrasado por pulverización horizontal es de 12 s. A continuaación se realiza una purificación con cepillo doble. En otro proceso la banda se desengrasa electrolíticamente con un tiempo de permanencia de 9 s con polaridad anódica y catódica y una densidad de corriente de 10 A/dm². A esto le sigue un aclarado de varias etapas con agua totalmente desmineralizada a temperatura ambiente con uso de cepillos. El tiempo de permanencia es de 3 s. A continuaación se lleva a cabo un decapado con ácido clorhídrico (100 g/l; temperatura ambiente) con un tiempo de permanencia de 27 s. Después de una limpieza combinada de pulverización de agua del grifo y cepillo la plancha se transfiere después de la actuación de un dispositivo de rebaba a la celda electrolítica. En la misma se realiza la deposición electrolítica según la invención del recubrimiento de protección contra la corrosión tal como se explica mediante los ejemplos de realización. En un proceso posterior al recubrimiento electrolítico se aclara el producto plano de acero recubierto del modo según la invención en dos etapas con agua y agua totalmente desmineralizada a 40 °C. El tiempo de permanencia total es de 18 s. Para finalizar, la muestra se lleva a través de un recorrido de secado con soplado de aire con una temperatura del aire de 75 °C.

Los resultados óptimos de trabajo se obtienen cuando la temperatura de pletina o de componente es de un modo conocido por sí mismo de cómo máximo 920 °C, particularmente de 830 - 905 °C. Esto tiene validez particularmente cuando el moldeo del componente de acero se lleva a cabo como conformación en caliente junto con el calentamiento a la temperatura de pletina o de componente de modo que la pletina calentada ("procedimiento directo") o el componente calentado ("procedimiento indirecto") con aceptación de una pérdida de temperatura determinada se dispone en el molde que se usa posteriormente en cada caso. La conformación en caliente posterior correspondiente se puede llevar a cabo de un modo particularmente exento de fallos cuando la temperatura de la pletina o del componente es de 850 - 880 °C.

El calentamiento a la temperatura de pletina o de componente puede realizarse de un modo conocido por sí mismo en un recorrido en un horno de recorrido. Los tiempos de recocido típicos se encuentran a este respecto en el intervalo de 3 - 15 min. Alternativamente también es posible, no obstante, llevar a cabo el calentamiento mediante un dispositivo de calentamiento que opera inductiva o conductivamente. Esto permite un calentamiento particularmente rápido y exacto a la temperatura predeterminada en cada caso.

A continuaación la invención se explica con más detalle con los ejemplos de realización. Muestran:

Fig. 1: el resultado de una medición GDOS de un recubrimiento según la invención después de la conformación en caliente para los elementos O, Mn, Zn, Ni y Fe;

Fig. 2: los resultados de medición representados en la figura 1 aislados para el elemento Mn.

5 Se proporcionaron muestras de material de banda laminadas en frío y recocidas de forma que se recristalizaran, así como sometidas a un laminado de acabado A – Z, en adelante por motivos de sencillez se denominan sólo como "muestras A - V2", que se proveen en una línea de galvanización electrolítica con paso continuo de una capa de aleación de cinc y níquel. Adicionalmente se tiene para comparación una muestra "Z" recubierta por inmersión en material fundido.

10 Para las muestras compuestas de acero templable A - Z se indican los contenidos de Mn esenciales en la columna "contenido de Mn" de la tabla 2. Por lo tanto, las muestras A - Q y Z contenían en cada caso un contenido de Mn superior al 0,3 % en peso, mientras que los contenidos de Mn de las muestras V1, V2 se encontraban por debajo del valor límite del 0,3 % en peso.

Cada una de las muestras con forma de banda A - V2 se han sometido primeramente a un tratamiento de purificación, que contaba con las etapas de trabajo sucesivas siguientes:

15 Primeramente la muestra correspondiente A - V2 se sometió en un baño de purificación alcalino caliente a 60 °C durante un tiempo de permanencia de 6 s a una purificación por pulverización con uso de cepillos.

A continuación, durante 3 s, se realizó un desengrasado electrolítico a una densidad de corriente de 15 A/dm².

Después se incluyó un aclarado doble con agua clara con uso de cepillos. La duración de este tratamiento fue en cada caso de 3 s.

20 A continuación se llevó a cabo durante 8 s un decapado con ácido clorhídrico a una concentración de 150 g/l a temperatura ambiente.

A continuación se realizó un aclarado con agua en cascada de tres etapas.

25 Las muestras pretratadas de este modo A - V2 se someten a un recubrimiento electrolítico en una celda electrolítica. En la tabla 1 se indican para cada una de las muestras A - V2 los correspondientes parámetros de operación ajustados "Zn" = contenido de Zn del electrolito en g/l, "Ni" = contenido de níquel del electrolito en g/l, "Na₂SO₄" = contenido de Na₂SO₄ del electrolito en g/l, "pH" = valor del pH del electrolito, "T" = temperatura del electrolito en °C, "diseño de la celda" = orientación de la corriente de la banda a través del electrolito, "velocidad de corriente" = velocidad de corriente del electrolito en m/s y "densidad de corriente" = densidad de corriente en A/dm².

Para comparación se ha galvanizado la muestra Z convencionalmente por inmersión en caliente.

30 En la tabla 2 se indican junto con los contenidos de las muestras A - V2 correspondientes las propiedades de los recubrimientos de Zn-Ni que se han depositado electrolíticamente en estas condiciones. Se muestra que las variantes A - H y N - P han obtenido un recubrimiento en una fase según la invención de γ-ZnNi, mientras que por el contrario, para las variantes I – K están presentes η-Zn, es decir cinc elemental, y γ-ZnNi conjuntamente.

35 Para las variantes L y M se ha aplicado antes de la aplicación de la capa de ZnNi una capa fina de níquel puro sobre el sustrato de acero (el denominado "níquel-flash"). A este respecto se trata de una deposición de níquel que se encuentra por debajo del recubrimiento de una fase de γ-ZnNi. Debido a que el diseño de varias capas de este tipo no tiene ningún efecto positivo sobre las propiedades que se desea lograr, estas variantes se han denominado igualmente como no según la invención, como las muestras obtenidas según las variantes I - K.

40 El contenido de Ni de la muestra Q era muy elevado de modo que también está se consideró como no según la invención.

Las muestras V1 y V2 se han producido con un acero con un contenido en Mn demasiado reducido. Por lo tanto, estas muestras también se designaron como no según la invención, aunque presentan un recubrimiento de γ-ZnNi según la invención.

45 A partir de muestras recubiertas electrolíticamente consideradas como según la invención con respecto al diseño monofásico de su recubrimiento de aleación ZnNi A - H y N - P se han obtenido por división las pletinas 1 a 23.

Adicionalmente, a partir de las muestras L y M que presentan un recubrimiento de Zn-Ni de dos capas de con níquel flash se han obtenido las pletinas 31 - 35, de la muestra Q considerada también como no según la invención debido al contenido de níquel demasiado alto una pletina 36, de las muestras obtenidas para comparación V1 y V2 las pletinas 37 - 40 y de la muestra comparativa Z una pletina 41.

50 Las pletinas 1 a 41 se calientan a continuación a la temperatura de pletina indicada en la tabla 3 "temp. del horno" durante un tiempo de recocido "tiempo de recocido" y se conforma en prensa en caliente en una etapa en un molde

de templado en prensa en caliente convencional dando en cada caso un componente de acero y se enfriaron tan rápidamente que se obtuvo en el sustrato de acero estructura de temple.

5 Para cada uno de los componentes obtenidos a partir de las pletinas 1 a 41 se ha valorado y analizado el comportamiento de conformado en caliente resistente en el transcurso del conformado en prensa en caliente, si se ha producido en el conformado de compresión en caliente formación de fisuras en el sustrato de acero correspondiente. Los resultados de esta valoración y análisis se compilan también en la tabla 3.

10 Los componentes de acero moldeados a partir de las pletinas 1 a 36 y 41 se sometieron a un ensayo de pulverización de sal según la norma DIN EN ISO 9227. A este respecto, siempre que se haya establecido una corrosión del metal base después de 72 h o 144 h, se indica en las columnas "corrosión del metal base después de 72 h" y "corrosión del metal base después de 144 h" de la tabla 3.

Se demuestra que los componentes de acero que a partir de las pletinas 9 a 23 presentan los contenidos de Ni del 9 - 13 % en peso en su recubrimiento de aleación de Zn-Ni, además de un comportamiento de conformación óptimo poseen una resistencia a la corrosión ventajosa.

15 En el caso del componente de acero que se ha moldeado a partir de la pletina 41 recubierta convencionalmente obtenida a partir de la muestra Z, se muestra concretamente un comportamiento de conformación en caliente bueno. No obstante, no cumple las exigencias establecidas para evitar la formación de fisuras en su sustrato metálico.

20 En el caso de los componentes de acero que se han producido a partir de las pletinas 37 – 40 obtenidas de las muestras comparativas V1 y V2, muestran faltas y una resistencia a la corrosión insuficiente del recubrimiento. Debido a que esto representa un criterio de exclusión, estos componentes de acero no se sometieron a ningún examen más.

En el caso del procedimiento de medición GDOS ("GDOS" = espectroscopia de emisión óptica por descarga luminiscente) se trata de un procedimiento estándar para determinar rápidamente un perfil de concentraciones de los recubrimientos. Se describe, por ejemplo, en VDI-Lexikon Werkstofftechnik, de Hubert Gräfen, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf 1993.

25 En la figura 1 se representa el resultado típico de la medición GDOS del recubrimiento de protección contra la corrosión de un componente de acero producido y obtenido del modo según la invención. A este respecto, los contenidos de Mn (línea discontinua de trazos cortos), O (línea de puntos), Zn (línea discontinua de trazos largos), Fe (línea con puntos y rayas) y Ni (línea continua) se aplican mediante la densidad de capa del recubrimiento. Se muestra que en la superficie del recubrimiento está presente una concentración alta de Mn que se difunde del sustrato de acero a través del recubrimiento en su superficie y allí se oxida con el oxígeno ambiental. En la capa de aleación de Zn-Ni del recubrimiento el contenido de Mn es, por el contrario, claramente más reducido y aumenta sólo de nuevo en el sustrato de acero. Esto se aprecia claramente por medio de la figura 2. El contenido del recubrimiento es, por el contrario, a través de la totalidad de su espesor esencialmente constante.

30

35 En otro experimento se ha recubierto primeramente una banda laminada en frío recristalizada como en las muestras según la invención explicadas anteriormente electrolíticamente con un recubrimiento de aleación de Zn-Ni constituido por una sola fase de γ -ZnNi. El espesor de la capa del recubrimiento de aleación de γ -ZnNi es de 7 μm en caso de un contenido de Ni del 10 %. A continuación se aplicó sobre este recubrimiento de aleación de Zn-Ni también electrolíticamente una capa de Zn constituida por cinc puro de 5 μm de espesor.

40 A partir de la banda laminada en frío provista de un recubrimiento de protección contra la corrosión de dos capas obtenida de este modo se produjeron pletinas que se calentaron en un periodo de 5 minutos a una temperatura de pletina de 880 °C. Después de la conformación por calentamiento y templado se tiene sobre el componente de acero obtenido una capa de protección contra la corrosión. En su superficie había presencia también de una capa de óxido de Mn destacada, debajo de la que existía una capa de Zn puro, debajo de la que a su vez se tenía una capa de ZnNi dispuesta sobre el sustrato de acero.

45

ES 2 384 135 T3

Tabla 1

Muestra	Zn [g/l]	Ni [g/l]	Na ₂ SO ₄ [g/l]	Valor del pH	Temp. [°C]	Diseño de la celda	Velocidad de la corriente [m/s]	Densidad de corriente [A/dm ²]
A	42	126	28	1,6	65	horizontal	0,3	10
B	42	126	28	1,6	65	horizontal	0,3	10
C	42	126	28	1,6	65	horizontal	0,3	10
D	75	70	23	1,4	60	vertical	4	40
F	75	79	23	1,4	60	vertical	4	40
F	75	75	23	1,4	60	vertical	4	40
G	75	85	23	1,4	60	vertical	4	40
H	75	90	25	1,4	63	vertical	4	40
I	75	79	23	1,4	60	horizontal	3,5	40
J	105	75	23	1,4	60	horizontal	4,4	40
C	75	79	23	1,4	60	horizontal	3,5	40
L	42	126	28	1,6	65	vertical	3,5	40
M	42	126	28	1,6	65	vertical	3,5	40
N	62	75	27	1,6	65	horizontal	0,5	20
O	62	75	27	1,6	65	horizontal	0,5	20
P	62	75	27	1,6	65	horizontal	0,5	20
Q	36	144	25	1,5	69	horizontal	0,3	10
V1	75	70	23	1,4	60	vertical	4	40
V2	75	79	23	1,4	60	vertical	4	40
Z	Recubrimiento por inmersión en material fundido — galvanizado por inmersión en caliente convencional							

ES 2 384 135 T3

Tabla 2

Muestra	Contenido de Mn en el material base [% en masa]	Recubrimiento				¿Según la invención?
		Espesor de la capa de Ni flash [μm]	Espesor del recubrimiento de Zn-Ni [μm]	Contenido de Ni del recubrimiento de Zn-Ni [% en masa]	Diseño cristalográfico del recubrimiento de ZnNi	
A	1,3	-	6	14	γ	sí
B	1,3	-	8		γ	sí
C	1,3	-	10		γ	sí
D	1	-	10	9	γ	sí
F	2	-	10	12	γ	sí
F	1	-	15	11	γ	sí
G	1,4	-	8	12	γ	sí
H	1,4	-	7	13	γ	sí
I	1,5	-	5	10	$\eta + \gamma$	no
J	1,5	-	8	9	$\eta + \gamma$	no
K	1,5	-	10	11	γ	no
L	1,5	1	8	14	γ	no
M	1,25	2	7		γ	no
N	1,25	-	6	13	γ	sí
O	1,25	-	8		γ	sí
P	2,2	-	9		γ	sí
Q	1,3	-	8	16	γ	no
V1	0,1	-	10	9	γ	no
V2	0,2	-	10	12	γ	no
Z	1,2				η	no

Tabla 3

Muestra	Pletina	Recubrimiento		Temp. del horno [°C]	Tiempo de recocido [min]	Comportamiento de la conformación en caliente	Formación de fisuras	Corrosión del metal base 72 h ²)	Corrosión del metal base 144 h ²)	Según la invención
		Espesor [µm]	Contenido de Ni [% en peso]							
A	1	6	14	880	5	bueno	no	no	sí	sí
B	2	8		880	4	bueno	no	no	sí	sí
B	3	8		880	5	bueno	no	no	sí	sí
C	4	10		880	6	bueno	no	no	sí	sí
C	5	10		880	4	bueno	no	no	sí	sí
C	6	10	9	880	5	bueno	no	no	sí	sí
C	7	10		860	7	bueno	no	no	sí	sí
C	8	10		860	5	bueno	no	no	sí	sí
D	9	10	12	880	5	bueno	no	no	no	sí
D	10	10		880	8	bueno	no	no	no	sí
F	11	10	10,5	880	5	bueno	no	no	no	sí
F	12	10		860	8	bueno	no	no	no	sí
F	13	15	10,5	880	5	bueno	no	no	no	sí
F	14	15		880	5	bueno	no	no	no	sí

(continuación)

Muestra	Pletina	Recubrimiento		Temp. del horno [°C]	Tiempo de recocido [min]	Comportamiento de la conformación en caliente	Formación de fisuras	Corrosión del metal base 72 h ²)	Corrosión del metal base 144 h ²)	Según la invención	
		Esesor [µm]	Contenido de Ni [% en peso]								
H	15	7	13	880	5	bueno	no	no	no	sí	
N	16	6		860	7	bueno	no	no	no	no	sí
N	17	6		880	6	bueno	no	no	no	no	sí
O	18	8		860	10	bueno	no	no	no	no	sí
O	19	8		880	8	bueno	no	no	no	no	sí
O	20	8		900	6	bueno	no	no	no	no	sí
P	21	9		860	12	bueno	no	no	no	no	sí
P	22	9		880	10	bueno	no	no	no	no	sí
P	23	9		900	8	bueno	no	no	no	no	sí
L	31	(1)8 ¹⁾		880	3	bueno	no	no	sí	sí	no
L	32	(1)8 ¹⁾	880	4	bueno	no	no	sí	sí	no	
L	33	(1)8 ¹⁾	880	5	bueno	no	no	sí	sí	no	
M	34	(2)7 ¹⁾	860	4	bueno	no	no	sí	sí	no	
M	35	(2)7 ¹⁾	860	5	bueno	no	no	sí	sí	no	
Q	36	8	880	7	bueno	no	no	sí	sí	no	
V1	37	10	860	8	malo	Ninguna otra valoración debido al mal comportamiento de conformación en caliente (desprendimientos locales)					no
V1	38	10	880	5	malo						no

(continuación)

Muestra	Pletina	Recubrimiento		Temp. del horno [°C]	Tiempo de recocido [min]	Comportamiento de la conformación en caliente	Formación de fisuras	Corrosión del metal base 72 h ²)	Corrosión del metal base 144 h ²)	Según la invención
		Esesor [µm]	Contenido de Ni [% en peso]							
V2	39	10	12	880	5	malo	Ninguna otra valoración debido al mal comportamiento de conformación en caliente (desprendimientos locales)	no	no	no
V2	40	10		860	8	malo				
Z	41	10	-	880	5	bueno	sí	no	no	no

1) Valor en () = esesor del Ni flash

2) Ensayo de pulverización de sal según la norma DIN ES ISO 9227

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para fabricar un componente de acero provisto de un recubrimiento metálico de protección contra la corrosión que comprende las etapas operativas siguientes:
- 5 a) Proporcionar un producto plano de acero producido a partir de un material de acero que contiene el 0,3 - 3 % en peso de manganeso, que presenta un límite elástico de 150 - 1100 MPa y una resistencia a la tracción de 300 - 1200 MPa;
- b) Recubrir el producto plano de acero con un recubrimiento de protección contra la corrosión que comprende un recubrimiento de aleación de Zn-Ni constituido por una fase única de γ -ZnNi depositada electrolíticamente sobre el producto plano de acero que contiene, además de cinc e impurezas inevitables, el 7 - 15 % en peso de níquel;
- 10 c) Calentar una pletina formada a partir del producto plano de acero a una temperatura de pletina de al menos de 800 °C;
- d) Moldear el componente de acero a partir de la pletina en un molde, y
- e) Endurecer el componente de acero enfriando de una temperatura en la que el componente de acero se encuentra en un estado adecuado para la formación de estructuras de temple o de revenido con una velocidad de enfriamiento que logre la formación de estructuras de temple o de revenido.
- 15 2. Procedimiento para fabricar un componente de acero provisto de un recubrimiento metálico de protección contra la corrosión que comprende las etapas operativas siguientes:
- a) Proporcionar un producto plano de acero producido a partir de un material de acero que contiene el 0,3 - 3 % en peso de manganeso, que presenta un límite elástico de 150 - 1100 MPa y una resistencia a la tracción de 300 - 1200 MPa;
- 20 b) Recubrir el producto plano de acero con un recubrimiento de protección contra la corrosión que comprende un recubrimiento de aleación de Zn-Ni constituido por una fase única de γ -ZnNi depositada electrolíticamente sobre el producto plano de acero que contiene, además de cinc e impurezas inevitables, el 7 - 15 % en peso de níquel;
- c) Moldear el componente de acero a partir de una pletina formada a partir del producto plano de acero en un molde
- 25 d) Calentar el componente de acero a una temperatura de componente de al menos 800 °C;
- e) Endurecer el componente de acero enfriando de una temperatura en la que el componente de acero se encuentra en un estado adecuado para la formación de estructuras de temple o de revenido con una velocidad de enfriamiento que logre la formación de estructuras de temple o de revenido.
- 30 3. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado porque** el moldeo del componente de acero (etapa operativa c)) se lleva a cabo como premoldeo y porque el componente de acero se moldea hasta un estado acabado después del calentamiento (etapa operativa d)).
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el recubrimiento de aleación de Zn-Ni sobre el componente de acero acabado está constituido por γ -ZnNi y Γ -ZnFe.
- 35 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** en el componente de acero acabado está presente sobre la capa de protección contra la corrosión una capa que contiene Mn, en la que el Mn está presente en forma metálica u oxidica.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado porque** la capa que contiene Mn tiene un espesor de 0,1 - 5 μ m.
- 40 7. Procedimiento según la reivindicación 5 ó 6, **caracterizado porque** el contenido en Mn de la capa que contiene Mn es del 0,1 - 18 % en peso.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** antes del moldeo del componente de acero el recubrimiento de protección contra la corrosión comprende una capa de Zn adicional que también se aplica sobre el recubrimiento de aleación de Zn-Ni antes del moldeo del componente de acero.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado porque** la capa de Zn tiene un espesor de 2,5 - 12,5 μ m.
- 45 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 ó 9, **caracterizado porque** el recubrimiento de protección contra la corrosión del componente de acero acabado comprende una capa rica en Zn dispuesta sobre el recubrimiento de aleación que contiene níquel.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el moldeo del componente

de acero se lleva a cabo como moldeo en caliente y el moldeo y enfriamiento del componente de acero se lleva a cabo en una etapa en un molde en caliente.

12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado porque** el moldeo del componente de acero y el endurecimiento se llevan a cabo de forma sucesiva uno con respecto al otro en dos etapas separadas.
- 5 13. Componente de acero con un sustrato de acero constituido por acero que contiene el 0,3 -3 % en peso de manganeso y un recubrimiento de protección contra la corrosión aplicado sobre el sustrato de acero que comprende un recubrimiento de aleación de Zn-Ni depositado electrolíticamente dispuesto sobre el sustrato de acero, que está compuesto por γ -ZnNi y Γ -ZnFe y que en su superficie libre presenta una capa que contiene Mn, en la que el Mn está presente en forma metálica u oxidada.
- 10 14. Componente de acero según la reivindicación 13, **caracterizado porque** el recubrimiento de aleación de Zn-Ni tiene un espesor superior a 2 μm .
- 15 15. Componente de acero según una de las reivindicaciones 13 ó 14, **caracterizado porque** el recubrimiento de aleación de Zn-Ni contiene el 1 - 15 % en peso de Ni.
- 15 16. Componente de acero según una de las reivindicaciones 13 a 15, **caracterizado porque** el contenido de Mn de la capa que contiene Mn es del 1 - 18 % en peso.
17. Componente de acero según una de las reivindicaciones 13 a 16, **caracterizado porque** el espesor de la capa que contiene Mn es de 0,1 - 5 μm .
- 20 18. Componente de acero según una de las reivindicaciones 13 a 17, **caracterizado porque** el recubrimiento de protección contra la corrosión comprende una capa rica en cinc dispuesta sobre el recubrimiento de aleación de Zn-Ni.
19. Componente de acero según una de las reivindicaciones 13 a 18, **caracterizado porque** sobre la capa que contiene Mn se ha aplicado un recubrimiento orgánico.

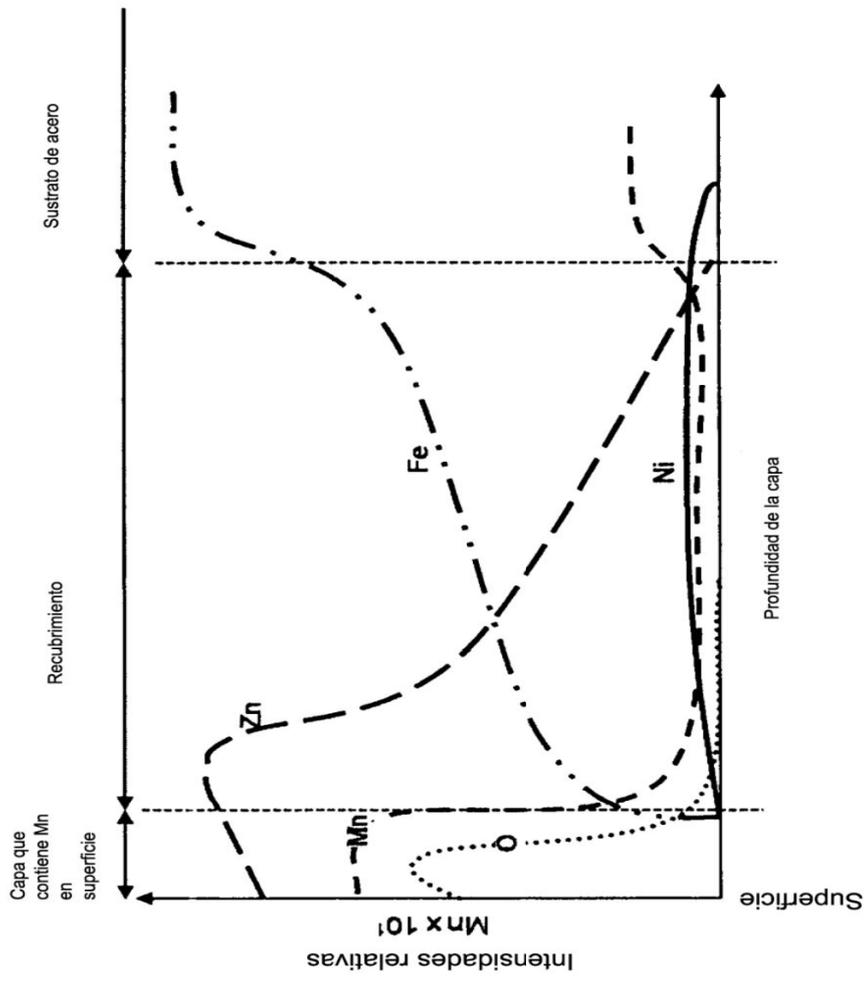


Fig. 1

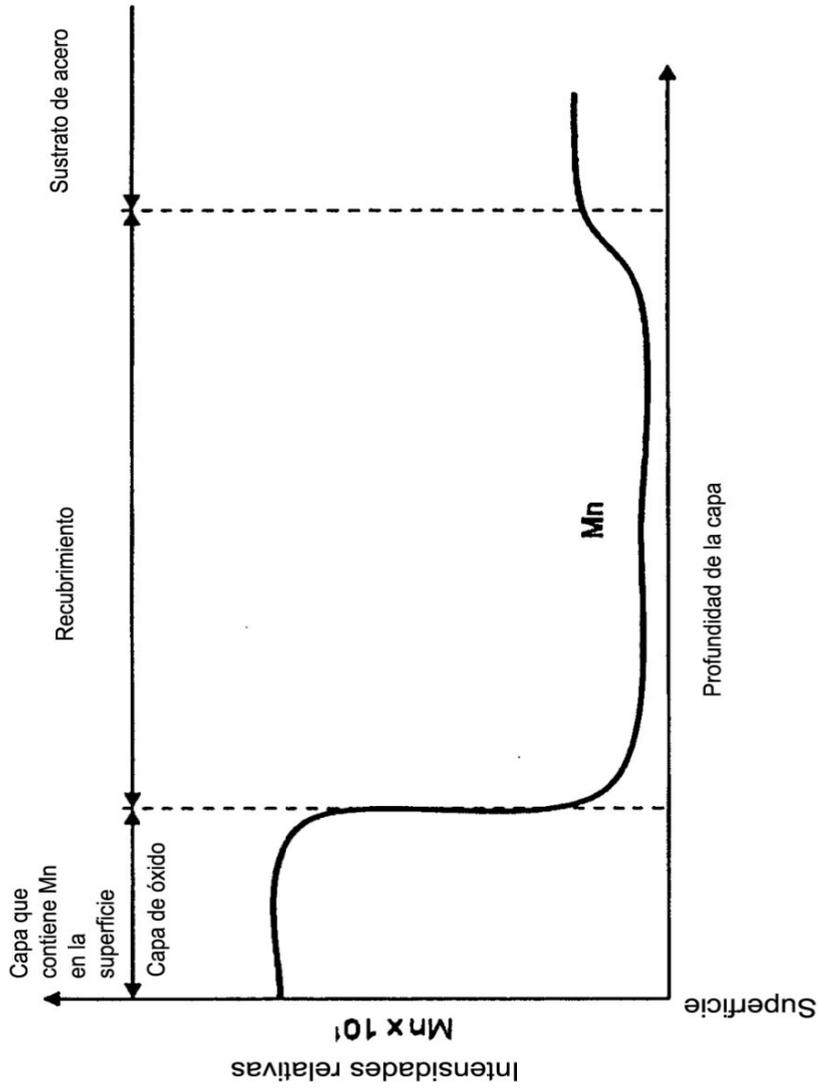


Fig. 2