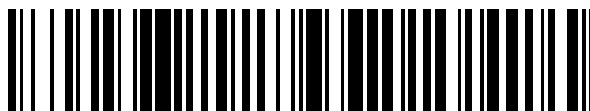


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 441 959**

51 Int. Cl.:

C23C 2/06 (2006.01)
C21D 9/46 (2006.01)
C22C 18/00 (2006.01)
C22C 18/04 (2006.01)
C22C 38/00 (2006.01)
C22C 38/06 (2006.01)
C23C 2/02 (2006.01)
C23C 2/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.07.2006 E 06782398 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.10.2013 EP 1980638**

54 Título: **Chapa de acero galvanizado por inmersión en caliente de alta resistencia que presenta excelente aptitud para el moldeo e idoneidad para el chapado, y chapa de acero galvanizado por inmersión en caliente aleado de alta resistencia, y métodos y aparatos para la producción de las mismas**

30 Prioridad:

30.01.2006 JP 2006021426
30.06.2006 JP 2006181747
11.07.2006 JP 2006190555

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.02.2014

73 Titular/es:

NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION (100.0%)
6-1, Marunouchi 2-chome, Chiyoda-ku
Tokyo 100-8071 , JP

72 Inventor/es:

HONDA, KAZUHIKO;
NISHIYAMA, TETSUO;
SUEMUNE, YOSHIHIRO;
ITOH, TAKEO;
TANAKA, KOKI y
IKEMATSU, YOICHI

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 441 959 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

Chapa de acero galvanizado por inmersión en caliente de alta resistencia que presenta excelente aptitud para el moldeo e idoneidad para el chapado, y chapa de acero galvanizado por inmersión en caliente aleado de alta resistencia, y métodos y aparatos para la producción de las mismas

- 5 La presente invención se refiere a una chapa de acero galvanizado por inmersión en caliente de alta resistencia y una chapa de acero galvarecocido de alta resistencia y métodos para la producción de las mismas, más particularmente se refiere a una chapa de acero metalizado que tienen un aspecto bueno carente de partes no metalizadas, excelente adhesión de metalizado, aptitud de conformación y resistencia a la corrosión y capaz de ser usadas para varias aplicaciones tales como chapas de acero para materiales de construcción o automóviles.
- 10 La chapa de acero más usada como chapa de acero metalizado con buena resistencia a la corrosión es una chapa de acero galvanizado por inmersión en caliente. Normalmente, esta chapa de acero galvanizado por inmersión en caliente se produce por medio de desengrasado de la chapa de acero, posterior precalentamiento de la misma en un horno no oxidante, recocido de reducción en un horno de reducción para limpiar la superficie y garantizar la calidad, inmersión en un baño de cinc caliente y control de la cantidad de deposición. Esto da lugar a características de
- 15 excelente aptitud de conformación, resistencia a la corrosión, adhesión de metalizado, etc., de manera que se usan ampliamente para automóviles, aplicaciones de materiales de construcción, etc.

En particular, en los últimos años, en el sector del automóvil, para garantizar tanto la función de protección de los pasajeros como, al mismo tiempo, reducir el peso con el fin de mejorar el ahorro de combustible, se requiere que las chapas de acero metalizado tengan una resistencia mayor.

- 20 Para aumentar la resistencia de la chapa de acero sin sacrificar la facilidad de trabajo, resulta eficaz añadir elementos tales como Si, Mn y P. Entre estos, Si se oxida de forma particularmente fácil incluso comparado con Fe, de manera que se sabe que si se somete a metalizado una chapa de acero que contiene Si en condiciones normales de galvanizado por inmersión en caliente, durante el proceso de recocido, el Si del acero se concentra en la superficie y provoca defectos de zonas no metalizadas y disminución de la adhesión de metalizado. Además, la
- 25 adición de estos elementos retrasa la formación de aleación, de manera que cuanto mayor es la temperatura, más prolongado es el tiempo necesario para la formación de aleación, en comparación con el acero suave. Esta formación de aleación a temperatura más elevada y de duración más prolongada provoca la transformación de la austenita que queda en la chapa de acero en perlita y rebaja la facilidad de trabajo, de manera que, como resultado de ello, se cancelan los efectos de los elementos añadidos.
- 30 Como tecnología para eliminar los defectos de zonas no metalizadas de la chapa de acero que contiene Si, el documento JP-A-55-122865 describe el método de oxidar el acero de manera que se forme una película de óxido de un espesor de 400 a 10.000 angstrom sobre la superficie, posteriormente recocer y someter a metalizado en una atmósfera que contiene hidrógeno. No obstante, en esta técnica, ajustar el tiempo de reducción de la película de óxido de hierro resulta difícil en la práctica. Si el tiempo de reducción es demasiado prolongado, se produce la
- 35 concentración de Si en superficie, mientras que si es demasiado corto, queda película de óxido de hierro sobre la superficie del acero, de manera que surge el problema de que no se eliminan por completo los defectos de metalizado y el problema de que si la película de óxido de hierro sobre la superficie se vuelve demasiado gruesa, los óxidos desprendidos se adhieran a los rodillos y den lugar a un aspecto con imperfecciones.

- 40 Para abordar estos problemas, los inventores propusieron en los documentos JP-A-2001-32335 y JP-A-2003-105516 un método de producción que evita la concentración superficial de Si por medio de oxidación de la superficie de la chapa de acero, reduciendo posteriormente la misma en un horno reductor de atmósfera controlada.

- Además, propusieron en el documento JP-A-2001-295018 una chapa de acero galvanizado por inmersión en caliente de elevada resistencia que contenía Si excelente en cuanto a resistencia a la corrosión, formada por una chapa de acero que tenía un contenido de Si de 0,2 a 2,0 % en masa formado sobre su superficie, con una capa de
- 45 metalizado de Zn-Al-Mg por inmersión en caliente formada por Al: de 2 a 19 % en masa, Mg: de 1 a 10 % en masa y siendo el equilibrio de Zn e impurezas inevitables, y en el documento JP-A-2004-323970, una chapa de acero galvanizado por inmersión en caliente de elevada resistencia, excelente en cuanto a aptitud de metalizado, formada por una chapa de acero que tenía un contenido de Si de 0,2 a 3,0 % en masa, que contenía dentro de su superficie partículas de óxido de uno o más óxidos de Si, óxidos de Mn u óxidos compuestos de Si y Mn.

- 50 Además, el documento JP-A-56-33463 y el documento JP-A-57-79160 describen métodos para eliminar los defectos de zonas no metalizadas por medio de pre-metalizado de una superficie de chapa de acero con Cr, Ni, Fe, etc. Además, el documento JP-A-2002-161315 describe un método para formar una capa interna de óxido directamente bajo la superficie de la chapa de acero en una línea continua de recocido, retirando los óxidos superficiales formados de manera simultánea por medio de decapado, y posteriormente metalizando la lámina sobre una línea de
- 55 galvanizado continuo por inmersión en caliente.

No obstante, la tecnología de producción descrita anteriormente y en algún sitio más no puede evitar completamente los defectos de zonas no metalizadas y la pobre adhesión. En el documento JP-A-55-122865, el ajuste del tiempo de reducción de la película de óxido de hierro resulta difícil en la práctica. Si el tiempo de reducción es demasiado

prolongado, se produce la concentración de Si en la superficie del acero, mientras que si es demasiado reducido, la película de óxido de hierro permanece sobre la superficie del acero, de manera que no se pueden eliminar completamente los defectos de zonas no metalizadas.

5 Por tanto, el documento JP-A-2001-323355 y el documento JP-A-2003-105516 controlan la atmósfera reductora y provocan un estado de oxidación interno de SiO_2 de manera que se eliminan los defectos de zonas no metalizadas formadas debido a la concentración de Si en superficie. Este método permite reducir considerablemente los defectos de zonas no metalizadas que surgen debido a la concentración superficial de Si, pero los defectos de zonas no metalizadas y la pobre adhesión no se pueden evitar por completo.

10 Esto es porque incluso si los métodos descritos en las patentes anteriores pueden evitar la concentración de Si en la superficie debido a la oxidación externa, no se puede evitar completamente la exposición de SiO_2 en la superficie de la chapa de acero. Por tanto, para evitar los defectos de zonas no metalizadas o la pobre adhesión, se hace necesario un estricto control de SiO_2 .

15 Además, el documento JP-A-323970 controla la atmósfera reductora para introducir al menos un tipo de partícula de óxido seleccionada entre óxidos de Si, óxidos de Mn, y óxidos compuestos de Si y Mn en el interior de la superficie de la chapa de acero para mejorar la aptitud de metalizado, pero al tiempo que este método puede reducir considerablemente los defectos de zonas no metalizadas provocados por la concentración de Si en la superficie, no puede evitar por completo la exposición de SiO_2 en la superficie de la chapa de acero, de manera que no se pueden evitar por completo los defectos de zonas no metalizadas y la adhesión pobre.

20 No cabe esperar que la chapa de acero galvanizado por inmersión en caliente mejore su adhesión debido a la formación de aleación como en el caso de la chapa de acero galvarecocido, de manera que resulta difícil mejorar la adhesión de metalizado de la chapa de acero como la chapa de acero que contiene Si en la que la adhesión de la interfaz metalizado/chapa de acero falla con facilidad. Por este motivo, incluso en los documentos JP-A-2001-323355, JP-A-2003-105516 y JP-A-2004-323970, al tiempo que se garantiza una adhesión de metalizado de manera que el metalizado no se desprenda en un ensayo de plegado, no se puede garantizar de forma suficiente una
25 adhesión de metalizado basada en una evaluación estricta tal como el ensayo de impacto de Dupont.

Además, con el método de pre-metalizado como en el documento JP-A-56-33463 y el documento JP-A-57-79160, se hacen necesarias instalaciones de metalizado, de manera que no se puede emplear este método cuando no hay espacio para las mismas. Además, también existe el problema de que la incorporación de las instalaciones de pre-metalizado provoca un aumento de los costes de producción. Además, el recocido doble tal como en el documento
30 JP-A-2002-161315 también provoca el problema de un aumento del coste de producción.

Además, la tecnología para la producción de una chapa de acero que contiene Si descrita hasta ahora se ha centrado en garantizar la aptitud de metalizado y no consideraba la mejora de la aptitud de conformación y otros varios aspectos de rendimiento en el momento de uso como chapa de acero metalizado.

35 El documento EP1 612 288 A describe una chapa de acero revestida por medio de inmersión en caliente que contiene dentro la chapa de acero, a una distancia de $2\text{ }\mu\text{m}$ a partir de la interfaz de dicha capa de metalizado, partículas de óxido de al menos un tipo de óxido seleccionado entre óxido de Al, óxido de Si, óxido de Mn o un óxido complejo formado por al menos dos de Al, Si y Mn.

40 El documento WO 2004/087983 A describe una chapa de acero revestida por cinc aleado por inmersión en caliente, en la que la capa de metalizado de acero contiene, solas o en combinación, partículas de uno o más óxidos seleccionados entre un óxido de Al, un óxido de Si, un óxido de Mn y uno de sus óxidos compuestos.

El documento JP-A-10-304580 describe una chapa de acero galvanizado por inmersión en caliente que tiene óxidos en las fronteras de grano cristalinas o en los granos cristalinos en la parte de la capa superficial, en la que los óxidos están formados por Si, Mn, Fe, Cr, P, etc., o sus óxidos compuestos y se distribuyen en el intervalo entre la superficie de la chapa de acero y una posición a una profundidad de $0,1\text{-}10\text{ }\mu\text{m}$.

45 Los documentos JP-A-2005-60742, JP-A-60-39153 y WO 2005/017214 A describen una chapa de acero galvarecocido.

El documento EP 1 149 928 A describe una chapa de acero galvanizado.

50 Por tanto, la presente invención soluciona los problemas anteriores y propone una chapa de acero galvanizado por inmersión en caliente de alta resistencia y una chapa de acero galvarecocido de alta resistencia de aspecto, adhesión de metalizado, aptitud de conformación y resistencia a la corrosión excelentes y métodos para la producción de la misma.

55 Los inventores han llevado a cabo una amplia investigación sobre el metalizado de chapas de acero de alta resistencia y, como resultado de ello, han descubierto que mediante metalizado de acero al cual se ha añadido Si y Mn en determinadas cantidades o más, en una instalación continua de galvanización por inmersión en caliente optimizada en cuanto las condiciones de tratamiento térmico y metalizado, es posible controlar los tipos y posiciones

de óxidos de Si y producir una chapa de acero galvanizado por inmersión en caliente de alta resistencia y una chapa de acero galvarecocido de alta resistencia de aspecto, adhesión de metalizado, aptitud de conformación y resistencia a la corrosión excelentes y de este modo se completa la presente invención.

El objetivo anterior se puede conseguir por medio de las características que se definen en las reivindicaciones.

5 La invención se describe con detalle junto con los dibujos en los cuales;

La Figura 1 es una vista que muestra los resultados de embutido, pulido y ataque químico de una chapa de acero galvanizado por inmersión en caliente con buena aptitud de metalizado y observación del corte transversal por medio de una imagen SEM,

10 La Figura 2 muestra los resultados de embutido y pulido del corte transversal de una chapa de acero galvanizado por inmersión en caliente de alta resistencia con buena aptitud de metalizado inclinada 10 grados y observación de este corte transversal por medio de una imagen SEM,

La Figura 3 muestra los resultado de embutido y pulido del corte transversal de una chapa de acero (metalizada con Zn-Al-Mg-Si) galvanizado por medio inmersión en caliente de alta resistencia con buena aptitud de metalizado inclinada 10 grados y observación de este corte transversal por medio de una imagen SEM,

15 La Figura 4 muestra los resultados de embutido y pulido del corte transversal de una chapa de acero galvarecocido de alta resistencia con buena aptitud de metalizado inclinada 10 grados y observación de ese corte transversal por medio de una imagen SEM,

La Figura 5 es una vista lateral que muestra un ejemplo de una instalación de producción para una chapa de acero galvanizado por inmersión en caliente de acuerdo con la presente invención, y

20 La Figura 6 es una vista lateral que muestra un ejemplo de una instalación de producción para una chapa de acero galvanizado por inmersión en caliente de acuerdo con la presente invención.

A continuación, se explica la presente invención con detalle.

En primer lugar, se explican los motivos para las limitaciones numéricas de C, Si, Mn, P, S, Al y N. C es un elemento esencial cuanto se pretende aumentar la resistencia de la chapa de acero por medio de fortalecimiento de la estructura gracias a martensita o austenita retenidas. El motivo para hacer que el contenido de C sea de 0,05 % o más es que si el contenido de C es menor que 0,05 %, se forma fácilmente cementita o perlita sobre la línea de galvanizado por inmersión en caliente, de manera que resulta difícil enfriar rápidamente la chapa de acero desde la temperatura de recocido usando un nebulizador o pulverizador de agua como medio de enfriamiento, así como también resulta difícil garantizar la resistencia de tracción requerida. Por otra parte, el motivo para hacer que el contenido de C sea de 0,25 % o menos es que si C supera 0,25 %, es difícil de formar zonas de soldadura sana por medio de soldadura por puntos y simultáneamente se produce la segregación marcada de C y se degrada la facilidad de trabajo.

Se añade Si en una cantidad de 0,3 a 2,5 % como elemento que aumenta la facilidad de trabajo de la chapa de acero, en particular la resistencia, sin impedir en gran medida el alargamiento. El motivo para hacer que el contenido de Si sea de 0,3 % o más es que si el Si es menor que 0,3 %, resulta difícil garantizar la resistencia a la tracción requerida. El motivo para hacer que el contenido de Si sea de 2,5 % o menos es que si Si supera 2,5 %, se satura el efecto de aumento de la resistencia y tiene lugar una disminución de la ductilidad. Preferentemente, haciendo que éste sea un % en masa de cuatro veces o más el contenido de C, se retrasa en gran medida el avance de la transformación de perlita y bainita debido al recalentamiento para llevar a cabo la formación de aleación en buenas condiciones tras el metalizado, y es posible obtener una estructura metálica con 3 a 20 % en volumen de martensita y austenita retenidas mezcladas en la ferrita incluso tras enfriar hasta temperatura ambiente.

Mn, junto con C, rebaja la energía libre de austenita, de forma que se añade en una cantidad de 1,5 % o más con el fin de estabilizar la austenita hasta que se sumerge el fleje de acero en el baño de metalizado. Además, por medio de la adición de este en un % en masa de 12 veces o más el contenido de C, se retrasa en gran medida el avance de la transformación de perlita y bainita debido al recalentamiento para llevar a cabo la formación de aleación en buenas condiciones tras el metalizado e incluso después de enfriar hasta temperatura ambiente, se forma una estructura de metal en la cual se mezcla de 3 a 20 % en volumen de martensita y austenita retenidas en la ferrita. No obstante, si la cantidad añadida se hace excesiva, la plancha se rompe fácilmente y también se deteriora la aptitud de soldadura por puntos, de manera que 2,8 % representa el límite superior.

En general, se incluye P en el acero como impureza inevitable. Si la cantidad es mayor que 0,03 %, la aptitud de soldadura por puntos se ve deteriorada en gran medida. En base a esto, con una chapa de acero de alta resistencia que tenga una resistencia frente a la tracción que supere 490 MPa como en la presente invención, también se deterioran en gran medida la tenacidad y la aptitud para el laminado en frío, de manera que el contenido es de 0,03 % o menos. En general, Si también se incluye en el acero en forma de impureza inevitable. Si la cantidad supera 0,02 %, aparece de forma visible MnS aplanado en la dirección de laminado y esto tiene un efecto negativo sobre la

aptitud de plegado de la chapa de acero, de manera que se hace que el contenido sea de 0,02 % o menos.

Al es un elemento desoxidante del acero y actúa para aumentar el refinado de grano del material laminado en caliente por medio de AlN y evita el aumento de tamaño de los granos de cristal en las series del proceso de tratamiento térmico de manera que mejora la calidad, por eso se tiene que añadir 0,005 % o más. No obstante, si se supera 0,5 %, no solo se eleva el coste, sino que también se degradan las propiedades superficiales, de manera que se hace que el contenido sea de 0,5 % o menos. En general, N también puede estar incluido en el acero como impureza inevitable. Si la cantidad supera 0,006 %, se degradan el alargamiento y la acritud, de manera que se hace el contenido sea de 0,006 % o menos.

Además, incluso si el acero que contiene éstos como ingredientes principales contiene además Nb, Ti, B, Mo, Cu, Ni, Sn, Zn, Zr, W, Co, Ca, elementos de las tierras raras (incluyendo Y), V, Ta, Hf, Pb, Mg, As, Sb y Bi en un total de 1 % o menos, los efectos de la presente invención no se ven impedidos. Dependiendo de la cantidad, se pueden mejorar la resistencia a la corrosión y la facilidad de trabajo o surgen otros casos preferidos.

A continuación, se explica la capa de metalizado.

El motivo para limitar el contenido de Al en la capa galvanizada por inmersión en caliente a un valor de 0,05 a 10 % en masa es que si el contenido de Al supera 10 % en masa, la reacción de formación de aleación Fe-Al transcurre demasiado rápido y se observa una disminución en la adhesión de metalizado. Además, el motivo para limitar el contenido de Al a 0,05 % en masa o más es que con menos que 0,05 % en masa de una cantidad de Al, si se lleva a cabo el metalizado normal por inmersión en caliente, la reacción de formación de aleación Zn-Fe transcurre demasiado rápido en el momento del metalizado, se desarrolla una capa de aleación poco dúctil en la interfaz de hierro de base y se degrada la adhesión de metalizado.

El motivo para limitar el contenido de Fe a 0,01 a 3 % en masa es que si es menor que 0,01 % en masa, el efecto de mejora de la adhesión de metalizado resulta insuficiente, mientras que si se encuentra por encima de 3 %, se desarrolla una capa de aleación poco dúctil en la interfaz de hierro de base y se degrada la adhesión de metalizado.

Incluso si la capa de metalizado contiene de manera adicional Sb, Pb, Bi, Ca, Be, Ti, Cu, Ni, Co, Cr, Mn, P, B, Sn, Zr, Hf, Sr, V, Se o un REM solo o en combinación en una cantidad de 0,5 % en masa o menos, no se ven impedidos los efectos de la presente invención. Dependiendo de la cantidad, se puede mejorar el aspecto de manera adicional y surgirán otros resultados preferidos.

La cantidad de deposición de galvanizado por inmersión en caliente no se encuentra particularmente limitada, pero desde el punto de vista de resistencia a la corrosión, es de 10 g/m² o más, mientras que desde el punto de vista de facilidad de trabajo, es de 350 g/m² o menos.

Además, la chapa de acero galvanizado por inmersión en caliente de elevada resistencia de la presente invención puede mejorar la adhesión de metalizado por medio de la presencia de óxidos que contienen Si en un contenido medio de 0,6 a 10 % en masa en las fronteras de grano de cristal en el lado de la chapa de acero que está a 5 µm o menos partir de la interfaz entre la chapa de acero de alta resistencia y la capa de metalizado, y en los granos de cristal y por medio de la presencia de aleación de Fe-Zn de un tamaño medio de grano de 0,5 a 3 µm en el lado de metalizado. Se piensa que el motivo por el cual se mejora la adhesión de metalizado, si están presentes óxidos que contienen Si en las fronteras de grano de cristal y dentro de los granos de cristal de la chapa de acero de alta resistencia, es que ya no existe exposición de SiO₂ en la superficie de la chapa de acero que provoque la disminución de la adhesión de metalizado debido a la formación de óxidos que contienen Si en la chapa de acero en el proceso de recocido.

Además, se piensa que el motivo por el cual se mejora la adhesión de metalizado debido a la formación de aleación de Fe-Zn de un tamaño medio de grano de 0,5 a 3 µm en el lado de metalizado a partir de la interfaz entre la chapa de acero de alta resistencia y la capa de metalizado, es que se mejora la adhesión por medio de la reacción entre la chapa de acero y el baño de metalizado.

En general, en la chapa de acero que tiene un contenido de Si menor que 0,3 %, se sabe que la chapa de acero y el baño de metalizado reaccionan para formar compuestos intermetálico de base Fe-Al-Zn que mejoran la adhesión. Los inventores han llevado a cabo varios experimentos y, como resultado de los mismos, han aclarado que en la chapa de acero con un contenido de Si de 0,3 % o más, la formación de compuestos intermetálicos basados en Fe-Zn mejora la adhesión de metalizado. Por tanto, cuando SiO₂ se expone en la superficie de la chapa de acero, se piensa que esto inhibe la reacción entre la chapa de acero y el baño de metalizado, de manera que no se forma aleación de Fe-Zn y, de forma simultánea, disminuye la adhesión de metalizado.

La Figura 1 muestra los resultados de embutido, pulido y ataque químico de una chapa de acero galvanizado por inmersión en caliente de alta resistencia con buena adhesión de metalizado y la observación del corte transversal por medio de una imagen SEM. Como se puede comprender a partir de esta figura, se pueden diferenciar claramente los compuestos intermetálicos basados en Fe-Zn presentes en la capa de metalizado por medio de

observación al microscopio. Si se analiza el % de Fe de los compuestos intermetálicos, es de aproximadamente 7 %, de forma que se piensa que los compuestos intermetálicos basados en Fe-Zn son la fase- ζ .

La fase- ζ tiene una estructura de cristal monoclinico, de manera que si se observa a partir del corte transversal, constituye una forma rectangular o de paralelogramo como se muestra en la Figura 1. Por tanto, el tamaño medio de grano de estos compuestos intermetálicos basados en Fe-Zn es el valor medio del eje largo medido y el eje corto de las formas rectangular o de paralelogramo.

El motivo para limitar el tamaño medio de grano de los compuestos intermetálicos basados en Fe-Zn a un valor de 0,5 a 3 μm es que si es menor que 0,5 μm , el efecto de mejora de la adhesión de metalizado no resulta suficiente. Si se encuentra por encima de 3 μm , la reacción de formación de aleación de Zn-Fe transcurre de forma rápida, se desarrolla una capa de aleación poco dúctil en la interfaz de hierro de base, y se degrada la adhesión de metalizado.

Los inventores investigaron los compuestos intermetálicos basados en Fe-Zn en numerosos metalizados y, como resultado de ello, confirmaron que en la chapa de acero galvanizado por inmersión en caliente de alta resistencia con buena adhesión de metalizado, los compuestos intermetálicos basados en Fe-Zn se encuentran presentes en una tasa de 1 grano/500 μm^2 o más en cualquier corte transversal.

Además, los óxidos que contienen Si presentes en dichas fronteras de grano de cristal y en los granos de cristal se pueden diferenciar claramente bajo observación al microscopio. A modo de ejemplo de los óxidos que contienen Si en las fronteras de grano de cristal y en los granos de cristal del lado de la chapa de acero que está a 5 μm o menos desde la interfaz de la chapa de acero de alta resistencia y la capa de metalizado, la Figura 2 muestra los resultados de la observación de corte transversal. La Figura 2 muestra los resultados de embutido y pulido del corte transversal de una chapa de acero galvanizado por inmersión en caliente de alta resistencia con buena adhesión de metalizado inclinada 10 grados y la observación del corte transversal por medio de una imagen de SEM. Como se comprenderán a partir de esta figura, se pueden diferenciar claramente los óxidos que contienen Si presente en las fronteras de grano de cristal y en los granos de cristal de la chapa de acero de alta resistencia por medio de observación al microscopio.

Además, si se analizan los óxidos en las fronteras de grano de cristal y en los granos de cristal por medio de EDX, se observan los picos de Si, Mn, Fe y O, de manera que se piensa que los óxidos observados son SiO_2 , FeSiO_3 , Fe_2SiO_4 , MnSiO_3 y Mn_2SiO_4 .

A continuación, el motivo para limitar el contenido de Al en la capa de metalizado basada en Zn-Al-Mg a un valor entre 0,05 y 10 % en masa es que si el contenido de Al es mayor que 10 % en masa, se observa una disminución en la adhesión de metalizado, de manera que se debe reducir el contenido de Al en la capa de metalizado a la cual no se ha añadido Si hasta un valor de 10 % en masa o menor. Además, el motivo para limitar el contenido de Al a un valor de 0,05 % en masa o más es que con menos que 0,05 % en masa de una cantidad de Al, si se lleva a cabo el metalizado normal por inmersión en caliente, tiene lugar la reacción de formación de Zn-Fe al mismo tiempo que el metalizado, se desarrolla una capa de aleación poco dúctil en la interfaz de hierro de base, y se degrada la adhesión de metalizado.

Por tanto, en el material de acero metalizado por inmersión en caliente de la presente invención, en particular en el caso de que la concentración de Al sea una concentración elevada tal como una por encima de un 10 % en masa, se debe añadir Si a la capa de metalizado para garantizar la adhesión de metalizado.

Por otra parte, el motivo para limitar el contenido de Al en la capa de metalizado basada en Zn-Al-Mg-Si a un valor de 4 a 22 % en masa es que se debe añadir un contenido de 4 % en masa o más de Al para mejorar de forma remarcable la resistencia a la corrosión de la capa de metalizado, mientras que por encima de 22 % en masa, el efecto de mejora de la resistencia a la corrosión se satura.

El motivo para limitar el contenido de Si a un valor de 0,05 % en masa o menor (no obstante, excluyendo 0 % en masa) es que Si tiene un efecto de mejora de la adhesión, pero si se supera 0,5 % en masa, el efecto de mejora de la adhesión se satura. Preferentemente, el contenido es de 0,00001 a 0,5 % en masa, más preferentemente de 0,0001 a 5 % en masa.

La adición de Si es esencial en una capa de metalizado que tenga un contenido de Al de más de un 10 % en masa, pero incluso en una capa de metalizado con un contenido de Al de 10 % o menos, existe un gran efecto de mejora de la adhesión de metalizado, de manera que cuando se usa para un miembro difícil de trabajar etc. y se requiere una adhesión de metalizado elevada, resulta eficaz la adición de Si. Además, debido a la adición de Si, precipita una [fase de Mg_2Si] en la estructura solidificada de la capa de metalizado. Esta [fase de Mg_2Si] tiene el efecto de mejorar la resistencia a la corrosión, por lo que resulta más deseable aumentar la cantidad de adición de Si y preparar una estructura metálica en la cual la estructura solidificada de la capa de metalizado incluya la [fase de Mg_2Si] mezclada con la misma.

El motivo para limitar el contenido de Mg a un valor de 0,01 a 5 % en masa es que si hay menos de 0,01 % en masa, el efecto de mejora de la resistencia a la corrosión resulta insuficiente, mientras que si el valor está por encima de 5

% en masa, la capa de revestimiento se vuelve poco dúctil y la adhesión falla. La resistencia a la corrosión se mejora cuanto mayor sea la cantidad de adición de Mg, de manera que para mejorar en gran medida la resistencia a la corrosión de la capa de metalizado, preferentemente se hace que el contenido de Mg sea de 2 a 5 % en masa. Además, la [fase de Mg_2Si] anteriormente mencionada precipita más fácilmente cuanto mayor sea la cantidad de adición de Mg, de manera que es más preferible aumentar la cantidad de adición de Mg y preparar una estructura de metal con una [fase de Mg_2Si] mezclada en la estructura solidificada de la capa de metalizado.

Incluso si la capa de metalizado contiene de manera adicional Fe, Sb, Pb, Bi, Ca, Be, Ti, Cu, Ni, Co, Cr, Mn, P, B, Sn, Zr, Hf, Sr, V, Sc o REM solo o junto con una cantidad dentro de 0,5 % en masa, los efectos de la presente invención no se ven impedidos. Dependiendo de la cantidad, se mejora el aspecto de manera adicional etc. o pueden ocurrir otros casos preferidos. La cantidad de deposición de galvanizado por inmersión en caliente no está particularmente limitada, sino que desde el punto de vista de resistencia a la corrosión, se prefieren 10 g/m^2 o más, mientras que desde el punto de vista facilidad de trabajo, se prefieren 350 g/m^2 o menos.

Además, se pueden eliminar los defectos de zonas no metalizadas de la chapa de acero galvanizado por inmersión en caliente de alta resistencia de la presente invención por medio de la presencia de óxidos que contengan Si con un contenido medio de 0,6 a 10 % en masa en las fronteras de grano de cristal y en los granos de cristal en el lado de acero de la chapa que está a $5 \mu\text{m}$ o menos de la interfaz entre la chapa de acero de alta resistencia y la capa de metalizado. El motivo por el cual se pueden eliminar los defectos de zonas no metalizadas si están presentes óxidos que contienen Si en las fronteras de grano de cristal y en los granos de cristal de la chapa de acero de alta resistencia es que los granos de SiO_2 provocan que los defectos de zonas no metalizadas ya no queden expuestos por más tiempo en la superficie del acero, debido a la formación de óxidos que contienen Si en la chapa de acero en el proceso de recocido.

Los óxidos que contienen Si presentes en dichas fronteras de grano y en los granos de cristal se pueden diferenciar claramente por medio de observación al microscopio. A modo de ejemplo de los óxidos que contienen Si en las fronteras de grano de cristal y en los granos de cristal del lado de la chapa de acero a $5 \mu\text{m}$ o menos desde la interfaz de la chapa de acero de alta resistencia y la capa de metalizado, la Figura 3 muestra los resultados de la observación del corte transversal. La Figura 3 muestra los resultados de embutido y pulido del corte transversal de la chapa de acero galvanizado por inmersión en caliente de alta resistencia sin metalizado inclinada 10 grados y la observación del corte transversal por medio de una imagen SEM. Como se puede comprender a partir de esta figura, se pueden diferenciar claramente los óxidos que contienen Si presentes en las fronteras de grano de cristal y en los granos de cristal de la chapa de acero de alta resistencia por medio de observación al microscopio.

Además, si se analizan los óxidos en las fronteras de grano de cristal y en los granos de cristal por medio de EDX, se observan los picos de Si, Mn, Fe y O, de manera que se piensa que los óxidos observados son SiO_2 , $FeSiO_3$, Fe_2SiO_4 , $MnSiO_3$ y Mn_2SiO_4 .

Además, en la presente invención, la "capa de metalizado de aleación de cinc" significa la capa de metalizado principalmente formada por aleación de Fe-Zn formada por medio de difusión del Fe en el acero, en el interior del metalizado de Zn debido a la reacción de formación de aleación. El contenido de Fe no se encuentra particularmente limitado, pero con un contenido de Fe en el metalizado de menos que 7 % en masa, queda una fase η blanda en la superficie de metalizado y se degrada la aptitud de conformación en prensa, mientras que si el contenido de Fe supera 15 % en masa, se desarrolla una capa de aleación poco dúctil demasiado rápido en la interfaz de hierro de base y se degrada la adhesión de metalizado, de manera que un contenido de 7 a 15 % en masa resulta apropiado.

Además, en general, cuando se aplica de forma continua galvanizado por inmersión en caliente, se añade Al al baño de metalizado con el fin de controlar la reacción de formación de aleación en el baño de metalizado, de manera que el metalizado contenga de 0,05 a 0,5 % en masa de Al. Además, en el proceso de aleación, simultáneo con la difusión de Fe, los elementos añadidos al acero también difunden, de manera que el metalizado también contiene tres elementos.

Incluso si la chapa de acero de la presente invención tiene o contiene en estado de mezcla uno o más elementos de Pb, Sb, Si, Sn, Mg, Mn, Ni, Cr, Co, Ca, Cu, Li, Ti, Be, Bi y elementos de las tierras raras en el baño de galvanizado por inmersión en caliente o durante el galvanizado, los efectos de la presente invención no se ven impedidos. Dependiendo de la cantidad, la resistencia a la corrosión y la facilidad de trabajo incluso se mejoran o surgen otros casos preferidos. La cantidad de deposición del galva-recocido no se encuentra particularmente limitada, pero desde el punto de vista de resistencia a la corrosión es preferentemente de 20 g/m^2 o más y desde el punto de vista de rentabilidad es de 150 g/m^2 o menos.

La chapa de acero galvarecocido de alta resistencia de la presente invención puede presentar defectos de zonas no metalizadas eliminados por medio de la presencia de óxidos que contienen Si con un contenido medio de 0,6 a 10 % en masa en las fronteras de grano de cristal y en los granos de cristal en el lado de acero de la chapa a $5 \mu\text{m}$ o menos desde la interfaz entre la chapa de acero de alta resistencia y la capa de metalizado, y la presencia de óxidos que contienen Si en un contenido medio de 0,05 a 1,5 % en masa en la capa de metalizado. El motivo por el cual se pueden eliminar los defectos de zonas no metalizadas si están presentes óxidos que contienen Si en las fronteras de grano de cristal y en los granos de cristal de la chapa de acero de alta resistencia, es que Si provoca que los

defectos de zonas no metalizadas ya no queden expuestos por más tiempo en la superficie del acero debido a la formación de óxidos que contienen Si en la chapa de acero en el proceso de recocido.

Además, los óxidos de la capa de metalizado difunden en el metalizado durante la difusión de los óxidos que contienen Si formados en la chapa de acero en el proceso de recocido durante el proceso de formación de aleación.

- 5 Los óxidos que contienen Si presentes en dichas fronteras de grano de cristal y en los granos de cristal se pueden diferenciar claramente por medio de observación al microscopio. A modo de ejemplo de los óxidos que contienen Si en las fronteras de grano de cristal y en los granos de cristal del lado de la chapa de acero a 5 μm o menos desde la interfaz de la chapa de acero de alta resistencia y la capa de metalizado, la Figura 4 muestra los resultados de la observación del corte transversal. La Figura 4 muestra los resultados del embutido y pulido del corte transversal de la chapa de acero galva-recocido de alta resistencia sin metalizado inclinada 10 grados y la observación de ese corte transversal por medio de una imagen de SEM. Como se comprenderá a partir de esta figura, se pueden diferenciar claramente los óxidos que contienen Si presente en las fronteras de grano de cristal y en los granos de cristal de la chapa de acero de alta resistencia por medio de observación al microscopio.

- 15 Además, los óxidos que contienen Si en la capa de metalizado también se pueden diferencia claramente por medio de observación al microscopio.

Además, si se analizan los óxidos en las fronteras de grano de cristal y en los granos de cristal y los óxidos de la capa de metalizado por medio de EDX, se observan los picos de Si, Mn, Fe y O, de manera que se piensa que los óxidos observados son SiO_2 , FeSiO_3 , Fe_2SiO_4 , MnSiO_3 y Mn_2SiO_4 .

- 20 En la presente invención, la "capa de acero que contiene óxidos que contienen Si" es una capa en la cual se observan los óxidos que contienen Si por medio de observación al microscopio. Además, "el contenido medio de óxidos que contienen Si" indica el contenido de los óxidos presentes en esta capa de acero, mientras que el "espesor de la capa de acero que contiene los óxidos que contienen Si" indica la distancia entre la superficie de la chapa de acero y la parte en la que se observan estos óxidos.

- 25 Se puede medir el contenido de los óxidos que contienen Si por medio de cualquier tipo de método con tal de que se pueda medir el % en masa de los óxidos, pero el método que consiste en disolver la capa que contiene óxidos que contienen Si por medio de un ácido, separar los óxidos que contienen Si y posteriormente medir el peso, resulta fiable. Además, el método de medición del espesor de la capa de acero que contiene los óxidos que contienen Si no está particularmente limitado, sino que el método de medición a partir del corte transversal por medio de observación al microscopio resulta fiable.

- 30 En la presente invención, el motivo por el cual el contenido medio de los óxidos que contienen Si se encuentra limitado un valor de 0,6 a 10 % en masa es que con menos que 0,6 % en masa, la supresión de la película externa de óxido resulta insuficiente y no se observa efecto alguno a la hora de evitar los defectos de las zonas no metalizadas, mientras que por encima de un 10 % en masa, el efecto de prevención de los defectos de zonas no metalizadas se satura.

- 35 Además, el motivo para limitar el espesor de la capa de acero que contiene los óxidos que contienen Si a 5 μm o menos es que por encima de 5 μm , el efecto de mejora de la adhesión de metalizado se satura.

- Además, el motivo para limitar los óxidos que contienen Si en la capa galva-recocida hasta un contenido medio de 0,05 a 1,5 % en masa es que si es menor que 0,05 % en masa, la supresión de la película externa de óxido es insuficiente y no puede apreciar efecto alguno de prevención de los defectos de las zonas no metalizadas, mientras que si se encuentra por encima de 1,5 % en masa, el efecto de prevención de los defectos de las zonas no metalizadas se satura.

- 45 El contenido de los óxidos que contienen Si en la capa de metalizado también se puede medir por medio de cualquier tipo de método con tal de que se pueda medir el % en masa de los óxidos, pero el método que consiste en disolver únicamente la capa de metalizado por medio de un ácido, separar los óxidos que contienen Si y posteriormente medir el peso, resulta fiable.

En la presente invención, la "chapa de acero de metalizado de elevada resistencia y excelente en cuanto a facilidad de trabajo" significa una chapa de acero que presenta un rendimiento de resistencia de tracción de 490 MPa o más y una relación de resistencia de tracción F (MPa) y alargamiento L (%) que satisface $L \geq 51 - 0,35 \times F$.

- 50 El motivo para limitar el alargamiento L a $[51 - 0,35 \times F]\%$ o más es que cuando L es menor que $[51 - 0,35 \times F]$, la chapa se rompe en el momento de extracción intensa u otro trabajo extremo y la facilidad de trabajo resulta insuficiente.

A continuación, se explican los motivos para limitar las condiciones de producción. En la presente invención, para formar positivamente la capa de acero que contiene los óxidos que contienen Si, el método de provocar la oxidación interna de los óxidos que contienen Si en el proceso de recocido sobre la línea continua de metalizado por inmersión en caliente resulta eficaz.

En la presente memoria, "la oxidación interna de los óxidos que contienen Si" es el fenómeno en el que el oxígeno difundido en la chapa de acero reacciona con el Si cerca de la superficie de la aleación y los óxidos precipitan. El fenómeno de oxidación interna tiene lugar cuando la velocidad de difusión del oxígeno hacia el interior es más rápida que la velocidad de difusión de Si hacia afuera, es decir, cuando el potencial de oxígeno en la atmósfera es relativamente elevado o la concentración de Si es baja. En este instante, el Si no se mueve para nada y es oxidado en su sitio, de manera que se puede evitar la concentración de óxidos de Si en la superficie de la chapa de acero - que es la causa de una disminución de la adhesión de metalizado.

No obstante, incluso en el caso de la chapa de acero ajustada por medio del método de oxidación interna, la aptitud de metalizado posterior difiere dependiendo del tipo de óxidos de Si y su relación potencial, de forma que los óxidos de Si se definen como un estado en el que al menos un tipo de óxidos de Si, seleccionados entre FeSiO_3 , Fe_2SiO_4 , MnSiO_3 y Mn_2SiO_4 , están presentes en la superficie de la chapa de acero o el lado de la superficie y SiO_2 está presente en el lado de la superficie interior de la chapa de acero. Esto es porque incluso si SiO_2 tiene un estado de oxidación interno, si se encuentra presente en la superficie de la chapa de acero, rebaja la aptitud de metalizado.

FeSiO_3 , Fe_2SiO_4 , MnSiO_3 y Mn_2SiO_4 son estables en la región en la que el potencial de oxígeno es mayor que SiO_2 , para obtener un estado en el que al menos un tipo de óxidos de Si, seleccionados entre FeSiO_3 , Fe_2SiO_4 , MnSiO_3 y Mn_2SiO_4 están presentes en la superficie de la chapa de acero o el lado de superficie y en el que SiO_2 está presente en el lado de la superficie interna de la chapa de acero, el potencial de oxígeno tiene que hacerse mayor que el caso de oxidación interna de SiO_2 solo.

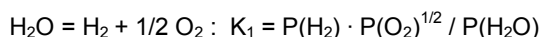
El potencial de oxígeno del acero disminuye desde la superficie de la chapa de acero hasta el interior, de manera que si se controla la superficie de la chapa de acero hasta un potencial de oxígeno en el que se forme al menos un tipo de óxidos de Si seleccionados entre FeSiO_3 , Fe_2SiO_4 , MnSiO_3 y Mn_2SiO_4 en la superficie de la chapa de acero o en el lado superficial, se forma al menos un tipo de óxidos de Si seleccionados entre FeSiO_3 , Fe_2SiO_4 , MnSiO_3 y Mn_2SiO_4 en la superficie de la chapa de acero o en el lado superficial y se forma SiO_2 en el lado superficial interno de la chapa de acero en el que el potencial de oxígeno se reduce.

Por medio del uso de los tipos de óxidos de Si y sus relaciones posicionales definidas anteriormente, es posible evitar los defectos de zonas no metalizadas debido a SiO_2 en el proceso siguiente a la inmersión en el interior del baño de galvanizado por inmersión en caliente.

Además, por medio de galvanizado y formación de aleación, la chapa de acero preparada de este modo, en la cual se forma al menos un tipo de óxidos de Si seleccionado entre FeSiO_3 , Fe_2SiO_4 , MnSiO_3 y Mn_2SiO_4 en la superficie de la chapa de acero o en el lado superficial, al menos se difunde un tipo de óxidos de Si seleccionado entre FeSiO_3 , Fe_2SiO_4 , MnSiO_3 y Mn_2SiO_4 al interior de la capa de metalizado.

Se determina el estado de oxidación de Si por medio del potencial de oxidación en la atmósfera, de manera que para formar los óxidos definidos en la presente invención en las condiciones deseadas, es necesario gestionar directamente el PO_2 en la atmósfera.

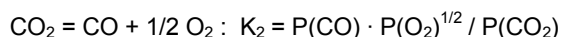
Cuando el gas de la atmósfera es H_2 , H_2O , O_2 y un equilibrio de N_2 , se piensa que tiene lugar el siguiente equilibrio de reacción. $\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2$ es proporcional a $1/2$ de la fuerza de PO_2 y la constante de equilibrio $1/K_1$.



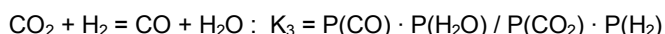
La constante de equilibrio es una variable que depende de la temperatura, de forma que cuando la temperatura cambia, $\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2$ y PO_2 cambian por separado. Es decir, incluso una región de una relación de presión parcial de agua y presión parcial de hidrógeno que corresponde a la presión parcial de oxígeno de la región de oxidación interna de Si en un determinado intervalo de temperatura corresponderá, en otro intervalo de temperatura, al potencial de oxígeno de la región en la cual se oxida el hierro o corresponderá al potencial de oxígeno de la región de oxidación externa de Si.

Por tanto, incluso si se maneja $\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2$, no se pueden formar los óxidos definidos en la presente invención.

Además, cuando el gas de la atmósfera está formado por H_2 , CO_2 , CO , O_2 y el equilibrio de N_2 , se piensa que tiene lugar el siguiente equilibrio. PCO_2/PCO es proporcional a $1/2$ de la fuerza de PO_2 y la constante de equilibrio $1/K_2$.



Además, al mismo tiempo, tiene lugar la siguiente reacción de equilibrio, de manera que se piensa que se forma H_2O en la atmósfera.



Por tanto, no se determina PO_2 a menos que se determinen PH_2O , PH_2 , PCO_2 , PCO y la temperatura, para formar los óxidos definidos en la presente invención, es necesario definir el PO_2 o definir todos los valores.

De manera específica, para reducir el hierro al tiempo que se suprime la oxidación externa de Si en la zona de

reacción y formar al menos un tipo de óxidos de Si seleccionados entre FeSiO_3 , Fe_2SiO_4 , MnSiO_3 y Mn_2SiO_4 en la superficie de la chapa de acero o en el lado superficial, se lleva a cabo la reducción en una zona de reducción con una atmósfera formada por H_2 de 1 a 60 % en volumen y el equilibrio de uno o más N_2 , H_2O , O_2 , CO_2 , y CO e impurezas inevitables y controlado hasta un $\log\text{PO}_2$ de presión parcial de oxígeno en la atmósfera de:

$$5 \quad -0,000034T^2 + 0,105T - 0,2 [\% \text{ de Si}] + 2,1 [\% \text{ de Si}] - 98,8 \leq \log \text{PO}_2 \leq -0,000038T^2 + 0,107T - 90,4 \dots \text{(ecuación 1)}$$

$$923 \leq T \leq 1173 \dots \text{(ecuación 2)}$$

en la que,

T: temperatura pico máxima (K) de la chapa de acero

[% de Si]: contenido de Si en la chapa de acero (% en masa).

10 En este caso, en la presente invención, los logs son todos logaritmos comunes.

El motivo para limitar H_2 a un valor de 1 a 60 % en volumen es que si es menor que 1 %, no se puede reducir de manera suficiente la película de óxido formada sobre la superficie de la chapa de acero y no se puede garantizar la humectabilidad de metalizado, mientras que el valor está por encima de 60 %, no se observa mejora alguna en la acción de reducción y el coste aumenta.

15 El motivo para limitar $\log \text{PO}_2$ a $-0,000038T^2 + 0,107T - 90,4$ es para reducir los óxidos de hierro en la zona de reducción. Si $\log \text{PO}_2$ está por encima de $-0,000038T^2 + 0,107T - 90,4$, se ingresa en la región de oxidación de hierro, de manera que se forma una película de óxido de hierro sobre la superficie de la chapa de acero y aparecen los defectos de zonas no metalizadas.

20 El motivo para limitar $\log \text{PO}_2$ a $-0,000034T^2 + 0,105T - 0,2 [\% \text{ de Si}]^2 + 2,1 [\% \text{ de Si}] - 98,8$ o más es que si $\log \text{PO}_2$ es menor que $-0,000034T^2 + 0,105T - 0,2 [\% \text{ de Si}]^2 + 2,1 [\% \text{ de Si}] - 98,8$, el óxido de silicio SiO_2 queda expuesto en la superficie y provoca defectos de zonas no metalizadas y una disminución de la adhesión de metalizado.

25 Haciendo $\log \text{PO}_2$ a $-0,000034T^2 + 0,105T - 0,2 [\% \text{ de Si}]^2 + 2,1 [\% \text{ de Si}] - 98,8$ o más, se obtiene un estado oxidado en el que uno o más tipos de óxidos de Si seleccionados entre FeSiO_3 , Fe_2SiO_4 , MnSiO_3 y Mn_2SiO_4 están presentes en la superficie de la chapa de acero o en el lado superficial y SiO_2 está presente en el lado superficial interior de la chapa de acero.

Además, en una atmósfera con $\log\text{PO}_2$ más pequeño, se ingresa en la región de oxidación externa de Si, de manera que la adhesión de metalizado falla de forma marcada.

En la presente invención, la temperatura pico máxima T de la chapa de acero que define el $\log\text{PO}_2$ de la presión parcial de oxígeno en la atmósfera se define como un valor de 923 K a 1173 K.

30 El motivo para limitar T a 923 K o más es que si T es menor que T, el potencial de oxígeno para la oxidación externa de Si es pequeño y se convierte en la región de oxidación de Fe con el intervalo industrialmente viable de potencial de oxígeno, y se forma FeO sobre la superficie de la chapa de acero, de manera que la adhesión del metalizado falla. Por otra parte, el motivo para limitar T a 1173 K o menos es que el recocido a una temperatura por encima de 1173K requiere una energía tremenda y no resulta rentable. Si el objetivo es obtener las propiedades mecánicas de la chapa de acero, como se explica posteriormente, una temperatura pico máxima de 1153 K o menos es suficiente.

Además, cuanto más elevada sea la temperatura de la atmósfera en el horno, más fácil es elevar la temperatura de la chapa de acero y, por tanto, más ventajoso, pero si la temperatura de la atmósfera es demasiado elevada, la vida útil de los materiales refractarios del horno se acorta y el coste aumenta, de manera que se prefiere una temperatura de 1273 K o menos.

40 En la presente invención, se controla PO_2 por medio de la introducción de uno o más de H_2O , O_2 , CO_2 y CO . En las ecuaciones de reacción de equilibrio anteriormente mencionadas, si se determina la temperatura, se determina el equilibrio constante y, en base al equilibrio constante, se determina la presión parcial de oxígeno, es decir, el potencial de oxígeno. A una temperatura de atmósfera de 773 K a 1273 K, la reacción de un gas alcanza el estado de equilibrio en un corto periodo de tiempo, de manera que se determina PO_2 si se determinan PH_2 , PH_2O , PCO_2 y PCO y la temperatura de la atmósfera del horno.

45 No se tienen que introducir de forma intencionada O_2 y CO , pero cuando se introducen H_2O y CO_2 a la temperatura de recocido en el interior del horno que contiene H_2 hasta 1 % en volumen o más, se forman O_2 y CO debido a una reacción de equilibrio con parte de esto y H_2 . Con tal de que se puedan introducir las cantidades necesarias de H_2O y CO_2 , el método de introducción no se encuentra particularmente limitado, sino que por ejemplo se pueden mencionar el método de combustión de un gas formado por una mezcla de CO y H_2 e introducción de H_2O y CO_2 producidos, el método de combustión de CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 u otro gas de hidrocarburo y LNG u otra mezcla de hidrocarburos e introducción de H_2O y CO_2 producidos, el método de combustión de gasolina, combustible diesel, aceite pesado u otra mezcla de hidrocarburos líquidos e introducción de H_2O y CO_2 producidos, el método de

combustión de CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ u otro alcohol y sus mezclas de varios tipos de disolventes orgánicos e introducción de H_2O y CO_2 producidos, etc.

También se puede considerar el método de combustión de únicamente CO e introducción de CO_2 producido, pero si se introduce CO_2 a la temperatura de recocido principal en el interior del horno de esta atmósfera, se produce la reducción de parte por medio de H_2 y CO y se produce H_2O , de manera que no existe diferencia inherente con el caso de introducción de H_2O y CO_2 .

De manera adicional, además de los métodos de combustión de sustancias e introducción de H_2O y CO_2 producidos, también se puede usar el método de introducción de un gas de una mezcla de CO y H_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 u otro gas de hidrocarburo, LNG u otra mezcla de hidrocarburos, gasolina, combustible diesel, aceite pesado u otra mezcla de hidrocarburos líquidos, CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ u otro alcohol o sus mezclas, varios tipos de disolventes orgánicos, etc., simultáneamente con el oxígeno en el interior del horno de recocido y combustión en el horno para producir H_2O y CO_2 .

Este método es más simple y superior en cuanto a capacidad de control en comparación con el método de uso de N_2 saturado con vapor de agua o N_2 con punto de rocío elevado para proporcionar vapor de agua. Además, tampoco existe preocupación sobre la condensación en las tuberías, de forma que se puede prescindir de las labores de aislamiento de las tuberías, etc.

En la presente invención, el tiempo de reducción en el PO_2 y la temperatura definida en las reivindicaciones no se encuentran particularmente limitados, pero son preferentemente de 10 segundos a 3 minutos. Si se aumenta el PO_2 en el horno de reducción, durante el proceso de aumento de temperatura, la chapa pasa a través de una región en la que $\log\text{PO}_2$ supera $-0,000038T^2 + 0,107T - 90,4$, posteriormente se reduce en la región de $-0,000038T^2 + 0,107T - 90,4$ o menos, de forma que se reduce la película de óxido de hierro producida en primer lugar. Para obtener la chapa de acero deseada que tiene al menos un tipo de óxidos de Si seleccionados entre FeSiO_3 , Fe_2SiO_4 , MnSiO_3 y Mn_2SiO_4 presentes en la superficie de la chapa de acero o en el lado superficial y que tiene SiO_2 presente en el lado superficial interior de la chapa de acero, se mantiene la chapa allí preferentemente durante 10 segundos o más. No obstante, incluso si se mantiene durante 3 minutos o más, no solo se desperdicia energía, sino que también se produce una disminución de la productividad en la línea continua, y esto no resulta preferido.

Además, si PO_2 y la temperatura de la atmósfera reductora se encuentran dentro del intervalo de la presente invención, se pueden usar el método común de metalizado por inmersión en caliente de tipo de horno no oxidante como el metalizado por inmersión en caliente por medio del uso de todos los hornos de recocido de tipo tubo radiante. Cualquiera que sea el método usado, en el proceso de aumento de la temperatura, la chapa pasa a través de una región en la que $\log\text{PO}_2$ supera $-0,000038T^2 + 0,107T - 90,4$ hasta que la temperatura de la chapa supera 923 K y se forma una película de óxido de hierro sobre la chapa de acero, de forma que para reducir esta y evitar la oxidación externa de Si y para formar al menos un tipo de óxidos de Si seleccionado entre FeSiO_3 , Fe_2SiO_4 , MnSiO_3 y Mn_2SiO_4 en la superficie de la chapa de acero o en el lado superficial, es suficiente con controlar de manera apropiada el PO_2 y la temperatura de la atmósfera en la zona de reducción para que esté dentro del intervalo de la presente invención.

Por ejemplo, como se describe en la Publicación de Patente Japonesa (A) N°. 55-122865 y en la Publicación de Patente Japonesa (A) N°. 5-271891, se puede usar el método de conformación de una película de óxido sobre la superficie de la chapa de acero por adelantado, y posteriormente recocer la chapa y reducir la película de óxido de hierro.

Como método de conformación de la película de óxido de hierro, por ejemplo, se puede usar el método de controlar la proporción de aire de combustión de 0,9 a 1,2 en la zona de oxidación para formar una película de óxido de hierro o el método de controlar el punto de rocío de la zona de oxidación en 273 K o más para formar una película de óxido de hierro.

El motivo para ajustar la proporción de aire de combustión a un valor del intervalo de 0,9 a 1,2 es que la formación de una película de óxido de hierro suficiente para evitar la oxidación externa de Si requiere una proporción de aire de combustión de 0,9 o mayor. Si es menor que 0,9, no se puede formar una película suficiente de óxido de hierro. Además, si la proporción de aire de combustión supera 1,2, la película de óxido de hierro formada en la zona de combustión es demasiado gruesa y los óxidos despegados se adhieren a los rodillos dando como resultado imperfecciones de aspecto.

Además, el motivo para controlar el punto de rocío de la zona de oxidación en 273 K o más es que la formación de una película de óxido de hierro suficiente para evitar la oxidación externa de Si requiere un punto de rocío de 273 K o más. Si es menor que 273 K, no se puede formar una película suficiente de óxido de hierro. El límite superior del punto de rocío no se fija de forma particular, pero considerando los efectos sobre el deterioro de la instalación etc., resulta deseable un valor de 373 K o menor.

El espesor de la película de óxido se ve afectado no solo por la proporción de aire de combustión y el punto de rocío, sino también por la velocidad de línea y la temperatura máxima etc, de forma que éstas se controlan preferentemente de manera apropiada para el paso en condiciones que proporcionan un espesor de película de

óxido de 200 a 2000 angstroms.

No obstante, para finalizar la reducción de la película formada de óxido de hierro, el tiempo de reducción al valor de PO_2 y temperatura definidos en las reivindicaciones, se hace preferentemente de 20 segundos o más.

El método de producción anterior se hace posible instalando, en el horno reductor de la instalación continua de metalizado por inmersión en caliente, un dispositivo para introducir un gas formado por CO_2 de 1 a 100 % en volumen y el equilibrio de N_2 , H_2O , O_2 , CO e impurezas inevitables de este modo o instalando, en el horno reductor, un dispositivo de combustión de CO o hidrocarburos y generando un gas formado por CO_2 de 1 a 100 % en volumen y el equilibrio de N_2 , H_2O , O_2 , CO e impurezas inevitables. Ejemplos específicos de una instalación de producción se muestran en la Figura 5 y la Figura 6. La instalación, en el horno reductor, de un dispositivo para introducir un gas formado por CO_2 de 1 a 100 % en volumen y el equilibrio de N_2 , H_2O , O_2 , CO e impurezas inevitables de este modo o la instalación, en el horno reductor, de un dispositivo de combustión de CO o hidrocarburos y generación de un gas formado por CO_2 de 1 a 100 % en volumen y el equilibrio de N_2 , H_2O , O_2 , CO e impurezas inevitables, permitiría el control del horno reductor hasta una atmósfera que proporcione la capa de óxido deseada.

A continuación, se explican los motivos para la limitación de las otras condiciones de producción. El objetivo consiste en obtener una estructura metálica que contenga martensita y austenita retenidas en una cantidad de 3 a 20 % y para lograr por un lado resistencia elevada y por otro, buena facilidad de trabajo en prensa. Si el porcentaje en volumen de martensita y austenita retenidas es menor que 3 %, no se obtiene una elevada resistencia. Por otra parte, si el porcentaje en volumen de martensita y austenita retenidas supera 20 %, al tiempo que la resistencia es elevada, el acero experimenta un deterioro de la facilidad de trabajo y no se logra el objetivo de la presente invención.

La plancha usada para el laminado en caliente no está particularmente limitada. Puede ser una plancha moldeada en continuo o una plancha producida por medio de un dispositivo de moldeo de planchas finas, etc. Además, se puede usar para un proceso de tipo laminado directo-moldeo continuo (CC-DR) en el que la chapa se moldea y posteriormente se lamina en caliente.

La temperatura final del laminado en caliente tiene que ser el punto Ar_3 o más, desde el punto de vista de garantizar la aptitud de conformación en prensa de la chapa de acero. Las condiciones de enfriamiento tras el laminado en caliente y la temperatura de enrollado no están particularmente limitadas, pero la temperatura de enrollado se hace preferentemente de 1023 K o menos para evitar una fluctuación grande en las propiedades en los dos extremos del rollo y evitar el deterioro de la capacidad de decapado debido al aumento de espesor de las incrustaciones y además se hace preferentemente de 823 K o más, ya que si se forman bainita o martensita de forma parcial, tienen lugar de forma fácil las fisuras de borde en el momento del laminado en frío y, en los casos extremos, la chapa incluso se rompe. El laminado en frío se puede llevar a cabo en condiciones normales. Desde el punto de vista de evitar el endurecimiento por procesado de ferrita de manera sencilla por medio de la dispersión fina de la martensita y la austenita retenidas y obteniendo una mejora máxima de la facilidad de trabajo, la tasa de laminado se hace de 50 % o más. Por otra parte, el laminado en frío por medio de una tasa de laminado por encima de 85 % requiere una carga tremenda de laminado en frío, lo cual no resulta práctico.

Cuando se lleva a cabo el recocido por medio de una instalación de galvanizado en continuo por inmersión en caliente de tipo recocido en línea, se hace que la temperatura de recocido de la región de fase dual coexistente de ferrita y austenita sea de 1023 K a 1153 K. Si la temperatura de recocido es menor que 1023 K, la recrystalización es insuficiente y no se puede conferir a la chapa de acero la facilidad de trabajo en prensa requerida. El recocido a una temperatura por encima de 1153 K provoca un aumento de los costes de producción y acelera el deterioro de la instalación, de manera que no resulta preferido. Además, cuando se produce el enfriamiento gradual hasta 923 K en el proceso de inmersión en el interior del baño de metalizado y enfriamiento, no se desarrolla un porcentaje en volumen de ferrita suficiente, de manera que la consecución por un lado de resistencia elevada y por otro, de buena facilidad de trabajo en prensa resulta difícil.

El fleje de acero se enfría tras el recocido en el proceso de inmersión en el interior del baño de metalizado. La tasa de enfriamiento en este caso es el enfriamiento desde la temperatura pico máxima hasta 923 K a una media de 0,5 a 10 grados/segundo, posteriormente enfriar desde 923 K hasta 773 K por medio de una tasa media de enfriamiento de 3 grados/segundo o más, posteriormente enfriar desde 773 K por medio de una tasa media de enfriamiento de 0,5 grados/segundo o más a través de galvanizado por inmersión en caliente hasta 627 K y manteniendo el tiempo desde 773 K hasta alcanzar 623 K tras el metalizado en 25 segundos a 240 segundos.

Se hace que la tasa hasta 923 K tenga un valor de 0,5 a 10 grados/segundo para mejorar la facilidad de trabajo aumentando el porcentaje en volumen de ferrita y aumentando simultáneamente la concentración de C en la austenita, con el fin de rebajar la energía libre producida y rebajar la temperatura para dar comienzo a la transformación de martensita hasta la temperatura del baño de metalizado o menos. Para hacer que la tasa media de enfriamiento hasta 923 K sea menor que 0,5 grados/segundo se requiere aumentar la longitud de la línea de la instalación de galvanizado en continuo por inmersión en caliente y esto supone un aumento de costes, de manera que se hace que la tasa media de enfriamiento hasta 923 K sea de 0,5 grados/segundo.

Para hacer que la tasa media de enfriamiento hasta 923 K sea menor que 0,5 grados/segundo, se puede considerar la rebaja de la temperatura pico máxima y el recocido de la chapa a una temperatura con un porcentaje en volumen pequeño de austenita, pero en este caso, el intervalo de temperatura apropiado se hace más estrecho en comparación con el intervalo de temperatura permitido en las operaciones actuales. Si la temperatura de recocido es incluso ligeramente baja, no se forma austenita y no se logra el objetivo.

Por otra parte, si se hace que la tasa media de enfriamiento hasta 923 K se encuentre por encima de 10 grados/segundo, no solo el aumento del porcentaje en volumen de ferrita resulta insuficiente, sino que también el aumento de la concentración de C en la austenita resulta pequeño, de manera que el hecho de conseguir por un lado elevada resistencia y por otro, buena facilidad de trabajo resulta difícil.

Se hace que la tasa media de enfriamiento desde 923 K hasta 773 K sea de 3 grados/segundo o más para evitar que la austenita se transforme en perlita a la mitad del enfriamiento. Si la tasa de enfriamiento es menor que 3 grados/segundo, incluso si se lleva a cabo el recocido a la temperatura definida en la presente invención o el enfriamiento hasta 923 K, no se podrá evitar la formación de perlita. No se fija de forma particular el límite superior de la tasa media de enfriamiento, pero el enfriamiento del fleje de acero con una tasa media de enfriamiento por encima de 20 grados/segundo resulta difícil en una atmósfera seca.

Se hace que la tasa media de enfriamiento desde 773 K sea de 0,5 grados/segundo o más para evitar la transformación de austenita en perlita en la mitad del enfriamiento. Si la tasa de enfriamiento es menor que 0,5 grados/segundo, incluso si se lleva a cabo el recocido a la temperatura definida en la presente invención o el enfriamiento hasta 773 K, no se puede evitar la formación de perlita. No se fija particularmente el límite superior de la tasa media de enfriamiento, pero el enfriamiento del fleje de acero a una tasa media de enfriamiento por encima de 20 grados/segundo resulta difícil en una atmósfera seca.

El motivo para mantener el tiempo desde 773 K hasta alcanzar 623 K tras el metalizado en 25 segundos hasta 240 segundos es favorecer la concentración de C en la austenita y obtener un galvanizado por inmersión en caliente de elevada resistencia y excelente facilidad de trabajo. Si el tiempo desde 773 K hasta 623 K tras el metalizado es menor que 25 segundos, la concentración de C de la austenita se vuelve insuficiente y la concentración de C en la austenita no alcanza el nivel deseado, lo que permite la existencia de austenita retenida a temperatura ambiente, mientras que si se encuentra por encima de 240 segundos, la transformación de bainita transcurre demasiado rápido, la cantidad de austenita se vuelve pequeña, y no es posible la formación de una cantidad suficiente de austenita retenida.

En el galvanizado por inmersión en caliente sin formación de aleación, la chapa pasa a través del baño de galvanizado por inmersión en caliente al tiempo que se enfría desde 773 K hasta 623 K. La tasa media de enfriamiento y el tiempo desde 773 K hasta 623 K no constituyen un problema con tal de que se encuentren dentro del intervalo de la presente invención. La temperatura del baño de galvanizado por inmersión en caliente difiere dependiendo de la composición del baño, pero con el intervalo de composición de baño de la presente invención, de 673 a 753 K resulta apropiada.

La composición de baño del baño de metalizado puede ser cualquier composición con tal de que se pueda obtener la chapa de acero metalizado deseada, pero en general se usa un baño de metalizado de composición próxima a la composición de metalizado deseada.

Por otra parte, en el galvarecocido, si se produce el calentamiento para la formación de aleación al tiempo que la concentración de C en la austenita resulta insuficiente, la cantidad de austenita se vuelve pequeña y resulta difícil conseguir por un lado elevada resistencia y por otro, buena facilidad de trabajo en prensa, de manera que se hace que la temperatura final de enfriamiento antes del metalizado sea de 693 K a 733 K y el tiempo desde 773 K hasta el baño de metalizado sea de 25 segundos a 240 segundos.

Se hizo que la temperatura final de enfriamiento fuera de 693 K a 733 K para favorecer la concentración de C en la austenita y obtener un galvarecocido de elevada resistencia y excelente facilidad de trabajo.

El motivo para hacer que el tiempo desde 773 K hasta el baño de metalizado fuera de 25 segundos a 240 segundos es que si es menor que 25 segundos, la concentración de C en la austenita resulta insuficiente y por tanto la concentración de C en la austenita no alcanza el nivel que permite la austenita retenida a temperatura ambiente, al tiempo que si se encuentra por encima de 240 segundos, la transformación de bainita transcurre demasiado rápido, la cantidad de austenita se hace pequeña, y no se puede formar una cantidad suficiente de austenita retenida.

Además, en el período de mantenimiento desde 773 K hasta el baño de metalizado, si se enfría y se mantiene una vez hasta a una temperatura de 673 K a 723 K, se favorece la concentración de C en la austenita y se obtiene un galvarecocido de elevada resistencia y excelente facilidad de trabajo. No obstante, si se continua la inmersión de la chapa en un baño de metalizado a 703 K o menos, el baño de metalizado enfría la chapa y se produce la solidificación, de manera que resulta necesario recalentarla hasta una temperatura de 703 K a 743 K, y posteriormente llevar a cabo el galvanizado por inmersión en caliente.

En la producción de la chapa de acero galvarecocido de la presente invención, se ajusta la concentración de Al del

baño de galvanizado por inmersión en caliente usado con el fin de proporcionar una concentración eficaz de Al en el baño de 0,07 a 0,105 % en peso. En este caso, esta concentración eficaz de Al en el baño de metalizado significa la concentración de Al en el baño menos la concentración de Fe en el baño.

El motivo para limitar la concentración eficaz de Al a un valor de 0,07 a 0,105 % en peso es que si la concentración eficaz de Al es menor que 0,07 %, la fase de Fe-Al-Zn que forma la barrera de formación de aleación al comienzo del metalizado se forma de manera insuficiente y se forma, de manera gruesa, una fase Γ poco dúctil en la interfaz de la chapa de acero metalizado en el momento del metalizado, de manera que únicamente se puede obtener una chapa de acero galvarecocido con una adhesión de metalizado inferior en el momento del procesado. Por otra parte, si la concentración eficaz de Al es mayor que 0,105 %, se requiere una temperatura elevada y larga duración de tiempo de formación de aleación, y la austenita que permanece en el acero se transforma en perlita, por lo que resulta difícil conseguir por un lado elevada resistencia y por otro, buena facilidad de trabajo. Preferentemente, la concentración es de 0,099 % en peso o menos.

Además, en la presente invención, preferentemente se lleva a cabo la formación de aleación a una temperatura de galvarecocido T (K) que satisface:

$$720 \leq T \leq \exp(1,35x[\% \text{ de Al}])$$

en la que [% de Al]: concentración eficaz de Al en el baño del galvanizado (% en peso).

El motivo para limitar la temperatura de formación de aleación T hasta 720 K a un valor de $690 \times \exp(1,35[\% \text{ de Al}])K$ es que si la temperatura de galvarecocido está por debajo de 720 K, no transcurre la formación de aleación o la formación de aleación transcurre de forma insuficiente, lo que da como resultado partes en las cuales no se produce la formación de aleación y que la superficie de metalizado se cubra por una fase η que degrada la aptitud de conformación. Además, si T es mayor que $690 \times \exp(1,35 [\% \text{ de Al}])K$, la formación de aleación transcurre demasiado rápido y se forma una fase Γ poco dúctil en la superficie de la chapa de acero metalizado, de manera que se produce un fallo de la adhesión de metalizado en el momento del procesado.

El motivo para limitar el tiempo desde el metalizado por inmersión en caliente hasta el enfriamiento a una temperatura de 673 K o menos a un valor de 30 segundos a 120 segundos es que si es menor que 30 segundos, la formación de aleación resulta insuficiente lo que tiene como resultado la formación de partes que no tienen aleación y la formación de fase η que cubre la superficie de metalizado, lo que produce una degradación de la aptitud de conformación, mientras que si se encuentra por encima de 120 segundos, la transformación de bainita transcurre demasiado rápido, la cantidad de austenita se vuelve pequeña, y no se puede formar una cantidad suficiente de austenita retenida.

El método de calentamiento en el horno de galvarecocido de la presente invención no se encuentra particularmente limitado. Con tal de que se pueda garantizar la temperatura de la presente invención, se puede usar también tanto calentamiento radiante por medio de un horno de gas común como calentamiento por inducción de alta frecuencia. Además, el método de enfriamiento desde la temperatura pico máxima tras el calor de formación de aleación no constituye un problema. Con tal de que se produzca el bloqueo de calor tras la formación de aleación por medio de un sellado estanco al aire etc., incluso el enfriamiento por medio de reposo resulta suficiente. Tampoco constituye un problema el enfriamiento con gas etc, para lograr un enfriamiento más rápido.

Ejemplos

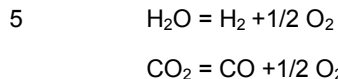
(Ejemplo 1)

Se calentó un plancha formada por cada una de las composiciones de la Tabla 1 hasta 1423 K y se laminó en caliente a una temperatura final de 1183 a 1203 K para obtener una chapa laminada en caliente de 4,5 mm que posteriormente se enrolló a una temperatura de 853 a 953 K. Ésta se sometió a decapado, posteriormente se laminó en frío para obtener un fleje de acero laminado en frío de 1,6 mm, posteriormente se metalizó usando una instalación de galvanizado en continuo por inmersión en caliente de tipo recocado en línea en las condiciones que se muestran en la Tabla 2 para producir una chapa de acero galvarecocido. La instalación usada de galvanizado continuo por inmersión en caliente fue un calentamiento de la chapa por medio de un horno no-oxidante, posterior reducción y recocado de la misma en una zona de reducción. Se ajustó el horno no oxidante a una proporción de aire de combustión de 1,0 para su uso como zona de oxidación. Se proporcionó, a la zona de reducción, un dispositivo para quemar un gas mixto de CO y H₂ e introducir H₂O y CO₂ producidos en el interior de gas de N₂ que contenía un 10 % en volumen de H₂.

Se recoció la chapa al tiempo que se ajustaba para proporcionar un valor que se muestra en la Tabla 2, se sumergió a la temperatura de inmersión (intervalo desde la temperatura pico máxima -20 grados hasta la temperatura pico máxima) durante un tiempo de inmersión de 60 segundos, posteriormente se enfrió desde la temperatura pico máxima hasta 923 K a una tasa media de enfriamiento de 1 grado/segundo, posteriormente desde 923 K hasta 773 K a una tasa media de enfriamiento de 4 grados/segundo y posteriormente se enfrió desde 773 K a una tasa media de enfriamiento de 1,7 grados/segundo o más hasta 723 K, se mantuvo para el baño de metalizado a 723 K, se envió desde 773 K hasta el baño de metalizado en 30 segundos, posteriormente se sometió a galvanizado por

inmersión en caliente y se sometió a formación de aleación a 773 K.

Se encontró PO_2 en el horno de reducción usando la concentración de hidrógeno del horno, la concentración de vapor de agua, la concentración de CO_2 , y la concentración de CO , el valor medido de la temperatura de la atmósfera, y las constantes de equilibrio K_1 y K_2 de las reacciones de equilibrio:



Se encontraron la resistencia a la tracción (TS) y el alargamiento (E1) por medio de corte de una pieza de ensayo JIS N°. 5 a partir de una chapa de acero y llevando a cabo un ensayo de tracción a temperatura ordinaria.

10 Se midió la cantidad de deposición del metalizado disolviendo el metalizado en ácido clorhídrico que contenía un inhibidor y posteriormente usando el método de pesada para la medición. Se determinó el % de Fe en el metalizado disolviendo el metalizado en ácido clorhídrico que contenía un inhibidor y por medio de medición de ICP.

15 Se evaluaron los óxidos que contenían Si presente en las fronteras de grano de cristal y en los granos de cristal de la chapa de acero, por medio de observación de la chapa de acero metalizado pulido y embutido, mediante una imagen SEM a partir de su corte transversal. Se observó el estado de la capa interna de óxido por medio de una imagen SEM. Se evaluaron como Buena las chapas con óxidos que contenían Si observados en las fronteras de grano de cristal y en los granos de cristal, mientras que se evaluaron como Pobre aquellas en las que no se observó ninguno. De manera similar, se observó el espesor de la capa interna de óxido por medio de una imagen SEM. Se midió el espesor desde la interfaz de la chapa de acero y la capa de metalizado hasta la parte en la cual se observaron los óxidos en las fronteras de grano de cristal y en los granos de cristal. Se analizó la composición de la
20 capa interna de óxido usando un EDX unido a un SEM. Se evaluaron como Buena las chapas con picos observados de Si y O, mientras que se evaluaron como Pobre aquellas en las que no se observó ninguno.

25 Se midió el contenido de los óxidos que contenían Si en la chapa de acero por medio de disolución del metalizado en ácido clorhídrico que contenía un inhibidor, posterior disolución de la capa que contenía los óxidos que contenían Si en la chapa de acero por medio de un ácido para separar los óxidos que contenían Si, y posterior medición de la masa.

Se determinó la presencia de FeO por medio de medición con XRD a partir de la superficie de la chapa de acero. Se evaluaron como Buena las chapas en las cuales no se observó pico de difracción de FeO , mientras que se evaluaron como Pobre aquellas en las cuales se observó ese pico de difracción.

30 Se evaluaron las posiciones de $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{SiO}_3$, $(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{SiO}_4$ y SiO_2 por medio de los siguientes criterios mediante observación de los óxidos que contenían Si a partir del corte transversal de una chapa de acero metalizado pulido y embutido por medio de una imagen CMA:

Posiciones de $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{SiO}_3$ y $(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{SiO}_4$

Buena: chapas con óxidos en los que Fe o Mn y Si, O se observan en las mismas posiciones observadas en la superficie de la chapa de acero

35 Pobre: chapas con óxidos en los que Fe o Mn y Si, O se observan en las mismas posiciones no observadas.

Posición de SiO_2

Buena: chapas con óxidos en los que Si y O se observan en las mismas posiciones observadas en el interior de la chapa de acero

40 Pobre: chapas con óxidos en los que Si y O se observan en las mismas posiciones no observadas en el interior de la chapa de acero

45 Se evaluaron los óxidos que contenían Si presente en la capa de metalizado por medio de observación de la chapa de acero metalizado pulido y embutido mediante una imagen SEM a partir de su corte transversal. Se observó el estado de los óxidos por medio de una imagen SEM. Se evaluaron como Buena las chapas en las que se observaron los óxidos que contenían Si en la capa de metalizado, mientras que se evaluaron como Pobre aquellas en las que no se observó ninguno.

Se midió el contenido de óxidos que contenían Si en la capa de metalizado disolviendo el metalizado en ácido clorhídrico que contenía un inhibidor, posteriormente separando los óxidos que contenían Si y a continuación llevando a cabo la pesada.

50 Se evaluaron las posiciones de $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{SiO}_3$, $(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{SiO}_4$ y SiO_2 por medio de observación del corte transversal de las chapas metalizadas pulidas y embutidas en cuanto a óxidos que contenían Si por medio de una imagen CMA. Se evaluaron como Buena las chapas con óxidos en los que Fe o Mn y Si se observan en las mismas posiciones

que fueron observadas en la superficie de la chapa de acero, mientras que se evaluaron como Pobre las chapas con óxidos en los que Fe o Mn y Si, O se observaron en las mismas posiciones que no fueron observadas.

Se juzgó el aspecto del metalizado por medio de observación visual de toda la longitud del rollo de proceso y se puntuó el porcentaje de área no metalizada como se muestra a continuación. Se consideró que las puntuaciones de 3 ó más pasaban el ensayo.

4: porcentaje de área no metalizada menor que 1 %

3: porcentaje de área no metalizada de 1 % a 5 %

2: porcentaje de área no metalizada de 5 % a menos que 10 %

1: porcentaje de área no metalizada de 10 % o más.

- 10 Los resultados de las evaluación se muestran en la Tabla 2. Los Nos. 5, 9, 12, 15, 17, 20, 23, 26, 30, 32, 35, 38, 42 y 45 tuvieron un valor de logPO₂ de horno fuera del intervalo de la presente invención, de manera que los óxidos de Si concentrados en la superficie de la chapa de acero y los casos de ausencia de metalizado presentes condujeron a una evaluación de fallo en cuanto a aspecto. Los Nos. 6, 8, 11, 14, 18, 21, 24, 27, 29, 33, 36, 39, 41 y 44 tuvieron un valor de logPO₂ de horno fuera del intervalo de la presente invención, de manera que no fue posible reducir los óxidos de Fe en la superficie de la chapa de acero y aparecieron zonas con ausencia de metalizado, lo que condujo a una evaluación de fallo en cuanto a aspecto. Las otras chapas de acero preparadas por medio del método de la presente invención fueron una chapa de acero galvarecocido de resistencia elevada y aspecto excelente.

Tabla 1

Símbolo	Ingredientes Químicos (% en masa)								
	C	Si	Mn	P	S	Al	N	Ni	Cu
A	0,02	0,73	1,87	0,006	0,004	0,045	0,0023		
B	0,07	0,43	2,18	0,011	0,002	0,035	0,0028		
C	0,07	0,66	1,55	0,006	0,003	0,283	0,0026		
D	0,07	0,71	2,08	0,004	0,002	0,031	0,0030		
E	0,07	1,14	1,95	0,007	0,003	0,037	0,0027		
F	0,08	1,65	1,80	0,008	0,003	0,027	0,0035		
G	0,10	0,69	2,32	0,009	0,005	0,044	0,0033		
H	0,14	0,50	1,61	0,013	0,004	0,038	0,0042		
I	0,13	0,36	2,11	0,011	0,003	0,026	0,0036		
J	0,14	0,82	2,27	0,008	0,002	0,054	0,0034		
K	0,18	0,94	2,77	0,018	0,004	0,037	0,0039		
L	0,08	1,83	2,35	0,004	0,005	0,063	0,0030		
M	0,09	1,78	1,13	0,008	0,001	0,29	0,0027		
N	0,07	1,14	1,95	0,007	0,003	0,037	0,0027	0,5	0,1
O	0,08	1,83	2,35	0,004	0,005	0,063	0,0030	1,5	

Tabla 2

Capa Interna de oxidación de la chapa de acero										Óxidos de Si de la capa de metalizado											
Muestra N°.	Símbolo Chapa Acero	Temp. pico máxima T (K)	-0,00034T ² + 0,105T - 0,2 [% de Sij ² + 2,1 [% de Sij - 98,8	logPO ₂ de zona de reducción	- 0,00038T ² + 0,107T - 90,4	Resistencia a la tracción (MPa)	Alargamiento (%)	Deposición de metalizado (g/m ²)	% Fe metalizado	Estado	Esesor (µm)	Composición	Cont. Medio (%)	Presencia de FeO	Presencia (Fe, Mn)SiO ₃ , (Fe, Mn) ₂ SiO ₄ /posición	Posición de SiO ₂	Estado	Cont. Medio (%)	Presencia (Fe, Mn)SiO ₃ , (Fe, Mn) ₂ SiO ₄ /posición	A s p e c t o	Observ.
1	E	1093	-22,5	-22	-18,8	621	36	45	10,5	Buena	0,9	Buena	2,4	Buena	Buena	Buena	Buena	0,2	Buena	4	Ej. Inv.
2	E	1103	-22,2	-21	-18,6	618	36	45	10,2	Buena	2,4	Buena	3,2	Buena	Buena	Buena	Buena	0,3	Buena	4	"
3	E	1113	-21,9	-20	-18,4	614	37	45	10,7	Buena	3,1	Buena	3,8	Buena	Buena	Buena	Buena	0,4	Buena	4	"
4	E	1123	-21,6	-19	-18,2	623	36	45	10,4	Buena	4,2	Buena	4,6	Buena	Buena	Buena	Buena	0,5	Buena	4	"
5	E	1093	-22,5	-23	-18,8	627	36	45	4,6	Pobre	-	-	-	Buena	Pobre	Pobre	Pobre	<0,01	Pobre	1	Ej. Comp.
6	E	1123	-21,6	-18	-18,2	610	36	45	6,1	Pobre	-	-	-	Pobre	Pobre	Pobre	Pobre	<0,01	Pobre	2	"
7	B	1033	-25,8	-20	-20,4	602	35	45	11,1	Buena	2,7	Buena	0,9	Buena	Buena	Buena	Buena	0,1	Buena	4	Ej. Inv.
8	B	1043	-25,4	-19	-20,1	598	35	45	5,8	Pobre	-	-	-	Pobre	Pobre	Pobre	Pobre	<0,01	Pobre	2	Ej. Comp.
9	B	1063	-24,7	-25	-19,6	609	35	45	4,9	Pobre	-	-	-	Buena	Pobre	Pobre	Pobre	<0,01	Pobre	1	"
10	C	1053	-24,6	-20	-19,9	548	38	45	10,6	Buena	3,2	Buena	2,1	Buena	Buena	Buena	Buena	0,2	Buena	4	Ej. Inv.
11	C	1063	-24,3	-19	-19,6	543	38	45	6	Pobre	-	-	-	Pobre	Pobre	Pobre	Pobre	<0,01	Pobre	2	Ej. Comp.
12	C	1083	-23,7	-24	-19,1	552	38	45	4,5	Pobre	-	-	-	Buena	Pobre	Pobre	Pobre	<0,01	Pobre	1	"
13	D	1103	-23,0	-21	-18,6	729	28	45	9,9	Buena	2,5	Buena	2,9	Buena	Buena	Buena	Buena	0,3	Buena	4	Ej. Inv.
14	D	1103	-23,0	-18	-18,6	738	28	45	6,1	Pobre	-	-	-	Pobre	Pobre	Pobre	Pobre	<0,01	Pobre	2	Ej. Comp.
15	D	1083	-23,6	-24	-19,1	733	28	45	4,5	Pobre	-	-	-	Buena	Pobre	Pobre	Pobre	<0,01	Pobre	1	"
16	F	1073	-22,4	-21	-19,3	624	35	45	10,8	Buena	3,8	Buena	4	Buena	Buena	Buena	Buena	0,4	Buena	4	Ej. Inv.
17	F	1083	-22,0	-23	-19,1	617	35	45	4,1	Pobre	-	-	-	Buena	Pobre	Pobre	Pobre	<0,01	Pobre	1	Ej. Comp.
18	F	1103	-21,4	-18	-18,6	620	35	45	6,2	Pobre	-	-	-	Pobre	Pobre	Pobre	Pobre	<0,01	Pobre	2	"
19	G	1043	-24,9	-21	-20,1	781	29	45	10	Buena	3	Buena	1,7	Buena	Buena	Buena	Buena	0,2	Buena	4	Ej. Inv.
20	G	1053	-24,6	-19	-19,9	785	29	45	4,7	Pobre	-	-	-	Buena	Pobre	Pobre	Pobre	<0,01	Pobre	2	Ej. Comp.
21	G	1073	-23,9	-24	-19,3	787	29	45	5,8	Pobre	-	-	-	Pobre	Pobre	Pobre	Pobre	<0,01	Pobre	1	"

Tabla 2 (continuación)

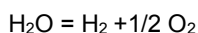
Capa Interna de oxidación de la chapa de acero										Óxidos de Si de la capa de metalizado												
Muestra N°.	Símbolo Chapa Acero	Temperatura máxima T (K)	- 0,000034T ² + 0,105T - 0,2 [% de Si] ² + 2,1 [% de Si] ¹ - 98,8	logP O ₂ de zona de reducción	- 0,0000 38T ⁻² + 0,107T - 90,4	Resistencia a la tracción (MPa)	Alargamiento (%)	Deposición de metalizado (g/m ²)	% Fe metalizado	Estado	Espe-sor (µm)	Composición	Contenido Medio (%)	Presencia de FeO	Presencia (Fe, Mn)SiO ₃ (Fe, Mn) ₂ SiO ₄ /posición	Posición de SiO ₂	Estado	Contenido Medio (%)	Presencia (Fe, Mn)SiO ₃ (Fe, Mn) ₂ SiO ₄ /posición	Aspecto	Observ.	
22	H	1063	-24,6	-20	-19,6	633	26	45	10,9	Buena	2,3	Buena	1,3	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena	0,1	Buena	4	Ej. Inv.
23	H	1083	-24,0	-18	-19,1	631	26	45	5	Pobre	-	-	-	Buena	Pobre	Pobre	Pobre	Pobre	<0,01	Pobre	1	Ej. Comp
24	H	1053	-24,9	-25	-19,9	639	26	45	5,9	Pobre	-	-	-	Pobre	Pobre	Pobre	Pobre	Pobre	<0,01	Pobre	2	"
25	I	1043	-25,5	-21	-20,1	685	22	45	10,3	Buena	1,9	Buena	0,8	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena	0,1	Buena	4	Ej. Inv.
26	I	1063	-24,9	-19	-19,6	672	22	45	5,2	Pobre	-	-	-	Buena	Pobre	Pobre	Pobre	Pobre	<0,01	Pobre	1	Ej.
27	I	1033	-25,9	-26	-20,4	669	22	45	6	Pobre	-	-	-	Pobre	Pobre	Pobre	Pobre	Pobre	<0,01	Pobre	2	"
28	J	1043	-24,7	-21	-20,1	832	27	45	10,7	Buena	4,1	Buena	1,7	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena	0,2	Buena	4	Ej. Inv.
29	J	1093	-23,1	-18	-18,8	819	27	45	6,3	Pobre	-	-	-	Pobre	Pobre	Pobre	Pobre	Pobre	<0,01	Pobre	2	Ej.
30	J	1063	-24,3	-25	-19,9	825	27	45	4,8	Pobre	-	-	-	Buena	Pobre	Pobre	Pobre	Pobre	<0,01	Pobre	1	"
31	K	1043	-24,5	-21	-20,1	1125	8	45	11	Buena	4,6	Buena	3,5	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena	0,4	Buena	4	Ej. Inv.
32	K	1053	-24,1	-25	-19,9	1121	8	45	4,2	Pobre	-	-	-	Buena	Pobre	Pobre	Pobre	Pobre	<0,01	Pobre	1	Ej.
33	K	1073	-23,5	-20	-19,3	1117	8	45	6,1	Pobre	-	-	-	Pobre	Pobre	Pobre	Pobre	Pobre	<0,01	Pobre	2	"
34	L	1103	-21,2	-19	-18,6	879	27	45	10,5	Buena	5	Buena	8,3	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena	0,8	Buena	4	Ej. Inv.
35	L	1113	-20,9	-21	-18,4	884	27	45	3,6	Pobre	-	-	-	Buena	Pobre	Pobre	Pobre	Pobre	<0,01	Pobre	1	Ej.
36	L	1093	-21,5	-18	-18,8	892	27	45	5,8	Pobre	-	-	-	Pobre	Pobre	Pobre	Pobre	Pobre	<0,01	Pobre	2	Comp
37	M	1103	-21,2	-20	-18,6	784	27	45	10	Buena	4,4	Buena	5,9	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena	0,6	Buena	4	Ej. Inv.
38	M	1113	-20,9	-22	-18,4	780	27	45	4	Pobre	-	-	-	Buena	Pobre	Pobre	Pobre	Pobre	<0,01	Pobre	1	Ej.
39	M	1093	-21,5	-18	-18,8	786	27	45	5,7	Pobre	-	-	-	Pobre	Pobre	Pobre	Pobre	Pobre	<0,01	Pobre	2	"
40	N	1073	-23,1	-20	-19,3	612	37	45	10,6	Buena	3,9	Buena	4,2	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena	0,4	Buena	4	Ej. Inv.
41	N	1093	-22,5	-18	-18,8	627	37	45	6	Pobre	-	-	-	Pobre	Pobre	Pobre	Pobre	Pobre	<0,01	Pobre	2	Ej.
42	N	1123	-21,6	-22	-18,2	618	37	45	4,6	Pobre	-	-	-	Buena	Pobre	Pobre	Pobre	Pobre	<0,01	Pobre	1	"
43	O	1103	-21,2	-20	-18,6	881	27	45	10,1	Buena	4,8	Buena	7,1	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena	0,7	Buena	4	Ej. Inv.
44	O	1113	-20,9	-18	-18,4	876	27	45	5,9	Pobre	-	-	-	Pobre	Pobre	Pobre	Pobre	Pobre	<0,01	Pobre	2	Ej.
45	O	1093	-21,5	-22	-18,8	880	27	45	3,5	Pobre	-	-	-	Buena	Pobre	Pobre	Pobre	Pobre	<0,01	Pobre	1	"

(Ejemplo 2)

Se calentó un plancha formada por cada una de las composiciones de la Tabla 1 hasta 1423 K y se laminó en caliente a una temperatura final de 1183 a 1203 K para obtener una chapa laminada en caliente de 4,5 mm que posteriormente se enrolló a una temperatura de 853 a 953 K. Ésta se sometió a decapado, posteriormente se laminó en frío para obtener un fleje de acero laminado en frío de 1,6 mm, posteriormente se metalizó usando una instalación de galvanizado en continuo por inmersión en caliente de tipo recocido en línea en las condiciones que se muestran en la Tabla 3 para producir una chapa de acero galvarecocido. La instalación usada de galvanizado continuo por inmersión en caliente fue un calentamiento de la chapa por medio de un horno no-oxidante, posterior reducción y recocido de la misma en una zona de reducción. Se ajustaron el horno no oxidante y la zona elevando la temperatura usando su calor residual hasta un punto de rocío de 283 K para su uso como una zona de oxidación. Se proporcionó, a la zona de reducción, un dispositivo para quemar un gas mixto de CO y H₂ e introducir H₂O y CO₂ producidos en el interior de gas N₂ que contenía 10 % en volumen de H₂.

Se recoció la chapa al tiempo que se ajustaba para proporcionar un valor que se muestra en la Tabla 3, se sumergió a la temperatura de inmersión (intervalo desde la temperatura pico máxima -20 grados hasta la temperatura pico máxima) durante un tiempo de inmersión de 60 segundos, posteriormente se enfrió desde la temperatura pico máxima hasta 923 K a una tasa media de enfriamiento de 1 grado/segundo, posteriormente desde 923 K hasta 773 K a una tasa media de enfriamiento de 4 grados/segundo y posteriormente se enfrió desde 773 K a una tasa media de enfriamiento de 1,7 grados/segundo o más hasta 723 K, se mantuvo para el baño de metalizado a 723 K, se envió desde 773 K al baño de metalizado en 30 segundos, posteriormente se sometió a galvanizado por inmersión en caliente y se sometió a formación de aleación a 773 K.

Se encontró PO₂ en el horno de reducción usando la concentración de hidrógeno del horno, la concentración de vapor de agua, la concentración de CO₂, y la concentración de CO, el valor medido de la temperatura de la atmósfera, y las constantes de equilibrio K₁ y K₂ de las reacciones de equilibrio:



Se encontraron la resistencia a la tracción (TS) y el alargamiento (E1) por medio de corte de una pieza de ensayo JIS N°. 5 a partir de una chapa de acero y llevando a cabo un ensayo de tracción a temperatura ordinaria.

Se midió la cantidad de deposición del metalizado disolviendo el metalizado en ácido clorhídrico que contenía un inhibidor y posteriormente usando el método de pesada para la medición. Se determinó el % de Fe en el metalizado disolviendo el metalizado en ácido clorhídrico que contenía un inhibidor y por medio de medición de ICP.

Se evaluaron los óxidos que contenían Si presente en las fronteras de grano de cristal y en los granos de cristal de la chapa de acero, por medio de observación de la chapa de acero metalizado pulido y embutido, mediante una imagen SEM a partir de su corte transversal. Se observó el estado de la capa interna de óxido por medio de una imagen SEM. Se evaluaron como Buena las chapas con óxidos que contenían Si observados en las fronteras de grano de cristal y en los granos de cristal, mientras que se evaluaron como Pobre aquellas en las que no se observó ninguno. De manera similar, se observó el espesor de la capa interna de óxido por medio de una imagen SEM. Se midió el espesor desde la interfaz de la chapa de acero y la capa de metalizado hasta la parte en la cual se observaron los óxidos en las fronteras de grano de cristal y en los granos de cristal. Se analizó la composición de la capa interna de óxido usando un EDX unido a un SEM. Se evaluaron como Buena las chapas con picos observados de Si y O, mientras que se evaluaron como Pobre aquellas en las que no se observó ninguno.

Se midió el contenido de los óxidos que contenían Si en la chapa de acero por medio de disolución del metalizado en ácido clorhídrico que contenía un inhibidor, posterior disolución de la capa que contenía los óxidos que contenían Si en la chapa de acero por medio de un ácido para separar los óxidos que contenían Si, y posterior pesada.

Se determinó la presencia de FeO por medio de medición con XRD a partir de la superficie de la chapa de acero. Se evaluaron como Buena las chapas en las cuales no se observó pico de difracción de FeO, mientras que se evaluaron como Pobre aquellas en las cuales se observó ese pico de difracción.

Se evaluaron las posiciones de (Fe, Mn)SiO₃, (Fe, Mn)₂SiO₄ y SiO₂ por medio de los siguientes criterios mediante observación de los óxidos que contenían Si a partir del corte transversal de una chapa de acero metalizado pulido y embutido por medio de una imagen CMA:

Posiciones de (Fe, Mn)SiO₃ y (Fe, Mn)₂SiO₄

Buena: chapas con óxidos en los que Fe o Mn y Si, O se observan en las mismas posiciones observadas en la superficie de la chapa de acero

Pobre: chapas con óxidos en los que Fe o Mn y Si, O se observan en las mismas posiciones no observadas.

Posición de SiO₂

Buena: chapas con óxidos en los que Si y O se observan en las mismas posiciones observadas en el interior de la chapa de acero

Pobre: chapas con óxidos en los que Si y O se observan en las mismas posiciones no observadas en el interior de la chapa de acero

5 Se evaluaron los óxidos que contenían Si presente en la capa de metalizado por medio de observación de la chapa de acero metalizado pulido e embutido mediante una imagen SEM a partir de su corte transversal. Se observó el estado de los óxidos por medio de una imagen SEM. Se evaluaron como Buena las chapas en las que se observaron los óxidos que contenían Si en la capa de metalizado, mientras que se evaluaron como Pobre aquellas en las que no se observó ninguno.

10 Se midió el contenido de óxidos que contenían Si en la capa de metalizado disolviendo el metalizado en ácido clorhídrico que contenía un inhibidor, posteriormente separando los óxidos que contenían Si y a continuación midiendo la masa.

15 Se evaluaron las posiciones de $(\text{Fe, Mn})\text{SiO}_3$, $(\text{Fe, Mn})_2\text{SiO}_4$ y SiO_2 por medio de los siguientes criterios mediante observación de óxidos que contenían Si a partir del corte transversal de una chapa de acero metalizado pulido y embutido por medio de una imagen CMA. Se evaluaron como Buena las chapas con óxidos en los que Fe o Mn y Si se observaron en las mismas posiciones que fueron observadas en la superficie de la chapa de acero, mientras que se evaluaron como Pobre las chapas con óxidos en los que Fe o Mn y Si, O se observaron en las mismas posiciones que no fueron observadas.

20 Se juzgó el aspecto del metalizado por medio de observación visual de toda la longitud del rollo de proceso y se puntuó el porcentaje de área no metalizada como se muestra a continuación. Se consideró que las puntuaciones de 3 ó más pasaban el ensayo.

4: porcentaje de área no metalizada menor que 1 %

3: porcentaje de área no metalizada de 1 % a menos que 5 %

2: porcentaje de área no metalizada de 5 % a menos que 10 %

25 1: porcentaje de área no metalizada de 10 % o más.

30 Los resultados de las evaluación se muestran en la Tabla 3. Los Nos. 5, 9, 12, 15, 17, 20, 23, 26, 30, 32, 35, 38, 42 y 45 tuvieron un valor de $\log\text{PO}_2$ de horno fuera del intervalo de la presente invención, de manera que los óxidos de Si concentrados en la superficie de la chapa de acero y los casos de ausencia de metalizado presentes condujeron a una evaluación de fallo en cuanto a aspecto. Los Nos. 6, 8, 11, 14, 18, 21, 24, 27, 29, 33, 36, 39, 41 y 44 tuvieron un valor de $\log\text{PO}_2$ de horno fuera del intervalo de la presente invención, de manera que no fue posible reducir los óxidos de Fe en la superficie de la chapa de acero y aparecieron zonas con ausencia de metalizado, lo que condujo a una evaluación de fallo en cuanto a aspecto. Las otras chapas de acero preparadas por medio del método de la presente invención fueron una chapa de acero galvarecocado de resistencia elevada y aspecto excelente.

35

Tabla 3

Muestra N°	Símbolo Chapero	Tem. pico máxima T (K)	Capa Interna de oxidación de la chapa de acero										Óxidos de Si de la capa de metalizado					Aspecto	Observ.
			- 0,00003 4T ² + 0,105T - 0,2 [% de Si] ² + 2,1 [% de Si] - 98,8	logPO ₂ de zona de reducci ón	- 0,00 T ² + 0,10 7T - 90,4	Resistencia a la tracción (MPa)	Alargamiento (%)	Deposición de metalizado (g/m ²)	% Fe metalizado	Estado	Espe sor (µm)	Compo sición	Cont. Medio (%)	Presencia de FeO	Presencia cia (Fe, Mn)SiO ₃ , (Fe, Mn) ₂ Si O ₄ /posició n	Presencia cia (Fe, Mn)SiO ₃ , (Fe, Mn) ₂ Si O ₄ /posició n	Estado	Cont. Medio (%)	Observ.
1	E	1093	-22,5	-22	-18,8	622	36	45	10,3	Buena	0,9	Buena	2,3	Buena	Pobre	Buena	Buena	0,2	Ej. Inv.
2	E	1103	-22,2	-21	-18,6	615	36	45	10,4	Buena	2,4	Buena	3,2	Buena	Buena	Buena	Buena	0,3	"
3	E	1113	-21,9	-20	-18,4	609	37	45	10,1	Buena	3,1	Buena	3,9	Buena	Buena	Buena	Buena	0,4	"
4	E	1123	-21,6	-19	-18,2	617	36	45	10,8	Buena	4,2	Buena	4,5	Buena	Buena	Buena	Buena	0,5	"
5	E	1093	-22,5	-23	-18,8	623	36	45	5,2	Pobre	-	-	-	Buena	Pobre	Pobre	Pobre	<0,0	Ej. Comp.
6	E	1123	-21,6	-18	-18,2	616	36	45	6,5	Pobre	-	-	-	Pobre	Pobre	Pobre	Pobre	<0,0	"
7	B	1033	-25,8	-20	-20,4	602	35	45	10,9	Buena	2,8	Buena	0,8	Buena	Buena	Buena	Buena	0,1	Ej. Inv.
8	B	1043	-25,4	-19	-20,1	596	35	45	5,6	Pobre	-	-	-	Pobre	Pobre	Pobre	Pobre	<0,0	Ej. Comp.
9	B	1063	-24,7	-25	-19,6	607	35	45	4,7	Pobre	-	-	-	Buena	Pobre	Pobre	Pobre	<0,0	"
10	C	1053	-24,6	-20	-19,9	546	38	45	10,7	Buena	3,3	Buena	2,2	Buena	Buena	Buena	Buena	0,2	Ej. Inv.
11	C	1063	-24,3	-19	-19,6	544	38	45	6,1	Pobre	-	-	-	Pobre	Pobre	Pobre	Pobre	<0,0	Ej. Comp.
12	C	1083	-23,7	-24	-19,1	553	38	45	4,6	Pobre	-	-	-	Buena	Pobre	Pobre	Pobre	<0,0	"
13	D	1103	-23,0	-21	-18,6	730	28	45	10,2	Buena	2,4	Buena	3	Buena	Buena	Buena	Buena	0,3	Ej. Inv.
14	D	1103	-23,0	-18	-18,6	739	28	45	6,4	Pobre	-	-	-	Pobre	Pobre	Pobre	Pobre	<0,0	Ej. Comp.
15	D	1083	-23,6	-24	-19,1	735	28	45	4,9	Pobre	-	-	-	Buena	Pobre	Pobre	Pobre	<0,0	"
16	F	1073	-22,4	-21	-19,3	621	35	45	10,6	Buena	4	Buena	4,1	Buena	Buena	Buena	Buena	0,4	Ej. Inv.
17	F	1083	-22,0	-23	-19,1	614	35	45	4,1	Pobre	-	-	-	Buena	Pobre	Pobre	Pobre	<0,0	Ej. Comp.
18	F	1103	-21,4	-18	-18,6	617	35	45	6,3	Pobre	-	-	-	Pobre	Pobre	Pobre	Pobre	<0,0	"
19	G	1043	-24,9	-21	-20,1	783	29	45	9,9	Buena	2,9	Buena	1,8	Buena	Buena	Buena	Buena	0,2	Ej. Inv.
20	G	1053	-24,6	-19	-19,9	777	29	45	4,6	Pobre	-	-	-	Buena	Pobre	Pobre	Pobre	<0,0	Ej. Comp.
21	G	1073	-23,9	-24	-19,3	775	29	45	5,7	Pobre	-	-	-	Pobre	Pobre	Pobre	Pobre	<0,0	"
22	H	1063	-24,6	-20	-19,6	632	26	45	11,1	Buena	2,4	Buena	1,3	Buena	Buena	Buena	Buena	0,1	Ej. Inv.
23	H	1083	-24,0	-18	-19,1	639	26	45	4,9	Pobre	-	-	-	Buena	Pobre	Pobre	Pobre	<0,0	Ej. Comp.
24	H	1053	-24,9	-25	-19,9	629	26	45	6,2	Pobre	-	-	-	Pobre	Pobre	Pobre	Pobre	<0,0	"
25	I	1043	-25,5	-21	-20,1	668	22	45	10,2	Buena	2,1	Buena	0,9	Buena	Buena	Buena	Buena	0,1	Ej. Inv.

Tabla 3 (continuación)

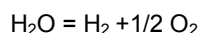
Mu estr a N°.	Sim bolo Cha pa Acer o	Tem p. pico máxi ma T (K)	- 0,00034T + 0,105T - 0,2 [% de Si] + 2,1 [% de Si] - 98,8	logPO ₂ de zona de reducci ón	- 0,00 0038 T ² + 0,10 7T - 90,4	Resiste ncia a la tracció n (MPa)	Alarga miento (%)	Deposi ción de metaliz ado (g/m ²)	% Fe metaliz ado	Capa interna de oxidación de la chapa de acero						Óxidos de Si de la capa de metalizado				A s p e c t o	Observ. "
										Estado	Espe sor (μm)	Compo sición	Cont - Medi o (%)	Presen cia de FeO	Presen cia (Fe, Mn)SiO ₃ , (Fe, Mn) ₂ Si O ₄ /posició n	Posició n de SiO ₂	Estado	Cont. Medio (%)	Presen cia (Fe, Mn)SiO ₃ , (Fe, Mn) ₂ Si O ₄ /posició n		
26	I	1063	-24,9	-19	-19,6	671	22	45	5,1	Pobre	-	-	-	Buena	Pobre	Pobre	Pobre	<0,01	Pobre	1	Ej. Comp
27	I	1033	-25,9	-26	-20,4	675	22	45	5,9	Pobre	-	-	-	Pobre	Pobre	Pobre	Pobre	<0,01	Pobre	2	"
28	J	1043	-24,7	-21	-20,1	830	27	45	10,7	Buena	4,3	Buena	1,9	Buena	Buena	Buena	Buena	0,2	Buena	4	Ej. Inv.
29	J	1093	-23,1	-18	-18,8	820	27	45	6,2	Pobre	-	-	-	Pobre	Pobre	Pobre	Pobre	<0,01	Pobre	2	Ej.
30	J	1053	-24,3	-25	-19,9	826	27	45	4,9	Pobre	-	-	-	Buena	Pobre	Pobre	Pobre	<0,01	Pobre	1	"
31	K	1043	-24,5	-21	-20,1	1124	8	45	10,9	Buena	4,5	Buena	3,7	Buena	Buena	Buena	Buena	0,4	Buena	4	Ej. Inv.
32	K	1053	-24,1	-25	-19,9	1118	8	45	4,3	Pobre	-	-	-	Buena	Pobre	Pobre	Pobre	<0,01	Pobre	1	Ej. Comp
33	K	1073	-23,5	-20	-19,3	1230	8	45	6,2	Pobre	-	-	-	Pobre	Pobre	Pobre	Pobre	<0,01	Pobre	2	"
34	L	1103	-21,2	-19	-18,6	877	27	45	9,9	Buena	4,9	Buena	8,2	Buena	Buena	Buena	Buena	0,8	Buena	4	Ej. Inv.
35	L	1113	-20,9	-21	-18,4	882	27	45	3,5	Pobre	-	-	-	Buena	Pobre	Pobre	Pobre	<0,01	Pobre	1	Ej. Comp
36	L	1093	-21,5	-18	-18,8	889	27	45	5,7	Pobre	-	-	-	Pobre	Pobre	Pobre	Pobre	<0,01	Pobre	2	"
37	M	1103	-21,2	-20	-18,6	785	27	45	10,5	Buena	4,4	Buena	6,2	Buena	Buena	Buena	Buena	0,6	Buena	4	Ej. Inv.
38	M	1113	-20,9	-22	-18,4	781	27	45	3,9	Pobre	-	-	-	Buena	Pobre	Pobre	Pobre	<0,01	Pobre	1	Ej.
39	M	1093	-21,5	-18	-18,8	787	27	45	5,8	Pobre	-	-	-	Pobre	Pobre	Pobre	Pobre	<0,01	Pobre	2	"
40	N	1073	-23,1	-20	-19,3	615	37	45	10,6	Buena	3,8	Buena	4,4	Buena	Buena	Buena	Buena	0,4	Buena	4	Ej. Inv.
41	N	1093	-22,5	-18	-18,8	625	37	45	6	Pobre	-	-	-	Pobre	Pobre	Pobre	Pobre	<0,01	Pobre	2	Ej. Comp
42	N	1123	-21,6	-22	-18,2	618	37	45	4,5	Pobre	-	-	-	Buena	Pobre	Pobre	Pobre	<0,01	Pobre	1	"
43	O	1103	-21,2	-20	-18,6	879	27	45	10,3	Buena	4,8	Buena	6,8	Buena	Buena	Buena	Buena	0,7	Buena	4	Ej. Inv.
44	O	1113	-20,9	-18	-18,4	873	27	45	6,2	Pobre	-	-	-	Pobre	Pobre	Pobre	Pobre	<0,01	Pobre	2	Ej.
45	O	1093	-21,5	-22	-18,8	882	27	45	3,3	Pobre	-	-	-	Buena	Pobre	Pobre	Pobre	<0,01	Pobre	1	"

(Ejemplo 3)

Se calentó una plancha formada por cada una de las composiciones de la Tabla 1 hasta 1423 K y se laminó en caliente a una temperatura final de 1183 a 1203 K para obtener una chapa laminada en caliente de 4,5 mm que posteriormente se enrolló a una temperatura de 853 a 953 K. Ésta se sometió a decapado, posteriormente se laminó en frío para obtener un fleje de acero laminado en frío de 1,6 mm, posteriormente se metalizó usando una instalación de galvanizado en continuo por inmersión en caliente de tipo recocido en línea en las condiciones que se muestran en la Tabla 3 para producir una chapa de acero galvarecocido por inmersión en caliente. La instalación usada de galvanizado continuo por inmersión en caliente fue un calentamiento de la chapa por medio de un horno no-oxidante, posterior reducción y recocido de la misma en una zona de reducción. Se ajustaron el horno no oxidante y la zona elevando la temperatura usando su calor residual hasta un punto de rocío de 283 K para su uso como una zona de oxidación, mientras que se ajustó el horno no oxidante con una proporción de airea de combustión de 1,0 para su uso como zona de oxidación. Se proporcionó, a la zona de reducción, un dispositivo para quemar un gas mixto de CO y H₂ e introducir H₂O y CO₂ producidos en el interior de gas N₂ que contenía 10 % en volumen de H₂. Se ajustó el valor de logPO₂ del potencial de oxígeno en el horno para proporcionar el valor que se muestra en la Tabla 3.

Se recoció la chapa al tiempo que se ajustaba para proporcionar un valor que se muestra en la Tabla 3, se sumergió a la temperatura de inmersión (intervalo desde la temperatura pico máxima -20 grados hasta la temperatura pico máxima) durante un tiempo de inmersión de 60 segundos.

Se encontró PO₂ en el horno de reducción usando la concentración de hidrógeno del horno, la concentración de vapor de agua, la concentración de CO₂, y la concentración de CO, el valor medido de la temperatura de la atmósfera, y las constantes de equilibrio K₁ y K₂ de las reacciones de equilibrio:



Se encontraron la resistencia a la tracción (TS) y el alargamiento (E1) por medio de corte de una pieza de ensayo JIS N°. 5 a partir de una chapa de acero y llevando a cabo un ensayo de tracción a temperatura ordinaria.

Se midió la cantidad de deposición del metalizado disolviendo el metalizado en ácido clorhídrico que contenía un inhibidor y posteriormente usando el método de pesada para la medición. Se determinó el % de Fe en el metalizado disolviendo el metalizado en ácido clorhídrico que contenía un inhibidor y por medio de medición de ICP.

Se evaluaron los óxidos que contenían Si presente en las fronteras de grano de cristal y en los granos de cristal de la chapa de acero, por medio de observación de la chapa de acero metalizado pulido y embutido, mediante una imagen SEM a partir de su corte transversal. Se observó el estado de la capa interna de óxido por medio de una imagen SEM. Se evaluaron como Buena las chapas con óxidos que contenían Si observados en las fronteras de grano de cristal y en los granos de cristal, mientras que se evaluaron como Pobre aquellas en las que no se observó ninguno. De manera similar, se observó el espesor de la capa interna de óxido por medio de una imagen SEM. Se midió el espesor desde la interfaz de la chapa de acero y la capa de metalizado hasta la parte en la cual se observaron los óxidos en las fronteras de grano de cristal y en los granos de cristal. Se analizó la composición de la capa interna de óxido usando un EDX unido a un SEM. Se evaluaron como Buena las chapas con picos observados de Si y O, mientras que se evaluaron como Pobre aquellas en las que no se observó ninguno.

Se midió el contenido de los óxidos que contenían Si en la chapa de acero por medio de disolución del metalizado en ácido clorhídrico que contenía un inhibidor, posterior disolución de la capa que contenía los óxidos que contenían Si en la chapa de acero por medio de un ácido para separar los óxidos que contenían Si, y posterior pesada.

Se evaluaron los óxidos que contenían Si presente en la capa de metalizado por medio de observación de la chapa de acero metalizado pulido e embutido mediante una imagen SEM a partir de su corte transversal. Se observó el estado de los óxidos por medio de una imagen SEM. Se evaluaron como Buena las chapas en las que se observaron los óxidos que contenían Si en la capa de metalizado, mientras que se evaluaron como Pobre aquellas en las que no se observó ninguno.

Se midió el contenido de óxidos que contenían Si en la capa de metalizado disolviendo el metalizado en ácido clorhídrico que contenía un inhibidor, posteriormente separando los óxidos que contenían Si y a continuación llevando a cabo la pesada.

Se juzgó el aspecto del metalizado por medio de puntuación del porcentaje de área no metalizada del rollo como se muestra a continuación. Se consideró que las puntuaciones de 3 ó más pasaban el ensayo.

4: porcentaje de área no metalizada menor que 1 %

3: porcentaje de área no metalizada de 1 % a menos que 5 %

2: porcentaje de área no metalizada de 5 % a menos que 10 %

1: porcentaje de área no metalizada de 10 % o más.

Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3. El método de la presente invención permite la producción de una chapa de acero galvarecocido por inmersión en caliente de elevada resistencia y excelente en cuanto a humectabilidad del metalizado.

5 En particular, los métodos de producción mostrados en los Nos. 1, 2, 3, 4, 6, 7, 9, 10, 11, 12, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 24, 25, 26, 28, 29 y 30 son apropiados para la tasa de enfriamiento en el horno de recocido, la concentración eficaz de Al en el baño de galvanizado por inmersión en caliente, y la temperatura de formación de aleación, de manera que se puede producir una chapa de acero galvarecocido de elevada resistencia y facilidad de trabajo excelente.

10

Tabla 4

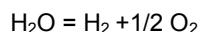
Mu estr a Nº.	Simb olo Chap a Acer o	Tem p. pico en reco rido (K)	logP O ₂ de zona redu cción	Tasa de enfriam iento media hasta 650 K (°/s)	Tasa de enfriam iento media hasta 500 K (°/s)	Tem p. final de enfri amiento (K)	Tem p. baño (K)	Conc. eficaz de Al (%)	Tiempo de manten. a 500 °C para baño de metaliza do (s)	Resist. a la tracción (MPa)	Alarg amiento (%)	Adhe sión de metal izado (g/(m ²))	Metal izado de Fe (%)	Capa de oxidación interna de Si de chapa de acero				Capa de oxidación de Si de capa de metalizado		A sp ec to v.	O
														Estado	Espe sor (µm)	Comp.	Cont. Medi o (%)	Estado	Cont. Medi o (%)		
1	A	1043	-22	5	15	723	723	0,098	5	423	38	36	10,5	Buena	1	Buena	1,8	Buena	0,2	4	Ej
2	B	1033	-23	2	8	723	723	0,098	30	597	35	37	10,6	Buena	0,6	Buena	1,1	Buena	0,1	4	"
3	B	1033	-23	2	8	738	738	0,098	30	610	34	35	10,7	Buena	0,6	Buena	1,1	Buena	0,1	4	"
4	B	1033	-23	2	8	713	713	0,098	30	595	35	38	10,5	Buena	0,6	Buena	1,1	Buena	0,1	4	"
5	B	993	-23	2	8	723	723	0,098	30	967	5	36	10,8	Buena	0,6	Buena	1,1	Buena	0,1	4	"
6	C	1053	-22	3	10	723	723	0,098	40	543	38	35	9,8	Buena	1	Buena	1,7	Buena	0,2	4	"
7	C	1053	-22	3	10	723	723	0,098	40	522	35	37	11,4	Buena	1	Buena	1,7	Buena	0,2	4	"
8	C	1073	-22	3	6	723	723	0,098	30	516	26	38	12,5	Buena	1	Buena	1,7	Buena	0,2	4	"
9	D	1043	-22	1	6	723	723	0,098	35	595	36	40	10,7	Buena	1	Buena	1,8	Buena	0,2	4	"
10	D	1103	-19	1	6	723	723	0,098	35	734	28	36	9,5	Buena	1	Buena	1,8	Buena	0,2	4	"
11	E	1053	-21	2	7	723	723	0,097	30	600	37	35	10,4	Buena	1,5	Buena	2,8	Buena	0,3	4	"
12	E	1093	-20	1	4	723	723	0,097	30	611	36	36	10,8	Buena	1,5	Buena	2,8	Buena	0,3	4	"
13	E	1093	-20	15	18	723	723	0,097	5	718	14	39	10,6	Buena	1,5	Buena	2,8	Buena	0,3	4	"
14	E	1093	-20	1	4	723	723	0,097	20	604	29	36	10,7	Buena	1,5	Buena	2,8	Buena	0,3	4	"
15	E	1093	-20	1	4	723	723	0,097	150	627	39	36	10,2	Buena	1,5	Buena	2,8	Buena	0,3	4	"
16	F	1073	-20	2	4	723	723	0,095	35	620	35	37	9,9	Buena	2,2	Buena	4	Buena	0,4	4	"
17	G	1043	-21	0,8	3	723	723	0,098	50	777	29	38	10,5	Buena	1	Buena	1,7	Buena	0,2	4	"
18	H	1063	-21	2	4	723	723	0,098	30	627	26	37	10,7	Buena	1	Buena	1,3	Buena	0,1	4	"
19	I	1033	-20	2	10	723	723	0,098	30	683	22	36	10,3	Buena	0,6	Buena	0,9	Buena	0,1	4	"
20	J	1043	-22	3	12	723	723	0,098	30	828	27	39	10,5	Buena	1,2	Buena	2,1	Buena	0,2	4	"
21	J	1043	-22	3	12	723	723	0,098	30	670	18	41	12,6	Buena	1,2	Buena	2,1	Buena	0,2	4	"
22	J	1043	-22	0,3	15	723	723	0,098	30	695	18	38	10,8	Buena	1,2	Buena	2,1	Buena	0,2	4	"
23	J	1043	-22	5	1	723	723	0,098	90	645	19	35	10,5	Buena	1,2	Buena	2,1	Buena	0,2	4	"
24	K	1043	-21	2	4	723	723	0,098	30	1120	8	36	10,6	Buena	1,5	Buena	2,3	Buena	0,2	4	"
25	L	1103	-20	2	4	723	738	0,095	30	875	27	37	10,4	Buena	2,7	Buena	4,5	Buena	0,5	4	"
26	L	1103	-20	2	4	743	738	0,095	30	875	27	38	10,7	Buena	2,7	Buena	4,5	Buena	0,5	4	"
27	L	1103	-20	2	4	738	723	0,095	30	798	21	38	12,7	Buena	2,7	Buena	4,5	Buena	0,5	4	"
28	M	1103	-20	2	4	723	723	0,095	30	783	27	36	10,6	Buena	2,5	Buena	4,4	Buena	0,4	4	"
29	N	1073	-21	2	7	723	723	0,097	30	600	37	35	10,5	Buena	1,5	Buena	2,8	Buena	0,3	4	"
30	O	1103	-20	2	4	723	723	0,098	30	875	27	37	10,8	Buena	2,7	Buena	4,5	Buena	0,4	4	"

(Ejemplo 4)

Se calentó un plancha formada por la composición E de la Tabla 1 hasta 1423 K y se laminó en caliente a una temperatura final de 1183 a 1203 K para obtener una chapa laminada en caliente de 4,5 mm que posteriormente se enrolló a una temperatura de 853 a 953 K. Ésta se sometió a decapado, posteriormente se laminó en frío para obtener un fleje de acero laminado en frío de 1,6 mm, posteriormente se metalizó usando una instalación de galvanizado en continuo por inmersión en caliente que usaba un horno de recocido de tipo tubo radiante completo en las condiciones que se muestran en la Tabla 5 para producir una chapa de acero galvarecocido. Se proporcionó un dispositivo a la zona de reducción para quemar un gas mixto de CO y H₂ e introducir H₂O y CO₂ producidos en el interior de gas N₂ que contenía 10 % en volumen de H₂.

Se recoció la chapa al tiempo que se ajustaba para proporcionar un valor que se muestra en la Tabla 5, se sumergió a la temperatura de inmersión (intervalo desde la temperatura pico máxima -20 grados hasta la temperatura pico máxima) durante un tiempo de inmersión de 60 segundos, posteriormente se enfrió desde la temperatura pico máxima hasta 923 K a una tasa media de enfriamiento de 1 grado/segundo, posteriormente desde 923 K hasta 773 K a una tasa media de enfriamiento de 4 grados/segundo y posteriormente se enfrió desde 773 K a una tasa media de enfriamiento de 1,7 grados/segundo o más hasta 723 K, se mantuvo hasta el baño de metalizado a 723 K, se envió desde 773 K al baño de metalizado en 30 segundos, posteriormente se sometió a galvanizado por inmersión en caliente y se sometió a formación de aleación a 773 K.

Se encontró PO₂ en el horno de reducción usando la concentración de hidrógeno del horno, la concentración de vapor de agua, la concentración de CO₂, y la concentración de CO, el valor medido de la temperatura de la atmósfera, y las constantes de equilibrio K₁ y K₂ de las reacciones de equilibrio:



Se encontraron la resistencia a la tracción (TS) y el alargamiento (E1) por medio de corte de una pieza de ensayo JIS N°. 5 a partir de una chapa de acero y llevando a cabo un ensayo de tracción a temperatura ordinaria.

Se midió la cantidad de deposición del metalizado disolviendo el metalizado en ácido clorhídrico que contenía un inhibidor y posteriormente usando el método de pesada para la medición. Se determinó el % de Fe en el metalizado disolviendo el metalizado en ácido clorhídrico que contenía un inhibidor y por medio de medición de ICP.

Se evaluaron los óxidos que contenían Si presente en las fronteras de grano de cristal y en los granos de cristal de la chapa de acero, por medio de observación de la chapa de acero metalizado pulido y embutido, mediante una imagen SEM a partir de su corte transversal. Se observó el estado de la capa interna de óxido por medio de una imagen SEM. Se evaluaron como Buena las chapas con óxidos que contenían Si observados en las fronteras de grano de cristal y en los granos de cristal, mientras que se evaluaron como Pobre aquellas en las que no se observó ninguno. De manera similar, se observó el espesor de la capa interna de óxido por medio de una imagen SEM. Se midió el espesor desde la interfaz de la chapa de acero y la capa de metalizado hasta la parte en la cual se observaron los óxidos en las fronteras de grano de cristal y en los granos de cristal. Se analizó la composición de la capa interna de óxido usando un EDX unido a un SEM. Se evaluaron como Buena las chapas con picos observados de Si y O, mientras que se evaluaron como Pobre aquellas en las que no se observó ninguno.

Se midió el contenido de los óxidos que contenían Si en la chapa de acero por medio de disolución del metalizado en ácido clorhídrico que contenía un inhibidor, posterior disolución de la capa que contenía los óxidos que contenían Si en la chapa de acero por medio de un ácido para separar los óxidos que contenían Si, y posterior pesada.

Se determinó la presencia de FeO por medio de medición con XRD a partir de la superficie de la chapa de acero. Se evaluaron como Buena las chapas en las cuales no se observó pico de difracción de FeO, mientras que se evaluaron como Pobre aquellas en las cuales se observó ese pico de difracción.

Se evaluaron las posiciones de (Fe, Mn)SiO₃, (Fe, Mn)₂SiO₄ y SiO₂ por medio de los siguientes criterios mediante observación de los óxidos que contenían Si a partir del corte transversal de una chapa de acero metalizado pulido y embutido por medio de una imagen CMA:

Posiciones de (Fe, Mn)SiO₃ y (Fe, Mn)₂SiO₄

Buena: chapas con óxidos en los que Fe o Mn y Si, O se observan en las mismas posiciones observadas en la superficie de la chapa de acero

Pobre: chapas con óxidos en los que Fe o Mn y Si, O se observan en las mismas posiciones no observadas.

Posición de SiO₂

Buena: chapas con óxidos en los que Si y O se observan en las mismas posiciones observadas en el interior de la chapa de acero

Pobre: chapas con óxidos en los que Si y O se observan en las mismas posiciones no observadas en el interior de la chapa de acero

5 Se evaluaron los óxidos que contenían Si presente en la capa de metalizado por medio de observación de la chapa de acero metalizado pulido y embutido mediante una imagen SEM a partir de su corte transversal. Se observó el estado de los óxidos por medio de una imagen SEM. Se evaluaron como Buena las chapas en las que se observaron los óxidos que contenían Si en la capa de metalizado, mientras que se evaluaron como Pobre aquellas en las que no se observó ninguno.

10 Se midió el contenido de óxidos que contenían Si en la capa de metalizado disolviendo el metalizado en ácido clorhídrico que contenía un inhibidor, posteriormente separando los óxidos que contenían Si y a continuación midiendo la masa.

15 Se evaluaron las posiciones de $(\text{Fe, Mn})\text{SiO}_3$, $(\text{Fe, Mn})_2\text{SiO}_4$ y SiO_2 por medio de observación del corte transversal de chapas de acero metalizado pulido y embutido que contenían en cuanto a los óxidos que contenían Si por medio de una imagen CMA. Se evaluaron como Buena las chapas con óxidos en los que Fe o Mn y Si se observaron en las mismas posiciones que fueron observadas en la superficie de la chapa de acero, mientras que se evaluaron como Pobre las chapas con óxidos en los que Fe o Mn y Si, O se observaron en las mismas posiciones que no fueron observadas.

Se juzgó el aspecto del metalizado por medio de observación visual de toda la longitud del rollo de proceso y se puntuó el porcentaje de área no metalizada como se muestra a continuación. Se consideró que las puntuaciones de 3 ó más pasaban el ensayo.

20 4: porcentaje de área no metalizada menor que 1 %

3: porcentaje de área no metalizada de 1 % a menos que 5 %

2: porcentaje de área no metalizada de 5 % a menos que 10 %

1: porcentaje de área no metalizada de 10 % o más.

25 Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 5. El N°. 5 tuvo un log PO_2 de horno fuera del intervalo de la presente invención, de manera que los óxidos de Si se concentraron en la superficie de la chapa de acero y las zonas no metalizadas presentes dieron lugar a un juicio de fallo en cuanto a aspecto. El N°. 6 tuvo un log PO_2 de horno fuera del intervalo de la presente invención, de forma que los óxidos de Fe formados en la superficie de la chapa de acero y las zonas no metalizadas presentes dieron lugar a un juicio de fallo en cuanto a aspecto. Las otras chapas de acero preparadas por medio del método de la presente invención fueron chapas de acero galvarecocado de elevada resistencia y aspecto excelente.

30

Tabla 5

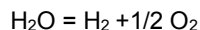
Mues tra N°.	Símbol o Chapa Acero	Temp. pico máxím a T (K)	- 0,0000 34T ² + 0,105T - 0,2 [% de Si] ² + 2,1 [% de Si] - 98,8	logPO ₂ de zona de reducción	- 0,000038T ² + 0,107T - 90,4	Resiste ncia a la tracción (MPa)	Alar gamiento (%)	Deposi ción de metaliz ado (g/m ²)	% Fe meta lizad o	Capa interna de oxidación de la chapa de acero							Óxidos de Si de la capa de metalizado				Aspe cito	Obs erv.
										Estado	Espeso r (µm)	Com posi ción	Cont. Medio (%)	Presen cia de FeO	Presen cia (Fe, Mn)SiO ₃ , (Fe, Mn) ₂ SiO ₄ /posició n	Posició n de SiO ₂	Estado	Cont. Medio (%)	Presen cia (Fe, Mn)SiO ₃ , (Fe, Mn) ₂ SiO ₄ /posició n			
1	E	1093	-22,5	-22	-18,8	621	36	45	10,7	Buena	1	Bue na	2,4	Buena	Pobre	Buena	Buena	0,2	Buena	4	Ej. Inv.	
2	E	1103	-22,2	-21	-18,6	618	36	45	10,8	Buena	2,5	Bue na	3,2	Buena	Buena	Buena	Buena	0,3	Buena	4	"	
3	E	1113	-21,9	-20	-18,4	614	37	45	11,1	Buena	3,2	Bue na	3,8	Buena	Buena	Buena	Buena	0,4	Buena	4	"	
4	E	1123	-21,6	-19	-18,2	623	36	45	10,5	Buena	4,4	Bue na	4,6	Buena	Buena	Buena	Buena	0,5	Buena	4	"	
5	E	1093	-22,5	-23	-18,8	627	36	45	4,8	Pobre	-	-	-	Buena	Pobre	Pobre	Pobre	<0,01	Pobre	1	Ej. Com p.	
6	E	1123	-21,6	-18	-18,2	610	36	45	6,2	Pobre	-	-	-	Pobre	Pobre	Pobre	Pobre	<0,01	Pobre	2	"	

(Ejemplo 5)

Se calentó un plancha formada por cada una de las composiciones de Tabla 6 hasta 1423 K y se laminó en caliente a una temperatura final de 1183 a 1203 K para obtener una chapa laminada en caliente de 4,5 mm que posteriormente se enrolló a una temperatura de 853 a 953 K. Ésta se sometió a decapado, posteriormente se laminó en frío para obtener un fleje de acero laminado en frío de 1,6 mm, posteriormente se procesó usando una instalación de galvanizado en continuo por inmersión en caliente de tipo recocido en línea en las condiciones que se muestran en la Tabla 7 para producir una chapa de acero galvanizado por inmersión en caliente. La instalación de galvanizado en continuo por inmersión en caliente usada fue calentamiento de la chapa por medio de un horno no oxidante, y posterior reducción y recocido en una zona de reducción. Se ajustó el horno no oxidante a una proporción de aire de combustión de 1,0 para su uso como zona de oxidación. Se proporcionó un dispositivo a la zona de reducción para quemar un gas mixto de CO y H₂ e introducir H₂O y CO₂ producidos en el interior de gas N₂ que contenía 10 % en volumen de H₂.

Se recoció la chapa al tiempo que se ajustaba para proporcionar un valor que se muestra en la Tabla 7, se sumergió la temperatura de inmersión (intervalo desde la temperatura pico máxima -20 grados hasta la temperatura pico máxima) durante un tiempo de inmersión de 60 segundos, posteriormente se enfrió desde la temperatura pico máxima hasta 923 K a una tasa media de enfriamiento de 1 grado/segundo, posteriormente desde 923 K hasta 773 K a una tasa media de enfriamiento de 4 grados/segundo y posteriormente se enfrió desde 773 K a una tasa media de enfriamiento de 1,7 grados/segundo o más hasta 723 K, se mantuvo hasta el baño de metalizado a 723 K, se envió desde 773 K al baño de metalizado en 30 segundos, posteriormente se sometió a metalizado por inmersión en caliente en un baño de metalizado de Zn-Mg-Al-Si de una temperatura de baño de 723 K durante 3 segundos, se secó por medio de N₂ para ajustar la cantidad de deposición del metalizado, se enfrió hasta 623 K durante 20 segundos. La composición de la capa de metalizado de cada chapa de acero obtenida fue de Mg: 3 %, Al: 11 % y Si: 0,15 %.

Se encontró PO₂ en el horno de reducción usando la concentración de hidrógeno del horno, la concentración de vapor de agua, la concentración de CO₂, y la concentración de CO, el valor medido de la temperatura de la atmósfera, y las constantes de equilibrio K₁ y K₂ de las reacciones de equilibrio:



Se encontraron la resistencia a la tracción (TS) y el alargamiento (E1) por medio de corte de una pieza de ensayo JIS N°. 5 a partir de una chapa de acero y llevando a cabo un ensayo de tracción a temperatura ordinaria. Se midió la cantidad de deposición del metalizado disolviendo el metalizado en ácido clorhídrico que contenía un inhibidor y posteriormente usando el método de pesada para la medición de la masa.

Se evaluaron los óxidos que contenían Si presente en las fronteras de grano de cristal y en los granos de cristal de la chapa de acero, por medio de observación de la chapa de acero metalizado pulido y embutido, mediante una imagen SEM a partir de su corte transversal. Se observó el estado de la capa interna de óxido por medio de una imagen SEM. Se evaluaron como Buena las chapas con óxidos que contenían Si observados en las fronteras de grano de cristal y en los granos de cristal, mientras que se evaluaron como Pobre aquellas en las que no se observó ninguno. De manera similar, se observó el espesor de la capa interna de óxido por medio de una imagen SEM. Se midió el espesor desde la interfaz de la chapa de acero y la capa de metalizado hasta la parte en la cual se observaron los óxidos en las fronteras de grano de cristal y en los granos de cristal. Se analizó la composición de la capa interna de óxido usando un EDX unido a un SEM. Se evaluaron como Buena las chapas con picos observados de Si y O, mientras que se evaluaron como Pobre aquellas en las que no se observó ninguno.

Se midió el contenido de los óxidos que contenían Si en la chapa de acero por medio de disolución del metalizado en ácido clorhídrico que contenía un inhibidor, posterior disolución de la capa que contenía los óxidos que contenían Si en la chapa de acero por medio de un ácido para separar los óxidos que contenían Si, y posterior pesada.

Se determinó la presencia de FeO por medio de medición con XRD a partir de la superficie de la chapa de acero. Se evaluaron como Buena las chapas en las cuales no se observó pico de difracción de FeO, mientras que se evaluaron como Pobre aquellas en las cuales se observó ese pico de difracción.

Se evaluaron las posiciones de (Fe, Mn)SiO₃, (Fe, Mn)₂SiO₄ y SiO₂ por medio de los siguientes criterios mediante observación de los óxidos que contenían Si a partir del corte transversal de una chapa de acero metalizado pulido y embutido por medio de una imagen CMA:

Posiciones de (Fe, Mn)SiO₃ y (Fe, Mn)₂SiO₄

Buena: chapas con óxidos en los que Fe o Mn y Si, O se observan en las mismas posiciones observadas en la superficie de la chapa de acero

Pobre: chapas con óxidos en los que Fe o Mn y Si, O se observan en las mismas posiciones no observadas.

Posición de SiO₂

Buena: chapas con óxidos en los que Si y O se observan en las mismas posiciones observadas en el interior de la chapa de acero más hacia al interior desde los óxidos en los que Fe o Mn y Si, O se observan en las mismas posiciones.

5 Regular: chapas con óxidos en los que Si y O se observan en las mismas posiciones observadas en el interior de la chapa de acero

Pobre: chapas con óxidos en los que Si y O se observan en las mismas posiciones no observadas en el interior de la chapa de acero

10 Se juzgó el aspecto del metalizado por medio de observación visual de toda la longitud del rollo de proceso y se puntuó el porcentaje de área no metalizada como se muestra a continuación. Se consideró que las puntuaciones de 3 ó más pasaban el ensayo.

4: porcentaje de área no metalizada menor que 1 %

3: porcentaje de área no metalizada de 1 % a menos que 5 %

2: porcentaje de área no metalizada de 5 % a menos que 10 %

15 1: porcentaje de área no metalizada de 10 % o más.

Se evaluó la adhesión por medio de unión de una cinta adhesiva a la chapa de acero metalizada por inmersión en caliente tras el ensayo de impacto de Dupont, y posteriormente despegándola. Se evaluaron como Buena las chapas en las cuales no se despegó el metalizado, mientras que se evaluaron como Pobre las chapas con metalizado despegado. Se llevó a cabo el ensayo de Dupont usando un cabezal de impacto con una esfericidad de 1/2 pulgada (1,27cm) en su extremo frontal y dejando caer un peso de 1 kg desde una altura de 1 m.

25 Los resultados de las evaluación se muestran en la Tabla 7 y en la Tabla 8 (continuación de la Tabla 7). Los Nos. 3, 6, 9, 2, 17, 20, 23, 26, 29, 33, 35, 38, 41, 45 y 48 presentaron un log PO₂ de horno fuera del intervalo de la presente invención, de manera que los óxidos de Si se concentraron en la superficie de la chapa de acero y tuvieron lugar una ausencia de metalizado y una disminución de la adhesión que condujeron a un juicio de fallo. Los Nos. 2, 5, 8, 11, 18, 21, 24, 27, 30, 32, 36, 39, 42, 44 y 47 presentaron un valor de logPO₂ de horno fuera del intervalo de la presente invención, de manera que no se pudieron reducir los óxidos de Fe en la superficie de la chapa de acero y se produjeron una ausencia de metalizado y una disminución de la adhesión que condujeron a un juicio de fallo. Las otras chapas de acero preparadas por medio del método de la presente invención fueron chapas de acero galvanizado por inmersión en caliente de alta resistencia, excelente aptitud de metalizado, adhesión y aptitud de conformación y resistencia a al corrosión.

Tabla 6

Símbolo	Ingredientes químicos (% en masa)								
	C	Si	Mn	P	S	Al	N	Ni	Cu
A	0,02	0,73	1,87	0,006	0,004	0,045	0,0023		
B	0,07	0,43	2,18	0,011	0,002	0,035	0,0028		
C	0,07	0,66	1,55	0,006	0,003	0,283	0,0026		
D	0,07	0,71	2,08	0,004	0,002	0,031	0,003		
E	0,07	1,14	1,95	0,007	0,003	0,037	0,0027		
F	0,08	1,65	1,80	0,008	0,003	0,027	0,0035		
G	0,10	0,69	2,32	0,009	0,004	0,044	0,0033		
H	0,14	0,50	1,61	0,013	0,005	0,038	0,0042		
I	0,13	0,36	2,11	0,011	0,003	0,026	0,0036		
J	0,14	0,82	2,27	0,008	0,002	0,054	0,0034		
K	0,18	0,94	2,77	0,018	0,004	0,037	0,0039		
L	0,08	1,83	2,35	0,004	0,005	0,063	0,0030		
M	0,09	1,78	1,13	0,008	0,001	0,29	0,0027		
N	0,07	1,14	1,95	0,007	0,003	0,037	0,0027	0,5	0,1
O	0,08	1,83	2,35	0,004	0,005	0,063	0,0030	1,5	

Tabla 7

Nº. muestra	Símbolo de chapa de acero	Temperatura pico máxima T (K)	- 0,000034T ² + 0,105T - 0,2 [% de Si] ² + 2,1 [% de Si] - 98,8	LogPO ₂ de la zona de reducción	- 0,000038T ² + 0,107T - 90,4	Resistencia a la tracción (MPa)	Alargamiento (%)	Deposición de metalizado (g/m ²)
1	A	1073	-23,9	-21	-19,3	422	40	100
2	A	1053	-24,5	-19	-19,9	418	40	100
3	A	1063	-24,2	-25	-19,6	420	40	100
4	B	1033	-25,8	-20	-20,4	602	37	100
5	B	1043	-25,4	-19	-20,1	598	37	100
6	B	1063	-24,7	-25	-19,6	609	37	100
7	C	1053	-24,6	-20	-19,9	548	40	100
8	C	1063	-24,3	-19	-19,6	543	40	100
9	C	1083	-23,7	-24	-19,1	552	40	100
10	D	1103	-23,0	-21	-18,6	729	30	100
11	D	1103	-23,0	-18	-18,6	738	30	100
12	D	1083	-23,6	-24	-19,1	733	30	100
13	E	1093	-22,5	-22	-18,8	621	38	100
14	E	1103	-22,2	-21	-18,6	618	38	100
15	E	1113	-21,9	-20	-18,4	614	38	100
16	E	1123	-21,6	-19	-18,2	623	38	100
17	E	1093	-22,5	-23	-18,8	627	38	100
18	E	1123	-21,6	-18	-18,2	610	38	100
19	F	1073	-22,4	-21	-19,3	624	37	100
20	F	1083	-22,0	-23	-19,1	617	37	100
21	F	1103	-21,4	-18	-18,6	620	37	100
22	G	1043	-24,9	-21	-20,1	781	31	100
23	G	1053	-24,6	-19	-19,9	785	31	100
24	G	1073	-23,9	-24	-19,3	787	31	100
25	H	1063	-24,6	-20	-19,6	633	28	100
26	H	1083	-24,0	-18	-19,1	631	28	100
27	H	1053	-24,9	-25	-19,9	639	28	100
28	I	1043	-25,5	-21	-20,1	685	24	100
29	I	1063	-24,9	-19	-19,6	672	24	100
30	I	1033	-25,9	-26	-20,4	669	24	100
31	J	1043	-24,7	-21	-20,1	832	29	100
32	J	1093	-23,1	-18	-18,8	819	29	100
33	J	1053	-24,3	-25	-19,9	825	29	100
34	K	1043	-24,5	-21	-20,1	1125	10	100
35	K	1053	-24,1	-25	-19,9	1121	10	100
36	K	1073	-23,5	-20	-19,3	1117	10	100
37	L	1103	-21,2	-19	-18,6	879	29	100
38	L	1113	-20,9	-21	-18,4	884	29	100
39	L	1093	-21,5	-18	-18,8	892	29	100
40	M	1103	-21,2	-20	-18,6	784	29	100
41	M	1113	-20,9	-22	-18,4	780	29	100
42	M	1093	-21,5	-18	-18,8	786	29	100
43	N	1073	-23,1	-20	-19,3	612	39	100
44	N	1093	-22,5	-18	-18,8	627	39	100
45	N	1123	-21,6	-22	-18,2	618	39	100
46	O	1103	-21,2	-20	-18,6	881	29	100
47	O	1113	-20,9	-18	-18,4	876	29	100
48	O	1093	-21,5	-22	-18,8	880	29	100

Tabla 8 (continuación de Tabla 7)

Nº. muestra	Símbolo de chapa de acero	Condi ción	Espeso r (µm)	Compo sición	Contenido medio (%)	Presencia de FeO	Presencia de (Fe, Mn)SiO ₃ , (Fe, Mn) ₂ SiO ₄ / posición	Posición de SiO ₂	Puntua ción de no metaliz ado	Adhesi ón de metaliz ado	Observaci ones
1	A	Buena	2,9	Buena	2,7	Buena	Buena	Buena	4	Buena	Ej. Inv.
2	A	Pobre	-	-	-	Pobre	Pobre	Pobre	2	Pobre	Ej. Comp.
3	A	Pobre	-	-	-	Buena	Pobre	Pobre	1	Pobre	"
4	B	Buena	2,7	Buena	0,9	Buena	Buena	Buena	4	Buena	Ej. Inv.
5	B	Pobre	-	-	-	Pobre	Pobre	Pobre	2	Pobre	Ej. Comp.
6	B	Pobre	-	-	-	Buena	Pobre	Pobre	1	Pobre	"
7	C	Buena	3,2	Buena	2,1	Buena	Buena	Buena	4	Buena	Ej. Inv.
8	C	Pobre	-	-	-	Pobre	Pobre	Pobre	2	Pobre	Ej. Comp.
9	C	Pobre	-	-	-	Buena	Pobre	Pobre	1	Pobre	"
10	D	Buena	2,5	Buena	2,9	Buena	Buena	Buena	4	Buena	Ej. Inv.
11	D	Pobre	-	-	-	Pobre	Pobre	Pobre	2	Pobre	Ej. Comp.
12	D	Pobre	-	-	-	Buena	Pobre	Pobre	1	Pobre	"
13	E	Buena	0,9	Buena	2,4	Buena	Buena	Buena	4	Buena	Ej. Inv.
14	E	Buena	2,4	Buena	3,2	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
15	E	Buena	3,1	Buena	3,8	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
16	E	Buena	4,2	Buena	4,6	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
17	E	Pobre	-	-	-	Buena	Pobre	Pobre	1	Pobre	Ej. Comp.
18	E	Pobre	-	-	-	Pobre	Pobre	Pobre	2	Pobre	"
19	F	Buena	3,8	Buena	4	Buena	Buena	Buena	4	Buena	Ej. Inv.
20	F	Pobre	-	-	-	Buena	Pobre	Pobre	1	Pobre	Ej. Comp.
21	F	Pobre	-	-	-	Pobre	Pobre	Pobre	2	Pobre	"
22	G	Buena	3	Buena	1,7	Buena	Buena	Buena	4	Buena	Ej. Inv.
23	G	Pobre	-	-	-	Buena	Pobre	Pobre	1	Pobre	Ej. Comp.
24	G	Pobre	-	-	-	Pobre	Pobre	Pobre	2	Pobre	"
25	H	Buena	2,3	Buena	1,3	Buena	Buena	Buena	4	Buena	Ej. Inv.
26	H	Pobre	-	-	-	Buena	Pobre	Pobre	1	Pobre	Ej. Comp.
27	H	Pobre	-	-	-	Pobre	Pobre	Pobre	2	Pobre	"
28	I	Buena	1,9	Buena	0,8	Buena	Buena	Buena	4	Buena	Ej. Inv.
29	I	Pobre	-	-	-	Buena	Pobre	Pobre	1	Pobre	Ej. Comp.
30	I	Pobre	-	-	-	Pobre	Pobre	Pobre	2	Pobre	"
31	J	Buena	4,1	Buena	1,7	Buena	Buena	Buena	4	Buena	Ej. Inv.
32	J	Pobre	-	-	-	Pobre	Pobre	Pobre	2	Pobre	Ej. Comp.
33	J	Pobre	-	-	-	Buena	Pobre	Pobre	1	Pobre	"
34	K	Buena	4,6	Buena	3,5	Buena	Buena	Buena	4	Buena	Ej. Inv.
35	K	Pobre	-	-	-	Buena	Pobre	Pobre	1	Pobre	Ej. Comp.
36	K	Pobre	-	-	-	Pobre	Pobre	Pobre	2	Pobre	"
37	L	Buena	5	Buena	8,3	Buena	Buena	Buena	4	Buena	Ej. Inv.
38	L	Pobre	-	-	-	Buena	Pobre	Pobre	1	Pobre	Ej. Comp.
39	L	Pobre	-	-	-	Pobre	Pobre	Pobre	2	Pobre	"
40	M	Buena	4,4	Buena	5,9	Buena	Buena	Buena	4	Buena	Ej. Inv.
41	M	Pobre	-	-	-	Buena	Pobre	Pobre	1	Pobre	Ej. Comp.
42	M	Pobre	-	-	-	Pobre	Pobre	Pobre	2	Pobre	"
43	N	Buena	3,9	Buena	4,2	Buena	Buena	Buena	4	Buena	Ej. Inv.
44	N	Pobre	-	-	-	Pobre	Pobre	Pobre	2	Pobre	Ej. Comp.
45	N	Pobre	-	-	-	Buena	Pobre	Pobre	1	Pobre	"
46	O	Buena	4,8	Buena	7,1	Buena	Buena	Buena	4	Buena	Ej. Inv.
47	O	Pobre	-	-	-	Pobre	Pobre	Pobre	2	Pobre	Ej. Comp.
48	O	Pobre	-	-	-	Buena	Pobre	Pobre	1	Pobre	"

5 (Ejemplo 6)

Se calentó un plancha formada por cada una de las composiciones de la Tabla 6 hasta 1423 K y se laminó en caliente a una temperatura final de 1183 a 1203 K para obtener una chapa laminada en caliente de 4,5 mm que posteriormente se enrolló a una temperatura de 853 a 953 K. Ésta se sometió a decapado, posteriormente se laminó en frío para obtener un fleje de acero laminado en frío de 1,6 mm, posteriormente se metalizó usando una instalación de galvanizado en continuo por inmersión en caliente de tipo recocido en línea en las condiciones que se muestran en la Tabla 9 para producir una chapa de acero galvanizado por inmersión en caliente. La instalación de galvanizado en continuo por inmersión en caliente usada fue calentamiento de la chapa por medio de un horno no oxidante, y posterior reducción y recocido en una zona de reducción. Se ajustó el horno no oxidante a una proporción de aire de combustión de 1,0 para su uso como zona de oxidación. Se proporcionó un dispositivo a la zona de reducción para quemar un gas mixto de CO y H₂ e introducir H₂O y CO₂ producidos en el interior de gas N₂ que contenía 10 % en volumen de H₂. Se ajustó el logPO₂ del potencial de óxido del horno para proporcionar el valor que se muestra en la Tabla 9.

Se recoció la chapa al tiempo que se ajustaba para proporcionar el valor que se muestra en la Tabla 9, se sumergió a la temperatura de inmersión (intervalo desde la temperatura pico máxima -20 grados hasta la temperatura pico

- máxima) durante un tiempo de inmersión de 60 segundos, posteriormente se enfrió desde la temperatura pico máxima hasta 923 K a una tasa media de enfriamiento de 1 grado/segundo, posteriormente desde 923 K hasta 773 K a una tasa media de enfriamiento de 4 grados/segundo y posteriormente se enfrió desde 773 K a una tasa media de enfriamiento de 1,7 grados/segundo o más hasta 723 K, se mantuvo hasta el baño de metalizado a 723 K, se envió desde 773 K al baño de metalizado en 30 segundos, posteriormente se sometió a galvanizado por inmersión en caliente en un baño de metalizado de Zn-Mg-Al o un baño de metalizado de Zn-Mg-Al durante 3 segundos, se secó por medio de N₂ para ajustar la cantidad de deposición del metalizado, posteriormente se enfrió hasta 623 K durante 20 segundos. La composición de la capa de metalizado de cada chapa de acero obtenida se muestra en la Tabla 10 (continuación de la Tabla 9).
- 5 Se encontró PO₂ en el horno de reducción usando la concentración de hidrógeno del horno, la concentración de vapor de agua, la concentración de CO₂, y la concentración de CO, el valor medido de la temperatura de la atmósfera, y las constantes de equilibrio K₁ y K₂ de las reacciones de equilibrio:
- $$\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2$$
- $$\text{CO}_2 = \text{CO} + 1/2 \text{O}_2$$
- 10 Se encontraron la resistencia a la tracción (TS) y el alargamiento (E1) por medio de corte de una pieza de ensayo JIS N°. 5 a partir de una chapa de acero y llevando a cabo un ensayo de tracción a temperatura ordinaria.
- Se determinó la cantidad de deposición del metalizado disolviendo el metalizado en ácido clorhídrico que contenía un inhibidor y midiendo la masa por medio del método de pesada. Se determinó la composición de la capa de metalizado disolviendo el metalizado en ácido clorhídrico que contenía un inhibidor y midiéndola por medio de análisis químico.
- 20 Se evaluaron los óxidos que contenían Si presente en las fronteras de grano de cristal y en los granos de cristal de la chapa de acero, por medio de observación de la chapa de acero metalizado pulido y embutido, mediante una imagen SEM a partir de su corte transversal. Se observó el estado de la capa interna de óxido por medio de una imagen SEM. Se evaluaron como Buena las chapas con óxidos que contenían Si observados en las fronteras de grano de cristal y en los granos de cristal, mientras que se evaluaron como Pobre aquellas en las que no se observó ninguno. De manera similar, se observó el espesor de la capa interna de óxido por medio de una imagen SEM. Se midió el espesor desde la interfaz de la chapa de acero y la capa de metalizado hasta la parte en la cual se observaron los óxidos en las fronteras de grano de cristal y en los granos de cristal. Se analizó la composición de la capa interna de óxido usando un EDX unido a un SEM. Se evaluaron como Buena las chapas con picos observados de Si y O, mientras que se evaluaron como Pobre aquellas en las que no se observó ninguno.
- 25 Se midió el contenido de los óxidos que contenían Si en la chapa de acero por medio de disolución del metalizado en ácido clorhídrico que contenía un inhibidor, posterior disolución de la capa que contenía los óxidos que contenían Si en la chapa de acero por medio de un ácido para separar los óxidos que contenían Si, y posterior pesada.
- 30 Se determinó la presencia de FeO por medio de medición con XRD a partir de la superficie de la chapa de acero. Se evaluaron como Buena las chapas en las cuales no se observó pico de difracción de FeO, mientras que se evaluaron como Pobre aquellas en las cuales se observó ese pico de difracción.
- 35 Se evaluaron las posiciones de (Fe, Mn)SiO₃, (Fe, Mn)₂SiO₄ y SiO₂ por medio de los siguientes criterios mediante observación de los óxidos que contenían Si a partir del corte transversal de una chapa de acero metalizado pulido y embutido por medio de una imagen CMA:
- 40 Posiciones de (Fe, Mn)SiO₃ y (Fe, Mn)₂SiO₄
- Buena: chapas con óxidos en los que Fe o Mn y Si, O se observan en las mismas posiciones observadas en la superficie de la chapa de acero
- Pobre: chapas con óxidos en los que Fe o Mn y Si, O se observan en las mismas posiciones no observadas.
- Posición de SiO₂
- 45 Buena: chapas con óxidos en los que Si y O se observan en las mismas posiciones observadas en el interior de la chapa de acero más hacia al interior desde los óxidos en los que Fe o Mn y Si, O se observan en las mismas posiciones.
- 50 Regular: chapas con óxidos en los que Si y O se observan en las mismas posiciones observadas en el interior de la chapa de acero
- Pobre: chapas con óxidos en los que Si y O se observan en las mismas posiciones no observadas en el interior de la chapa de acero

Se juzgó el aspecto del metalizado por medio de observación visual de toda la longitud del rollo de proceso y se puntuó el porcentaje de área no metalizada como se muestra a continuación. Se consideró que las puntuaciones de 3 ó más pasaban el ensayo.

4: porcentaje de área no metalizada menor que 1 %

5 3: porcentaje de área no metalizada de 1 % a menos que 5 %

2: porcentaje de área no metalizada de 5 % a menos que 10 %

1: porcentaje de área no metalizada de 10 % o más.

10 Se evaluó la adhesión por medio de unión de una cinta adhesiva a la chapa de acero metalizada por inmersión en caliente tras el ensayo de impacto de Dupont, y posteriormente despegándola. Se evaluaron como Buena las chapas en las cuales no se despegó el metalizado, mientras que se evaluaron como Pobre las chapas con metalizado despegado. Se llevó a cabo el ensayo de Dupont usando un cabezal de impacto con una esfericidad de 1/2 pulgada (1,27cm) en su extremo frontal y dejando caer un peso de 1 kg desde una altura de 1 m.

15 Los resultados de las evaluación se muestran en la Tabla 10 (continuación de la Tabla 9). El N°. 1 tuvo una concentración de Al en la capa de metalizado fuera del intervalo de la presente invención, de manera que tuvo lugar la reacción de formación de aleación Zn-Fe y la adhesión de metalizado disminuyó, lo que condujo al juicio de fallo. N°. 16 tuvo una concentración de Al y una concentración de Si en la capa de metalizado fuera del intervalo de la presente invención, de manera que la adhesión de metalizado disminuyó, lo que condujo al juicio de fallo de las muestras. Las otras chapas de acero preparadas por medio del método de la presente invención fueron chapas de
20 acero galvanizado por inmersión en caliente de elevada resistencia y excelentes en cuanto a aptitud de metalizado y adhesión.

Tabla 9

Nº. muestra	Símbolo de chapa de acero	Temperatura pico máxima T (K)	[% de Si] ² + 2,1 [% de Si] - 98,8	LogPO ₂ de la zona de reducción	- 0,000038T ² + 0,107T - 90,4	Resistencia a la tracción (MPa)	Alargamiento (%)
1	E	1113	-21,9	-20	-18,4	622	38
2	E	1113	-21,9	-20	-18,4	608	38
3	E	1113	-21,9	-20	-18,4	619	38
4	E	1113	-21,9	-20	-18,4	610	38
5	E	1113	-21,9	-20	-18,4	621	38
6	E	1113	-21,9	-20	-18,4	614	38
7	E	1113	-21,9	-20	-18,4	624	38
8	E	1113	-21,9	-20	-18,4	618	38
9	E	1113	-21,9	-20	-18,4	606	38
10	E	1113	-21,9	-20	-18,4	620	38
11	E	1113	-21,9	-20	-18,4	612	38
12	E	1113	-21,9	-20	-18,4	607	38
13	E	1113	-21,9	-20	-18,4	617	38
14	E	1113	-21,9	-20	-18,4	613	38
15	E	1113	-21,9	-20	-18,4	623	38
16	E	1113	-21,9	-20	-18,4	609	38
17	E	1113	-21,9	-20	-18,4	616	38
18	E	1113	-21,9	-20	-18,4	605	38
19	E	1113	-21,9	-20	-18,4	613	38
20	E	1113	-21,9	-20	-18,4	625	37
21	E	1113	-21,9	-20	-18,4	615	38
22	E	1113	-21,9	-20	-18,4	611	38
23	E	1113	-21,9	-20	-18,4	608	38
24	D	1103	-23,0	-21	-18,6	728	30
25	D	1103	-23,0	-21	-18,6	725	30
26	D	1103	-23,0	-21	-18,6	731	30
27	D	1103	-23,0	-21	-18,6	729	30
28	D	1103	-23,0	-21	-18,6	732	30
29	J	1043	-24,7	-21	-20,1	832	29
30	J	1043	-24,7	-21	-20,1	835	29
31	J	1043	-24,7	-21	-20,1	829	29
32	J	1043	-24,7	-21	-20,1	827	29
33	J	1043	-24,7	-19	-20,1	830	29
34	L	1103	-21,2	-19	-18,6	879	29
35	L	1103	-21,2	-19	-18,6	881	29
36	L	1103	-21,2	-19	-18,6	878	29
37	L	1103	-21,2	-19	-18,6	883	29
38	L	1103	-21,2	-19	-18,6	877	29

Tabla 10 (continuación de Tabla 9)

Nº . de muestra		Símbolo de chapa de acero	Chapa de acero metalizado basado en Zn-Al-Mg-Si				Capa interna de óxido de chapa de acero									
			% de Al de metalizado	% de Mg de metalizado	% de Si de metalizado	Deposición de metalizado (g/m2)	Estado	Espesor (µm)	Composición	Contenido medio (5)	Presencia de FeO	Presencia/posición de (Fe, Mn)SiO3, (Fe, Mn)2SiO4	Posición y presencia de SO2	Puntuación de no metalizado	Adhesión de metalizado	Observaciones
1		E	0,02	0,5	0	140	Bueno	3,1	Buena	3,8	Buena	Buena	Buena	4	Pobre	Ej. Comp.
2		E	0,05	0,5	0	140	Bueno	3,5	Buena	4,0	Buena	Buena	Buena	4	Buena	Ej. Inv.
3		E	0,1	0,5	0	140	Bueno	3,0	Buena	3,6	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
4		E	0,5	0,5	0	140	Bueno	3,4	Buena	3,9	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
5		E	1	0,5	0	140	Bueno	2,9	Buena	3,7	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
6		E	5	0,5	0	140	Bueno	3,3	Buena	3,8	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
7		E	10	0,5	0	140	Bueno	2,8	Buena	3,9	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
8		E	12	0,5	0	140	Bueno	3,2	Buena	3,7	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
9		E	0,4	0,01	0	140	Bueno	2,7	Buena	4,0	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
10		E	0,4	0,1	0	140	Bueno	3,3	Buena	3,6	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
11		E	5	0,1	0	140	Bueno	2,8	Buena	3,9	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
12		E	0,4	1	0	140	Bueno	3,4	Buena	4,0	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
13		E	0,4	2,6	0	140	Bueno	2,9	Buena	3,6	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
14		E	6	3,2	0	140	Bueno	3,2	Buena	3,7	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
15		E	10	5	0	140	Bueno	2,7	Buena	3,8	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
16		E	12	3,4	0	140	Bueno	3,1	Buena	3,9	Buena	Buena	Buena	4	Pobre	Ej. Comp.
17		E	20	3,5	0,3	140	Bueno	3,5	Buena	3,7	Buena	Buena	Buena	4	Buena	Ej. Inv.
18		E	10	2,1	0,2	140	Bueno	3,0	Buena	3,6	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
19		E	10	5	0,5	140	Bueno	3,3	Buena	3,8	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
20		E	11	3,3	0,01	140	Bueno	2,8	Buena	4,0	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"

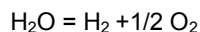
21	E	20	3,6	2	140	Bueno	3,2	Buena	3,7	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
22	E	7	2,8	0,005	140	Bueno	2,7	Buena	3,9	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
23	E	11	3,1	0,2	140	Bueno	3,1	Buena	3,6	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
24	D	0,4	0,5	0	140	Bueno	2,5	Buena	2,9	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
25	D	5	0,1	0	140	Bueno	2,4	Buena	3,1	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
26	D	6	2,7	0	140	Bueno	2,7	Buena	3,0	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
27	D	7	3	0,006	140	Bueno	2,5	Buena	2,8	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
28	D	11	2,9	0,23	140	Bueno	2,6	Buena	2,9	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
29	J	0,4	0,5	0	140	Bueno	4,1	Buena	1,7	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
30	J	4,5	0,1	0	140	Bueno	4,2	Buena	1,6	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
31	J	5,8	2,6	0	140	Bueno	4,0	Buena	1,7	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
32	J	7,1	2,9	0,007	140	Bueno	3,9	Buena	1,7	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
33	J	11,5	3,2	0,22	140	Bueno	3,8	Buena	1,6	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
34	L	0,3	0,4	0	140	Bueno	5,0	Buena	8,3	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
35	L	4,2	0,1	0	140	Bueno	4,9	Buena	8,0	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
36	L	5,6	2,5	0	140	Bueno	5,2	Buena	8,4	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
37	L	6,5	2,8	0,008	140	Bueno	5,1	Buena	8,2	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
38	L	10,5	2,8	0,018	140	Bueno	4,8	Buena	8,1	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"

(Ejemplo 7)

Se calentó una plancha de cada una de las composiciones de la Tabla 6 hasta 1423 K y se laminó en caliente a una temperatura final de 1183 a 1203 K para obtener una chapa laminada en caliente de 4,5 mm que posteriormente se enrolló a una temperatura de 853 a 953 K. Ésta se sometió a decapado, posteriormente se laminó en frío para obtener un fleje de acero laminado en frío de 1,6 mm, posteriormente se metalizó usando una instalación de galvanizado en continuo por inmersión en caliente de tipo recocido en línea en las condiciones que se muestran en la Tabla 11 para producir una chapa de acero galvanizado por inmersión en caliente. La instalación de galvanizado en continuo por inmersión en caliente usada fue un calentamiento de la chapa por medio de un horno no oxidante, y posterior reducción y recocido en una zona de reducción. Se ajustó el horno no oxidante a una proporción de aire de combustión de 1,0 para su uso como zona de oxidación. Se proporcionó un dispositivo a la zona de reducción para quemar un gas mixto de CO y H₂ e introducir H₂O y CO₂ producidos en el interior de gas N₂ que contenía 10 % en volumen de H₂. Se ajustó el logPO₂ del potencial de óxido del horno para proporcionar el valor que se muestra en la Tabla 11.

Se recoció la chapa al tiempo que se ajustaba para proporcionar el valor que se muestra en la Tabla 11, se sumergió a la temperatura de inmersión (intervalo desde la temperatura pico máxima -20 grados hasta la temperatura pico máxima) durante un tiempo de inmersión de 60 segundos.

Se encontró PO₂ en el horno de reducción usando la concentración de hidrógeno del horno, la concentración de vapor de agua, la concentración de CO₂, y la concentración de CO, el valor medido de la temperatura de la atmósfera, y las constantes de equilibrio K₁ y K₂ de las reacciones de equilibrio:



Se encontraron la resistencia a la tracción (TS) y el alargamiento (E1) por medio de corte de una pieza de ensayo JIS N°. 5 a partir de una chapa de acero y llevando a cabo un ensayo de tracción a temperatura ordinaria.

Se metalizó la chapa por inmersión en caliente en un baño de metalizado de Zn-Mg-Al-Si durante 3 segundos y se secó por medio de N₂ para ajustar la cantidad de deposición del metalizado a 100 g/m² por lado. La composición de la capa de metalizado de la chapa de acero metalizado obtenida fue Mg: 3 %, Al: 11% y Si: 0,15%.

Se evaluaron los óxidos que contenían Si presente en las fronteras de grano de cristal y en los granos de cristal de la chapa de acero, por medio de observación de la chapa de acero metalizado pulido y embutido, mediante una imagen SEM a partir de su corte transversal. Se observó el estado de la capa interna de óxido por medio de una imagen SEM. Se evaluaron como Buena las chapas con óxidos que contenían Si observados en las fronteras de grano de cristal y en los granos de cristal, mientras que se evaluaron como Pobre aquellas en las que no se observó ninguno. De manera similar, se observó el espesor de la capa interna de óxido por medio de una imagen SEM. Se midió el espesor desde la interfaz de la chapa de acero y la capa de metalizado hasta la parte en la cual se observaron los óxidos en las fronteras de grano de cristal y en los granos de cristal. Se analizó la composición de la capa interna de óxido usando un EDX unido a un SEM. Se evaluaron como Buena las chapas con picos observados de Si y O, mientras que se evaluaron como Pobre aquellas en las que no se observó ninguno.

Se midió el contenido de los óxidos que contenían Si en la chapa de acero por medio de disolución del metalizado en ácido clorhídrico que contenía un inhibidor, posterior disolución de la capa que contenía los óxidos que contenían Si en la chapa de acero por medio de un ácido para separar los óxidos que contenían Si, y posterior pesada.

Se determinó la presencia de FeO por medio de medición con XRD a partir de la superficie de la chapa de acero. Se evaluaron como Buena las chapas en las cuales no se observó pico de difracción de FeO, mientras que se evaluaron como Pobre aquellas en las cuales se observó ese pico de difracción.

Se evaluaron las posiciones de (Fe, Mn)SiO₃, (Fe, Mn)₂SiO₄ y SiO₂ por medio de los siguientes criterios mediante observación de los óxidos que contenían Si a partir del corte transversal de una chapa de acero metalizado pulido y embutido por medio de una imagen CMA:

Posiciones de (Fe, Mn)SiO₃ y (Fe, Mn)₂SiO₄

Buena: chapas con óxidos en los que Fe o Mn y Si, O se observan en las mismas posiciones observadas en la superficie de la chapa de acero

Pobre: chapas con óxidos en los que Fe o Mn y Si, O se observan en las mismas posiciones no observadas.

Posición de SiO₂

Buena: chapas con óxidos en los que Si y O se observan en las mismas posiciones observadas en el interior de la chapa de acero más hacia al interior desde los óxidos en los que Fe o Mn y Si, O se observan en las mismas posiciones.

Regular: chapas con óxidos en los que Si y O se observan en las mismas posiciones observadas en el interior de la chapa de acero

Pobre: chapas con óxidos en los que Si y O se observan en las mismas posiciones no observadas en el interior de la chapa de acero

- 5 Se juzgó el aspecto del metalizado por medio de observación visual de toda la longitud del rollo de proceso y se puntuó el porcentaje de área no metalizada como se muestra a continuación. Se consideró que las puntuaciones de 3 ó más pasaban el ensayo.

4: porcentaje de área no metalizada menor que 1 %

3: porcentaje de área no metalizada de 1 % a menos que 5 %

- 10 2: porcentaje de área no metalizada de 5 % a menos que 10 %

1: porcentaje de área no metalizada de 10 % o más.

- 15 Se evaluó la adhesión por medio de unión de una cinta adhesiva a la chapa de acero metalizada por inmersión en caliente tras el ensayo de impacto de Dupont, y posteriormente despegándola. Se evaluaron como Buena las chapas en las cuales no se despegó el metalizado, mientras que se evaluaron como Pobre las chapas con metalizado despegado. Se llevó a cabo el ensayo de Dupont usando un cabezal de impacto con una esfericidad de 1/2 pulgada (1,27cm) en su extremo frontal y dejando caer un peso de 1 kg desde una altura de 1 m.

- 20 Los resultados de las evaluación se muestran en la Tabla 11. El método de la presente invención permitió la producción de una chapa de acero galvanizado por inmersión en caliente de alta resistencia excelente en cuanto a aptitud de metalizado y adhesión.

Tabla 11

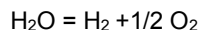
Muestra N°	Simbolo	Temp. pico máxima tras recocido T (K)	logPO ₂ de zona de reducción	Tasa media de enfriamiento hasta 923 K (°/s)	Tasa media de enfriamiento hasta 773 K (°/s)	Temperatura final de enfriamiento (K)	Tasa media de enfriamiento final (°/s)	Tiempo que se mantiene desde 773K hasta 623K (s)	Resistencia a la tracción (MPa)	Alargamiento (%)	Estado	Esesor (µm)	Composición	Contenido medio (%)	Presencia de FeO	Presencia/posición de (Fe, Mn)SiO ₃ , (Fe, Mn)2SiO ₄	Posición y presencia de SiO ₂	Aspecto	Adhesión de metalizado	Observaciones
1	A	1043	-22	5	15	723	1,7	30	423	40	Bueno	1	Buena	1,8	Buena	Buena	Buena	4	Buena	Ej. Inv.
2	B	1033	-23	2	8	723	1,7	45	597	37	Bueno	0,6	Buena	1,1	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
3	B	1033	-23	2	8	738	1,2	45	610	36	Bueno	0,6	Buena	1,1	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
4	B	1033	-23	2	8	713	2	45	595	37	Bueno	0,6	Buena	1,1	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
5	B	993	-23	2	8	723	1,7	45	967	7	Bueno	0,6	Buena	1,1	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
6	C	1053	-22	3	10	723	1,3	55	543	40	Bueno	1	Buena	1,7	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
7	C	1073	-22	3	10	723	1,3	55	522	37	Bueno	1	Buena	1,7	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
8	C	1043	-22	3	6	723	1,7	45	516	28	Bueno	1	Buena	1,7	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
9	D	1103	-22	1	6	723	1,4	50	595	38	Bueno	1	Buena	1,8	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
10	D	1053	-19	1	6	723	1,4	50	734	30	Bueno	1	Buena	1,8	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
11	E	1093	-21	2	7	723	1,7	45	600	39	Bueno	1,5	Buena	2,8	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
12	E	1093	-20	1	4	723	1,7	45	611	38	Bueno	1,5	Buena	2,8	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
13	E	1093	-20	15	18	723	10	30	718	16	Bueno	1,5	Buena	2,8	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
14	E	1093	-20	1	4	723	2,5	40	604	31	Bueno	1,5	Buena	2,8	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
15	E	1073	-20	1	4	723	1,7	165	627	41	Bueno	1,5	Buena	2,8	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
16	F	1043	-20	2	4	723	1,4	50	620	37	Bueno	2,2	Buena	4	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
17	G	1063	-21	0,8	3	723	1	65	777	31	Bueno	1	Buena	1,7	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
18	H	1033	-21	2	4	723	1,7	45	627	28	Bueno	1	Buena	1,3	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
19	I	1043	-20	2	10	723	1,7	45	683	24	Bueno	0,6	Buena	0,9	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
20	J	1043	-22	3	12	723	1,7	45	828	29	Bueno	1,2	Buena	2,1	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
21	J	1043	-22	3	12	723	1,7	45	670	20	Bueno	1,2	Buena	2,1	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
22	J	1043	-22	0,3	15	723	1,7	45	695	20	Bueno	1,2	Buena	2,1	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
23	J	1043	-22	5	1	723	0,6	105	645	21	Bueno	1,2	Buena	2,1	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
24	K	1043	-21	2	4	723	1,7	45	1120	10	Bueno	1,5	Buena	2,3	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
25	L	1103	-20	2	4	723	1,7	45	875	29	Bueno	2,7	Buena	4,5	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
26	L	1103	-20	2	4	743	1,7	45	875	29	Bueno	2,7	Buena	4,5	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
27	L	1103	-20	2	4	738	1,7	45	798	23	Bueno	2,7	Buena	4,5	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
28	M	1103	-20	2	4	723	1,7	45	783	29	Bueno	2,5	Buena	4,4	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
29	N	1073	-21	2	7	723	1,7	45	600	39	Bueno	1,5	Buena	2,8	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
30	O	1103	-20	2	4	723	1,7	45	875	29	Bueno	2,7	Buena	4,5	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"

(Ejemplo 8)

Se calentó una plancha de cada una de las composiciones de la Tabla 12 hasta 1423 K y se laminó en caliente a una temperatura final de 1183 a 1203 K para obtener una chapa laminada en caliente de 4,5 mm que posteriormente se enrolló a una temperatura de 853 a 953 K. Ésta se sometió a decapado, posteriormente se laminó en frío para obtener un fleje de acero laminado en frío de 1,6 mm, posteriormente se procesó usando una instalación de galvanizado en continuo por inmersión en caliente de tipo recocido en línea en las condiciones que se muestran en la Tabla 13 para producir una chapa de acero galvanizado por inmersión en caliente. La instalación de galvanizado en continuo por inmersión en caliente usada fue un calentamiento de la chapa por medio de un horno no oxidante, y posterior reducción y recocido en una zona de reducción. Se ajustó el horno no oxidante a una proporción de aire de combustión de 1,0 para su uso como zona de oxidación. Se proporcionó un dispositivo a la zona de reducción para quemar un gas mixto de CO y H₂ e introducir H₂O y CO₂ producidos en el interior de gas N₂ que contenía 10 % en volumen de H₂.

Se recoció la chapa al tiempo que se ajustaba para proporcionar el valor que se muestra en la Tabla 13, se sumergió a la temperatura de inmersión (intervalo desde la temperatura pico máxima -20 grados hasta la temperatura pico máxima) durante un tiempo de inmersión de 60 segundos, posteriormente se enfrió desde la temperatura pico máxima hasta 923 K a una tasa media de enfriamiento de 1 grado/segundo, posteriormente desde 923 K hasta 773 K a una tasa media de enfriamiento de 4 grados/segundo y posteriormente se enfrió desde 773 K a una tasa media de enfriamiento de 1,7 grados/segundo o más hasta 723 K, se mantuvo hasta el baño de metalizado a 723 K, se envió desde 773 K al baño de metalizado en 30 segundos, posteriormente se sometió a metalizado por inmersión en caliente en un baño de metalizado de Zn-Al a una temperatura de baño de 723 K durante 3 segundos, se secó por medio de N₂ para ajustar la cantidad de deposición del metalizado, posteriormente se enfrió hasta 623 K durante 20 segundos. La composición de la capa de metalizado de cada chapa de acero obtenida se muestra en la Tabla 13 y Tabla 14 (continuación de la Tabla 13).

Se encontró PO₂ en el horno de reducción usando la concentración de hidrógeno del horno, la concentración de vapor de agua, la concentración de CO₂, y la concentración de CO, el valor medido de la temperatura de la atmósfera, y las constantes de equilibrio K₁ y K₂ de las reacciones de equilibrio:



Se encontraron la resistencia a la tracción (TS) y el alargamiento (E1) por medio de corte de una pieza de ensayo JIS N°. 5 a partir de una chapa de acero y llevando a cabo un ensayo de tracción a temperatura ordinaria.

Se midió la cantidad de deposición disolviendo el metalizado en ácido clorhídrico que contenía un inhibidor y posteriormente usando el método de pesada para la medición.

Se evaluaron los óxidos que contenían Si presente en las fronteras de grano de cristal y en los granos de cristal de la chapa de acero, por medio de observación de la chapa de acero metalizado pulido y embutido, mediante una imagen SEM a partir de su corte transversal. Se observó el estado de la capa interna de óxido por medio de una imagen SEM. Se evaluaron como Buena las chapas con óxidos que contenían Si observados en las fronteras de grano de cristal y en los granos de cristal, mientras que se evaluaron como Pobre aquellas en las que no se observó ninguno. De manera similar, se observó el espesor de la capa interna de óxido por medio de una imagen SEM. Se midió el espesor desde la interfaz de la chapa de acero y la capa de metalizado hasta la parte en la cual se observaron los óxidos en las fronteras de grano de cristal y en los granos de cristal. Se analizó la composición de la capa interna de óxido usando un EDX unido a un SEM. Se evaluaron como Buena las chapas con picos observados de Si y O, mientras que se evaluaron como Pobre aquellas en las que no se observó ninguno.

Se midió el contenido de los óxidos que contenían Si en la chapa de acero por medio de disolución del metalizado en ácido clorhídrico que contenía un inhibidor, posterior disolución de la capa que contenía los óxidos que contenían Si en la chapa de acero por medio de un ácido para separar los óxidos que contenían Si, y posterior pesada.

Se determinó la presencia de FeO por medio de medición con XRD a partir de la superficie de la chapa de acero. Se evaluaron como Buena las chapas en las cuales no se observó pico de difracción de FeO, mientras que se evaluaron como Pobre aquellas en las cuales se observó ese pico de difracción.

Se evaluaron las posiciones de (Fe, Mn)SiO₃, (Fe, Mn)₂SiO₄ y SiO₂ por medio de los siguientes criterios mediante observación de los óxidos que contenían Si a partir del corte transversal de una chapa de acero metalizado pulido y embutido por medio de una imagen CMA:

Posiciones de (Fe, Mn)SiO₃ y (Fe, Mn)₂SiO₄

Buena: chapas con óxidos en los que Fe o Mn y Si, O se observan en las mismas posiciones observadas en la superficie de la chapa de acero

Pobre: chapas con óxidos en los que Fe o Mn y Si, O se observan en las mismas posiciones no observadas.

Posición de SiO_2

Buena: chapas con óxidos en los que Si y O se observan en las mismas posiciones observadas en el interior de la chapa de acero más hacia al interior desde los óxidos en los que Fe o Mn y Si, O se observan en las mismas posiciones.

Regular: chapas con óxidos en los que Si y O se observan en las mismas posiciones observadas en el interior de la chapa de acero

Pobre: chapas con óxidos en los que Si y O se observan en las mismas posiciones no observadas en el interior de la chapa de acero

Se evaluaron los compuestos intermetálicos basados en Fe-Zn presentes en la capa de metalizado por medio de intercalado de un corte transversal de la chapa de acero metalizado en una dirección perpendicular al laminado hasta una profundidad de 2 cm, pulido y posterior observación del corte transversal por medio de una imagen SEM. El tamaño de grano de los compuestos intermetálicos basados en Fe-Zn fue la media del eje largo medido y el eje corto del cristal observado. El tamaño medio de grano fue la media de los valores de 4 a 10 cristales seleccionados entre los cristales observados con los tamaños de grano grandes. Para las chapas observadas de las invenciones, en este caso, se examinaron cuatro más cristales en cada caso.

Se juzgó el aspecto del metalizado por medio de observación visual de toda la longitud del rollo de proceso y se puntuó el porcentaje de área no metalizada como se muestra a continuación. Se consideró que las puntuaciones de 3 ó más pasaban el ensayo.

4: porcentaje de área no metalizada menor que 1 %

3: porcentaje de área no metalizada de 1 % a menos que 5 %

2: porcentaje de área no metalizada de 5 % a menos que 10 %

1: porcentaje de área no metalizada de 10 % o más.

Se evaluó la propiedad de formación de polvo por medio de unión de una cinta a la chapa de acero metalizado, posteriormente doblando la chapa 180 grados, desdoblándola de nuevo, retirando la cinta y juzgando la anchura del metalizado adherido a la cinta en forma de anchura despegada. Se evaluaron las chapas con una anchura despegada de 3 mm o menos como Buena, mientras que se evaluaron como Pobre aquellas con una anchura de despegado de más de 3 mm.

Se evaluó la adhesión por medio de unión de una cinta adhesiva a la chapa de acero metalizada por inmersión en caliente tras el ensayo de impacto de Dupont, y posteriormente despegándola. Se evaluaron como Buena las chapas en las cuales no se despegó el metalizado, mientras que se evaluaron como Pobre las chapas con metalizado despegado. Se llevó a cabo el ensayo de Dupont usando un cabezal de impacto con una esfericidad de 1/2 pulgada (1,27cm) en su extremo frontal y dejando caer un peso de 1 kg desde una altura de 1 m.

Los resultados de las evaluación se muestran en la Tabla 13 y Tabla 14 (continuación de la Tabla 13). Los Nos. 3, 6, 9, 12, 17, 20, 23, 26, 29, 33, 35, 38, 41, 45 y 48 presentaron $\log\text{PO}_2$ de horno fuera del intervalo de la presente invención, de manera que los óxidos de Si se concentraron en la superficie de la chapa de acero dando como resultado la ausencia de metalizado y una disminución de la adhesión de metalizado, lo que condujo a un juicio de fallo de las muestras. Los Nos. 2, 5, 8, 11, 18, 21, 24, 27, 30, 32, 36, 39, 42, 44 y 47 presentaron $\log\text{PO}_2$ del horno fuera del intervalo de la presente invención, de manera que no fue posible reducir los óxidos de Fe en la superficie de la chapa de acero, lo que dio lugar a la ausencia de metalizado y a una disminución de la adhesión de metalizado, conduciendo a un juicio de fallo de las muestras. Las otras chapas de acero preparadas por medio del método de la presente invención fueron chapas de acero galvanizado por inmersión en caliente de alta resistencia y excelentes en cuanto a aptitud de metalizado y adhesión.

Tabla 12

Símbolo	Ingredientes químicos (% en masa)								
	C	Si	Mn	P	S	Al	N	Ni	Cu
A	0,02	0,73	1,87	0,006	0,004	0,045	0,0023		
B	0,07	0,43	2,18	0,011	0,002	0,035	0,0028		
C	0,07	0,66	1,55	0,006	0,003	0,283	0,0026		
D	0,07	0,71	2,08	0,004	0,002	0,031	0,0030		
E	0,07	1,14	1,95	0,007	0,003	0,037	0,0027		
F	0,08	1,65	1,80	0,008	0,003	0,027	0,0035		
G	0,10	0,69	2,32	0,009	0,004	0,044	0,0033		
H	0,14	0,50	1,61	0,013	0,005	0,038	0,0042		
I	0,13	0,36	2,11	0,011	0,003	0,026	0,0036		
J	0,14	0,82	2,27	0,008	0,002	0,054	0,0034		
K	0,18	0,94	2,77	0,018	0,004	0,037	0,0039		
L	0,08	1,83	2,35	0,004	0,005	0,063	0,0030		
M	0,09	1,78	1,13	0,008	0,001	0,29	0,0027		
N	0,07	1,14	1,95	0,007	0,003	0,037	0,0027	0,5	0,1
O	0,08	1,83	2,35	0,004	0,005	0,063	0,0030	1,5	

Tabla 13

Nº. muestra	Símbolo de chapa de acero	Temperatura pico máxima T (K)	- 0,000034T ² + 0,105T - 0,2 [% de Si] ² + 2,1 [% de Si] - 98,8	LogPO ₂ de la zona de reducción	- 0,000038T ² + 0,107T - 90,4	Resistencia a la tracción (MPa)	Alargamiento (%)	Chapa de acero galvanizado por inmersión en caliente		
								% de Al de metalizado	% de Fe de metalizado	Deposición de metalizado (g/m2)
1	A	1073	-23,9	-21	-19,3	422	40	0,4	0,5	100
2	A	1053	-24,5	-19	-19,9	418	40	0,27	0,07	100
3	A	1063	-24,2	-25	-19,6	420	40	0,27	0,07	100
4	B	1033	-25,8	-20	-20,4	602	37	0,4	0,5	100
5	B	1043	-25,4	-19	-20,1	598	37	0,27	0,07	100
6	B	1063	-24,7	-25	-19,6	609	37	0,27	0,07	100
7	C	1053	-24,6	-20	-19,9	548	40	0,4	0,5	100
8	C	1063	-24,3	-19	-19,6	543	40	0,27	0,07	100
9	C	1083	-23,7	-24	-19,1	552	40	0,27	0,07	100
10	D	1103	-23,0	-21	-18,6	729	30	0,4	0,5	100
11	D	1103	-23,0	-18	-18,6	738	30	0,27	0,07	100
12	D	1083	-23,6	-24	-19,1	733	30	0,27	0,07	100
13	E	1093	-22,5	-22	-18,8	621	38	0,4	0,5	100
14	E	1103	-22,2	-21	-18,6	618	38	0,4	0,5	100
15	E	1113	-21,9	-20	-18,4	614	38	0,4	0,5	100
16	E	1123	-21,6	-19	-18,2	623	38	0,4	0,5	100
17	E	1093	-22,5	-23	-18,8	627	38	0,27	0,07	100
18	E	1123	-21,6	-18	-18,2	610	38	0,27	0,07	100
19	F	1073	-22,4	-21	-19,3	624	37	0,4	0,5	100
20	F	1083	-22,0	-23	-19,1	617	37	0,27	0,07	100
21	F	1103	-21,4	-18	-18,6	620	37	0,27	0,07	100
22	G	1043	-24,9	-21	-20,1	781	31	0,4	0,5	100
23	G	1053	-24,6	-19	-19,9	785	31	0,27	0,07	100
24	G	1073	-23,9	-24	-19,3	787	31	0,27	0,07	100
25	H	1063	-24,6	-20	-19,6	633	28	0,4	0,5	100
26	H	1083	-24,0	-18	-19,1	631	28	0,27	0,07	100
27	H	1053	-24,9	-25	-19,9	639	28	0,27	0,07	100
28	I	1043	-25,5	-21	-20,1	685	24	0,4	0,5	100
29	I	1063	-24,9	-19	-19,6	672	24	0,27	0,07	100
30	I	1033	-25,9	-26	-20,4	669	24	0,27	0,07	100
31	J	1043	-24,7	-21	-20,1	832	29	0,4	0,5	100
32	J	1093	-23,1	-18	-18,8	819	29	0,27	0,07	100
33	J	1053	-24,3	-25	-19,9	825	29	0,27	0,07	100
34	K	1043	-24,5	-21	-20,1	1125	10	0,4	0,5	100
35	K	1053	-24,1	-25	-19,9	1121	10	0,27	0,07	100
36	K	1073	-23,5	-20	-19,3	1117	10	0,27	0,07	100
37	L	1103	-21,2	-19	-18,6	879	29	0,4	0,5	100
38	L	1113	-20,9	-21	-18,4	884	29	0,27	0,07	100
39	L	1093	-21,5	-18	-18,8	892	29	0,27	0,07	100
40	M	1103	-21,2	-20	-18,6	784	29	0,4	0,5	100
41	M	1113	-20,9	-22	-18,4	780	29	0,27	0,07	100
42	M	1093	-21,5	-18	-18,8	786	29	0,27	0,07	100
43	N	1073	-23,1	-20	-19,3	612	39	0,4	0,5	100
44	N	1093	-22,5	-18	-18,8	627	39	0,27	0,07	100
45	N	1123	-21,6	-22	-18,2	618	39	0,27	0,07	100
46	O	1103	-21,2	-20	-18,6	881	29	0,4	0,5	100
47	O	1113	-20,9	-18	-18,4	876	29	0,27	0,07	100
48	O	1093	-21,5	-22	-18,8	880	29	0,27	0,07	100

Tabla 14 (continuación de Tabla 13)

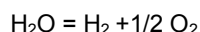
Nº. muestra	Capa interna de óxidos de chapa de acero							Tamaño medio de grano de los compuestos intermetálicos (μm)	Puntuación de no metalizado	Formación de polvo	Adhesión de metalizado	Observaciones
	Condición	Espesor (μm)	Composición	Contenido medio (%)	Presencia de FeO	Presencia de (Fe, Mn)SiO ₃ , (Fe, Mn) ₂ SiO ₄ /posición	Posición de SiO ₂					
1	Buena	2,9	Buena	2,7	Buena	Buena	Buena	1,1	4	Buena	Buena	Ej. Inv.
2	Pobre	-	-	-	Pobre	Pobre	Pobre	0	2	Pobre	Pobre	Ej. Comp.
3	Pobre	-	-	-	Buena	Pobre	Pobre	0	1	Buena	Pobre	"
4	Buena	2,7	Buena	0,9	Buena	Buena	Buena	0,6	4	Buena	Buena	Ej. Inv.
5	Pobre	-	-	-	Pobre	Pobre	Pobre	0	2	Pobre	Pobre	Ej. Comp.
6	Pobre	-	-	-	Buena	Pobre	Pobre	0	1	Buena	Pobre	"
7	Buena	3,2	Buena	2,1	Buena	Buena	Buena	0,8	4	Buena	Buena	Ej. Inv.
8	Pobre	-	-	-	Pobre	Pobre	Pobre	0	2	Pobre	Pobre	Ej. Comp.
9	Pobre	-	-	-	Buena	Pobre	Pobre	0	1	Buena	Pobre	"
10	Buena	2,5	Buena	2,9	Buena	Buena	Buena	1	4	Buena	Buena	Ej. Inv.
11	Pobre	-	-	-	Pobre	Pobre	Pobre	0	2	Pobre	Pobre	Ej. Comp.
12	Pobre	-	-	-	Buena	Pobre	Pobre	0	1	Buena	Pobre	"
13	Buena	0,9	Buena	2,4	Buena	Buena	Buena	1,8	4	Buena	Buena	Ej. Inv.
14	Buena	2,4	Buena	3,2	Buena	Buena	Buena	2	4	Buena	Buena	"
15	Buena	3,1	Buena	3,8	Buena	Buena	Buena	19	4	Buena	Buena	"
16	Buena	4,2	Buena	4,6	Buena	Buena	Buena	1,7	4	Buena	Buena	"
17	Pobre	-	-	-	Buena	Pobre	Pobre	0	1	Buena	Pobre	Ej. Comp.
18	Pobre	-	-	-	Pobre	Pobre	Pobre	0	2	Pobre	Pobre	"
19	Buena	3,8	Buena	4	Buena	Buena	Buena	2,5	4	Buena	Buena	Ej. Inv.
20	Pobre	-	-	-	Buena	Pobre	Pobre	0	1	Buena	Pobre	Ej. Comp.
21	Pobre	-	-	-	Pobre	Pobre	Pobre	0	2	Pobre	Pobre	"
22	Buena	3	Buena	1,7	Buena	Buena	Buena	0,9	4	Buena	Buena	Ej. Inv.
23	Pobre	-	-	-	Buena	Pobre	Pobre	0	1	Buena	Pobre	Ej. Comp.
24	Pobre	-	-	-	Pobre	Pobre	Pobre	0	2	Pobre	Pobre	"
25	Buena	2,3	Buena	1,3	Buena	Buena	Buena	0,7	4	Buena	Buena	Ej. Inv.
26	Pobre	-	-	-	Buena	Pobre	Pobre	0	1	Buena	Pobre	Ej. Comp.
27	Pobre	-	-	-	Pobre	Pobre	Pobre	0	2	Pobre	Pobre	"
28	Buena	1,9	Buena	0,8	Buena	Buena	Buena	0,5	4	Buena	Buena	Ej. Inv.
29	Pobre	-	-	-	Buena	Pobre	Pobre	0	1	Buena	Pobre	Ej. Comp.
30	Pobre	-	-	-	Pobre	Pobre	Pobre	0	2	Pobre	Pobre	"
31	Buena	4,1	Buena	1,7	Buena	Buena	Buena	1,2	4	Buena	Buena	Ej. Inv.
32	Pobre	-	-	-	Pobre	Pobre	Pobre	0	2	Pobre	Pobre	Ej. Comp.
33	Pobre	-	-	-	Buena	Pobre	Pobre	0	1	Buena	Pobre	"
34	Buena	4,6	Buena	3,5	Buena	Buena	Buena	1,5	4	Buena	Buena	Ej. Inv.
35	Pobre	-	-	-	Buena	Pobre	Pobre	0	1	Buena	Pobre	Ej. Comp.
36	Pobre	-	-	-	Pobre	Pobre	Pobre	0	2	Pobre	Pobre	"
37	Buena	5	Buena	8,3	Buena	Buena	Buena	2,8	4	Buena	Buena	Ej. Inv.
38	Pobre	-	-	-	Buena	Pobre	Pobre	0	1	Buena	Pobre	Ej. Comp.
39	Pobre	-	-	-	Pobre	Pobre	Pobre	0	2	Pobre	Pobre	"
40	Buena	4,4	Buena	5,9	Buena	Buena	Buena	2,7	4	Buena	Buena	Ej. Inv.
41	Pobre	-	-	-	Buena	Pobre	Pobre	0	1	Buena	Pobre	Ej. Comp.
42	Pobre	-	-	-	Pobre	Pobre	Pobre	0	2	Pobre	Pobre	"
43	Buena	3,9	Buena	4,2	Buena	Buena	Buena	2	4	Buena	Buena	Ej. Inv.
44	Pobre	-	-	-	Pobre	Pobre	Pobre	0	2	Pobre	Pobre	Ej. Comp.
45	Pobre	-	-	-	Buena	Pobre	Pobre	0	1	Buena	Pobre	"
46	Buena	4,8	Buena	7,1	Buena	Buena	Buena	2,9	4	Buena	Buena	Ej. Inv.
47	Pobre	-	-	-	Pobre	Pobre	Pobre	0	2	Pobre	Pobre	Ej. Comp.
48	Pobre	-	-	-	Buena	Pobre	Pobre	0	1	Buena	Pobre	"

5 (Ejemplo 9)

Se calentó una plancha de cada una de las composiciones de la Tabla 12 hasta 1423 K y se laminó en caliente a una temperatura final de 1183 a 1203 K para obtener una chapa laminada en caliente de 4,5 mm que posteriormente se enrolló a una temperatura de 853 a 953 K. Ésta se sometió a decapado, posteriormente se laminó en frío para obtener un fleje de acero laminado en frío de 1,6 mm, posteriormente se procesó usando una instalación de galvanizado en continuo por inmersión en caliente de tipo recocido en línea en las condiciones que se muestran en la Tabla 15 para producir una chapa de acero galvanizado por inmersión en caliente. La instalación de galvanizado en continuo por inmersión en caliente usada fue un calentamiento de la chapa por medio de un horno no oxidante, y posterior reducción y recocido en una zona de reducción. Se ajustó el horno no oxidante a una proporción de aire de combustión de 1,0 para su uso como zona de oxidación. Se proporcionó un dispositivo a la zona de reducción para quemar un gas mixto de CO y H₂ e introducir H₂O y CO₂ producidos en el interior de gas N₂ que contenía 10 % en volumen de H₂. Se ajustó el logPO₂ del potencial de oxígeno del horno para proporcionar el valor que se muestra en la Tabla 15.

Se recoció la chapa al tiempo que se ajustaba para proporcionar el valor que se muestra en la Tabla 3, se sumergió a la temperatura de inmersión (intervalo desde la temperatura pico máxima -20 grados hasta la temperatura pico máxima) durante un tiempo de inmersión de 60 segundos, posteriormente se enfrió desde la temperatura pico máxima hasta 923 K a una tasa media de enfriamiento de 1 grado/segundo, posteriormente desde 923 K hasta 773 K a una tasa media de enfriamiento de 4 grados/segundo y posteriormente se enfrió desde 773 K a una tasa media de enfriamiento de 1,7 grados/segundo o más hasta 723 K, se mantuvo hasta el baño de metalizado a 723 K, se envió desde 773 K al baño de metalizado en 30 segundos, posteriormente se sometió a metalizado por inmersión en caliente en un baño de metalizado de Zn-Al durante 3 segundos, se secó por medio de N₂ para ajustar la cantidad de deposición del metalizado, posteriormente se enfrió hasta 623 K durante 20 segundos. La composición de la capa de metalizado de cada chapa de acero obtenida se muestra en la Tabla 15 y Tabla 16 (continuación de la Tabla 15).

Se encontró PO₂ en el horno de reducción usando la concentración de hidrógeno del horno, la concentración de vapor de agua, la concentración de CO₂, y la concentración de CO, el valor medido de la temperatura de la atmósfera, y las constantes de equilibrio K₁ y K₂ de las reacciones de equilibrio:



Se encontraron la resistencia a la tracción (TS) y el alargamiento (E1) por medio de corte de una pieza de ensayo JIS N°. 5 a partir de una chapa de acero y llevando a cabo un ensayo de tracción a temperatura ordinaria. Se midió la cantidad de deposición disolviendo el metalizado en ácido clorhídrico que contenía un inhibidor y posteriormente usando el método de pesada para la medición. Se determinó la composición de la capa de metalizado por medio de disolución del metalizado en ácido clorhídrico que contenía un inhibidor y midiendo por medio de análisis químico.

Se evaluaron los óxidos que contenían Si presente en las fronteras de grano de cristal y en los granos de cristal de la chapa de acero, por medio de observación de la chapa de acero metalizado pulido y embutido, mediante una imagen SEM a partir de su corte transversal. Se observó el estado de la capa interna de óxido por medio de una imagen SEM. Se evaluaron como Buena las chapas con óxidos que contenían Si observados en las fronteras de grano de cristal y en los granos de cristal, mientras que se evaluaron como Pobre aquellas en las que no se observó ninguno. De manera similar, se observó el espesor de la capa interna de óxido por medio de una imagen SEM. Se midió el espesor desde la interfaz de la chapa de acero y la capa de metalizado hasta la parte en la cual se observaron los óxidos en las fronteras de grano de cristal y en los granos de cristal. Se analizó la composición de la capa interna de óxido usando un EDX unido a un SEM. Se evaluaron como Buena las chapas con picos observados de Si y O, mientras que se evaluaron como Pobre aquellas en las que no se observó ninguno.

Se midió el contenido de los óxidos que contenían Si en la chapa de acero por medio de disolución del metalizado en ácido clorhídrico que contenía un inhibidor, posterior disolución de la capa que contenía los óxidos que contenían Si en la chapa de acero por medio de un ácido para separar los óxidos que contenían Si, y posterior pesada.

Se determinó la presencia de FeO por medio de medición con XRD a partir de la superficie de la chapa de acero. Se evaluaron como Buena las chapas en las cuales no se observó pico de difracción de FeO, mientras que se evaluaron como Pobre aquellas en las cuales se observó ese pico de difracción.

Se evaluaron las posiciones de (Fe, Mn)SiO₃, (Fe, Mn)₂SiO₄ y SiO₂ por medio de los siguientes criterios mediante observación de los óxidos que contenían Si a partir del corte transversal de una chapa de acero metalizado pulido y embutido por medio de una imagen CMA:

Posiciones de (Fe, Mn)SiO₃ y (Fe, Mn)₂SiO₄

Buena: chapas con óxidos en los que Fe o Mn y Si, O se observan en las mismas posiciones observadas en la superficie de la chapa de acero

Pobre: chapas con óxidos en los que Fe o Mn y Si, O se observan en las mismas posiciones no observadas.

Posición de SiO₂

Buena: chapas con óxidos en los que Si y O se observan en las mismas posiciones observadas en el interior de la chapa de acero más hacia al interior desde los óxidos en los que Fe o Mn y Si, O se observan en las mismas posiciones.

Regular: chapas con óxidos en los que Si y O se observan en las mismas posiciones observadas en el interior de la chapa de acero

Pobre: chapas con óxidos en los que Si y O se observan en las mismas posiciones no observadas en el interior de la chapa de acero

Se evaluaron los compuestos intermetálicos basados en Fe-Zn presentes en la capa de metalizado por medio de

- intercalado de un corte transversal de la chapa de acero metalizado en una dirección perpendicular al laminado hasta una profundidad de 2 cm, pulido y posterior observación del corte transversal por medio de una imagen SEM. El tamaño de grano de los compuestos intermetálicos basados en Fe-Zn fue la media del eje largo medido y el eje corto del cristal observado. El tamaño medio de grano fue la media de los valores de 4 a 10 cristales seleccionados entre los cristales observados con los tamaños de grano grandes. Para las chapas observadas de las invenciones, en este caso, se examinaron cuatro más cristales en cada caso. Además, en el ejemplo comparativo N°. 11, no se observaron compuestos intermetálicos basados en Fe-Zn, sino que se observaron compuestos intermetálicos gruesos basados en Fe-Al.
- 5
- Se juzgó el aspecto del metalizado por medio de observación visual de toda la longitud del rollo de proceso y se puntuó el porcentaje de área no metalizada como se muestra a continuación. Se consideró que las puntuaciones de 3 ó más pasaban el ensayo.
- 10
- 4: porcentaje de área no metalizada menor que 1 %
- 3: porcentaje de área no metalizada de 1 % a menos que 5 %
- 2: porcentaje de área no metalizada de 5 % a menos que 10 %
- 15
- 1: porcentaje de área no metalizada de 10 % o más.
- Se evaluó la adhesión por medio de unión de una cinta adhesiva a la chapa de acero metalizada por inmersión en caliente tras el ensayo de impacto de Dupont, y posteriormente despegándola. Se evaluaron como Buena las chapas en las cuales no se despegó el metalizado, mientras que se evaluaron como Pobre las chapas con metalizado despegado. Se llevó a cabo el ensayo de Dupont usando un cabezal de impacto con una esfericidad de 1/2 pulgada (1,27cm) en su extremo frontal y dejando caer un peso de 1 kg desde una altura de 1 m.
- 20
- Los resultados de las evaluación se muestran en la Tabla 15 y Tabla 16 (continuación de la Tabla 15). N°. 1 tuvo una concentración de Al en la capa de metalizado fuera del intervalo de la presente invención, de manera que la reacción de formación de aleación de Zn-Fe transcurrió demasiado rápido, se desarrolló una capa de aleación frágil en la interfaz de hierro de base, y la adhesión de metalizado disminuyó dando lugar a un juicio de fallo de la muestra. N°. 25
- 11 tuvo una concentración de Al en la capa de metalizado fuera del intervalo de la presente invención, de manera que la reacción de formación de aleación de Fe-Al transcurrió demasiado rápido y la adhesión del metalizado disminuyó dando lugar a un juicio de fallo de la muestra. Las otras chapas de acero preparadas por medio del método de la presente invención fueron chapas de acero galvanizado por inmersión en caliente de alta resistencia
- 30
- excelentes en cuanto a aptitud de metalizado y adhesión.

Tabla 15

Nº. muestra	Símbolo de chapa de acero	Temperatura pico máxima T (K)	[% de Si] ² + 2,1 [% de Si] - 98,8	LogPO ₂ de la zona de reducción	- 0,000038T ² + 0,107T - 90,4	Resistencia a la tracción (MPa)	Alargamiento (%)	Chapa de acero galvanizado por inmersión en caliente		
								% de Al de metalizado	% de Fe de metalizado	Deposición de metalizado (g/m ²)
1	E	1113	-21,9	-20	-18,4	622	38	0,02	2,8	140
2	E	1113	-21,9	-20	-18,4	608	38	0,05	2,4	140
3	E	1113	-21,9	-20	-18,4	619	38	0,1	1,7	140
4	E	1113	-21,9	-20	-18,4	610	38	0,2	1	140
5	E	1113	-21,9	-20	-18,4	621	38	0,4	0,5	140
6	E	1113	-21,9	-20	-18,4	614	38	0,7	0,1	140
7	E	1113	-21,9	-20	-18,4	624	38	1	0,05	140
8	E	1113	-21,9	-20	-18,4	618	38	4	0,07	140
9	E	1113	-21,9	-20	-18,4	606	38	5	0,1	140
10	E	1113	-21,9	-20	-18,4	620	38	10	0,4	140
11	E	1113	-21,9	-20	-18,4	609	38	11	0,6	140
12	D	1103	-23,0	-21	-18,6	728	30	0,1	1,7	140
13	D	1103	-23,0	-21	-18,6	725	30	0,2	1	140
14	D	1103	-23,0	-21	-18,6	731	30	0,4	0,5	140
15	D	1103	-23,0	-21	-18,6	729	30	1	0,05	140
16	D	1103	-23,0	-21	-18,6	732	30	5	0,1	140
17	J	1043	-24,7	-21	-20,1	832	29	0,1	1,7	140
18	J	1043	-24,7	-21	-20,1	835	29	0,2	1	140
19	J	1043	-24,7	-21	-20,1	829	29	0,4	0,5	140
20	J	1043	-24,7	-21	-20,1	827	29	1	0,05	140
21	J	1043	-24,7	-21	-20,1	830	29	5	0,1	140
22	L	1103	-21,2	-19	-18,6	879	29	0,1	1,7	140
23	L	1103	-21,2	-19	-18,6	881	29	0,2	1	140
24	L	1103	-21,2	-19	-18,6	878	29	0,4	0,5	140
25	L	1103	-21,2	-19	-18,6	883	29	1	0,05	140
26	L	1103	-21,2	-19	-18,6	877	29	5	0,1	140

Tabla 16 (continuación de Tabla 15)

5

Nº. muestra	Capa interna de óxidos de chapa de acero							Tamaño medio de grano de los compuestos intermetálicos (µm)	Puntuación de no metalizado	Adhesión de metalizado	Observaciones
	Estado	Espesor (µm)	Composición	Contenido medio (%)	Presencia de FeO	Presencia de (Fe, Mn)SiO ₃ , (Fe, Mn) ₂ SiO ₄ /posición	Posición de SiO ₂				
1	Bueno	3,1	Buena	3,8	Buena	Buena	Buena	5	4	Pobre	Ej. Comp.
2	Bueno	3,5	Buena	4,0	Buena	Buena	Buena	3	4	Buena	Ej. Inv.
3	Bueno	3,0	Buena	3,6	Buena	Buena	Buena	2	4	Buena	"
4	Bueno	3,4	Buena	3,9	Buena	Buena	Buena	1,5	4	Buena	"
5	Bueno	2,9	Buena	3,7	Buena	Buena	Buena	1	4	Buena	"
6	Bueno	3,3	Buena	3,8	Buena	Buena	Buena	0,8	4	Buena	"
7	Bueno	2,8	Buena	3,9	Buena	Buena	Buena	0,5	4	Buena	"
8	Bueno	3,2	Buena	3,7	Buena	Buena	Buena	0,6	4	Buena	"
9	Bueno	2,7	Buena	4,0	Buena	Buena	Buena	0,7	4	Buena	"
10	Bueno	3,3	Buena	3,6	Buena	Buena	Buena	0,5	4	Buena	"
11	Bueno	3,1	Buena	3,9	Buena	Buena	Buena	0	4	Pobre	Ej. Comp.
12	Bueno	2,5	Buena	2,9	Buena	Buena	Buena	1,8	4	Buena	Ej. Inv.
13	Bueno	2,4	Buena	3,1	Buena	Buena	Buena	1,3	4	Buena	"
14	Bueno	2,7	Buena	3,0	Buena	Buena	Buena	0,7	4	Buena	"
15	Bueno	2,5	Buena	2,8	Buena	Buena	Buena	0,5	4	Buena	"
16	Bueno	2,6	Buena	2,9	Buena	Buena	Buena	0,5	4	Buena	"
17	Bueno	4,1	Buena	1,7	Buena	Buena	Buena	1,8	4	Buena	"
18	Bueno	4,2	Buena	1,6	Buena	Buena	Buena	1,3	4	Buena	"
19	Bueno	4,0	Buena	1,7	Buena	Buena	Buena	0,7	4	Buena	"
20	Bueno	3,9	Buena	1,7	Buena	Buena	Buena	0,5	4	Buena	"
21	Bueno	3,8	Buena	1,6	Buena	Buena	Buena	0,5	4	Buena	"
22	Bueno	5,0	Buena	8,3	Buena	Buena	Buena	2,2	4	Buena	"
23	Bueno	4,9	Buena	8,0	Buena	Buena	Buena	1,6	4	Buena	"
24	Bueno	5,2	Buena	8,4	Buena	Buena	Buena	0,9	4	Buena	"
25	Bueno	5,1	Buena	8,2	Buena	Buena	Buena	0,6	4	Buena	"
26	Bueno	4,8	Buena	8,1	Buena	Buena	Buena	0,7	4	Buena	"

(Ejemplo 10)

Se calentó una plancha de cada una de las composiciones de la Tabla 12 hasta 1423 K y se laminó en caliente a una temperatura final de 1183 a 1203 K para obtener una chapa laminada en caliente de 4,5 mm que posteriormente se enrolló a una temperatura de 853 a 953 K. Ésta se sometió a decapado, posteriormente se laminó en frío para

10

- obtener un fleje de acero laminado en frío de 1,6 mm, posteriormente se metalizó usando una instalación de galvanizado en continuo por inmersión en caliente de tipo recocido en línea en las condiciones que se muestran en la Tabla 17 para producir una chapa de acero galvanizado por inmersión en caliente. La instalación de galvanizado en continuo por inmersión en caliente usada fue un calentamiento de la chapa por medio de un horno no oxidante, y posterior reducción y recocido en una zona de reducción. Se ajustó el horno no oxidante a una proporción de aire de combustión de 1,0 para su uso como zona de oxidación. Se proporcionó un dispositivo a la zona de reducción para quemar un gas mixto de CO y H₂ e introducir H₂O y CO₂ producidos en el interior de gas N₂ que contenía 10 % en volumen de H₂. Se ajustó el logPO₂ del potencial de oxígeno del horno para proporcionar el valor que se muestra en la Tabla 17.
- Se recoció la chapa al tiempo que se ajustaba para proporcionar el valor que se muestra en la Tabla 17, se sumergió a la temperatura de inmersión (intervalo desde la temperatura pico máxima -20 grados hasta la temperatura pico máxima) durante un tiempo de inmersión de 60 segundos.
- Se encontró PO₂ en el horno de reducción usando la concentración de hidrógeno del horno, la concentración de vapor de agua, la concentración de CO₂, y la concentración de CO, el valor medido de la temperatura de la atmósfera, y las constantes de equilibrio K₁ y K₂ de las reacciones de equilibrio:
- $$\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2$$
- $$\text{CO}_2 = \text{CO} + 1/2 \text{O}_2$$
- Se encontraron la resistencia a la tracción (TS) y el alargamiento (E1) por medio de corte de una pieza de ensayo JIS N°. 5 a partir de una chapa de acero y llevando a cabo un ensayo de tracción a temperatura ordinaria.
- Se metalizó la chapa por inmersión en caliente en un baño de metalizado de Zn-Al durante 3 segundos y se secó con N₂ para ajustar la cantidad de deposición del metalizado a 100 g/m² por lado. La composición de la capa de metalizado de cada chapa de acero metalizada obtenida fue Al: de 0,4 a 0,5 % y FE: de 0,4 a 0,6 %.
- Se evaluaron los óxidos que contenían Si presente en las fronteras de grano de cristal y en los granos de cristal de la chapa de acero, por medio de observación de la chapa de acero metalizado pulido y embutido, mediante una imagen SEM a partir de su corte transversal. Se observó el estado de la capa interna de óxido por medio de una imagen SEM. Se evaluaron como Buena las chapas con óxidos que contenían Si observados en las fronteras de grano de cristal y en los granos de cristal, mientras que se evaluaron como Pobre aquellas en las que no se observó ninguno. De manera similar, se observó el espesor de la capa interna de óxido por medio de una imagen SEM. Se midió el espesor desde la interfaz de la chapa de acero y la capa de metalizado hasta la parte en la cual se observaron los óxidos en las fronteras de grano de cristal y en los granos de cristal. Se analizó la composición de la capa interna de óxido usando un EDX unido a un SEM. Se evaluaron como Buena las chapas con picos observados de Si y O, mientras que se evaluaron como Pobre aquellas en las que no se observó ninguno.
- Se midió el contenido de los óxidos que contenían Si en la chapa de acero por medio de disolución del metalizado en ácido clorhídrico que contenía un inhibidor, posterior disolución de la capa que contenía los óxidos que contenían Si en la chapa de acero por medio de un ácido para separar los óxidos que contenían Si, y posterior pesada.
- Se determinó la presencia de FeO por medio de medición con XRD a partir de la superficie de la chapa de acero. Se evaluaron como Buena las chapas en las cuales no se observó pico de difracción de FeO, mientras que se evaluaron como Pobre aquellas en las cuales se observó ese pico de difracción.
- Se evaluaron las posiciones de (Fe, Mn)SiO₃, (Fe, Mn)₂SiO₄ y SiO₂ por medio de los siguientes criterios mediante observación de los óxidos que contenían Si a partir del corte transversal de una chapa de acero metalizado pulido y embutido por medio de una imagen CMA:
- Posiciones de (Fe, Mn)SiO₃ y (Fe, Mn)₂SiO₄
- Buena: chapas con óxidos en los que Fe o Mn y Si, O se observan en las mismas posiciones observadas en la superficie de la chapa de acero
- Pobre: chapas con óxidos en los que Fe o Mn y Si, O se observan en las mismas posiciones no observadas.
- Posición de SiO₂
- Buena: chapas con óxidos en los que Si y O se observan en las mismas posiciones observadas en el interior de la chapa de acero más hacia al interior desde los óxidos en los que Fe o Mn y Si, O se observan en las mismas posiciones.
- Regular: chapas con óxidos en los que Si y O se observan en las mismas posiciones observadas en el interior de la chapa de acero
- Pobre: chapas con óxidos en los que Si y O se observan en las mismas posiciones no observadas en el interior de la

chapa de acero

Se evaluaron los compuestos intermetálicos basados en Fe-Zn presentes en la capa de metalizado por medio de intercalado de un corte transversal de la chapa de acero metalizado en una dirección perpendicular al laminado hasta una profundidad de 2 cm, pulido y posterior observación del corte transversal por medio de una imagen SEM. El tamaño de grano de los compuestos intermetálicos basados en Fe-Zn fue la media del eje largo medido y el eje corto del cristal observado. El tamaño medio de grano de los compuestos intermetálicos basados en Fe-Zn de cada chapa de acero metalizado obtenida fue de 0,5 a 3 μm . Para las chapas observadas de las invenciones, en este caso, se examinaron cuatro o más cristales en cada caso.

Se juzgó el aspecto del metalizado por medio de observación visual de toda la longitud del rollo de proceso y se puntuó el porcentaje de área no metalizada como se muestra a continuación. Se consideró que las puntuaciones de 3 ó más pasaban el ensayo.

4: porcentaje de área no metalizada menor que 1 %

3: porcentaje de área no metalizada de 1 % a menos que 5 %

2: porcentaje de área no metalizada de 5 % a menos que 10 %

1: porcentaje de área no metalizada de 10 % o más.

Se evaluó la adhesión por medio de unión de una cinta adhesiva a la chapa de acero metalizada por inmersión en caliente tras el ensayo de impacto de Dupont, y posteriormente despegándola. Se evaluaron como Buena las chapas en las cuales no se despegó el metalizado, mientras que se evaluaron como Pobre las chapas con metalizado despegado. Se llevó a cabo el ensayo de Dupont usando un cabezal de impacto con una esfericidad de 1/2 pulgada (1,27cm) en su extremo frontal y dejando caer un peso de 1 kg desde una altura de 1 m.

Los resultados de las evaluación se muestran en la Tabla 17 y Tabla 18 (continuación de la Tabla 17). Nº. El método de la presente invención permitió producir una chapa de acero galvanizado por inmersión en caliente de alta resistencia y excelente en cuanto a aptitud de metalizado y adhesión.

Tabla 17

Muestra N°.	Símbolo Chapa Acero	Temp. pico máxima tras recocido T (K)	logPO ₂ de zona de reducción	Tasa media de enfriamiento hasta 923 K (°/s)	Tasa media de enfriamiento hasta 773 K (°/s)	Temperatura final de enfriamiento (K)	Tasa media de enfriamiento hasta enfriamiento final (°/s)	Tiempo que se mantiene desde 773K hasta 623K (s)	Resistencia a la tracción (MPa)	Alargamiento (%)
1	A	1043	-22	5	15	723	10	30	423	40
2	B	1033	-23	2	8	723	1,7	45	597	37
3	B	1033	-23	2	8	738	1,2	45	610	36
4	B	1033	-23	2	8	713	2	45	595	37
5	B	993	-23	2	8	723	1,7	45	967	7
6	C	1053	-22	3	10	723	1,3	55	543	40
7	C	1053	-22	3	10	723	1,3	55	522	37
8	C	1073	-22	3	6	723	1,7	45	516	28
9	D	1043	-22	1	6	723	1,4	50	595	38
10	D	1103	-19	1	6	723	1,4	50	734	30
11	E	1053	-21	2	7	723	1,7	45	600	39
12	E	1093	-20	1	4	723	1,7	45	611	38
13	E	1093	-20	15	18	723	10	30	718	16
14	E	1093	-20	1	4	723	2,5	40	604	31
15	E	1093	-20	1	4	723	1,7	165	627	41
16	F	1073	-20	2	4	723	1,4	50	620	37
17	G	1043	-21	0,8	3	723	1	65	777	31
18	H	1063	-21	2	4	723	1,7	45	627	28
19	I	1033	-20	2	10	723	1,7	45	683	24
20	J	1043	-22	3	12	723	1,7	45	828	29
21	J	1043	-22	3	12	723	1,7	45	670	20
22	J	1043	-22	0,3	15	723	1,7	45	695	20
23	J	1043	-22	5	1	723	0,6	105	645	21
24	K	1043	-21	2	4	723	1,7	45	1120	10
25	L	1103	-20	2	4	723	1,7	45	875	29
26	L	1103	-20	2	4	743	1,7	45	875	29
27	L	1103	-20	2	4	738	1,7	45	798	23
28	M	1103	-20	2	4	723	1,7	45	783	29
29	N	1073	-21	2	7	723	1,7	45	600	39
30	O	1103	-20	2	4	723	1,7	45	875	29

Tabla 18 (continuación de la Tabla 17)

Muestra Nº.	Capa interna de óxido de la chapa de acero							Aspecto	Adhesión de metalizado	Observaciones
	Estado	Espesor (µm)	Composición	Contenido medio (%)	Presencia de FeO	Presencia/posición de (Fe, Mn)SiO ₃ , (Fe, Mn) ₂ SiO ₄	Posición y presencia de SiO ₂			
1	Bueno	1	Buena	1,8	Buena	Buena	Buena	4	Buena	Ej. Inv.
2	Bueno	0,6	Buena	1,1	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
3	Bueno	0,6	Buena	1,1	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
4	Bueno	0,6	Buena	1,1	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
5	Bueno	0,6	Buena	1,1	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
6	Bueno	1	Buena	1,7	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
7	Bueno	1	Buena	1,7	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
8	Bueno	1	Buena	1,7	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
9	Bueno	1	Buena	1,8	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
10	Bueno	1	Buena	1,8	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
11	Bueno	1,5	Buena	2,8	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
12	Bueno	1,5	Buena	2,8	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
13	Bueno	1,5	Buena	2,8	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
14	Bueno	1,5	Buena	2,8	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
15	Bueno	1,5	Buena	2,8	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
16	Bueno	2,2	Buena	4	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
17	Bueno	1	Buena	1,7	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
18	Bueno	1	Buena	1,3	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
19	Bueno	0,6	Buena	0,9	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
20	Bueno	1,2	Buena	2,1	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
21	Bueno	1,2	Buena	2,1	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
22	Bueno	1,2	Buena	2,1	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
23	Bueno	1,2	Buena	2,1	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
24	Bueno	1,5	Buena	2,3	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
25	Bueno	2,7	Buena	4,5	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
26	Bueno	2,7	Buena	4,5	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
27	Bueno	2,7	Buena	4,5	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
28	Bueno	2,5	Buena	4,4	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
29	Bueno	1,5	Buena	2,8	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"
30	Bueno	2,7	Buena	4,5	Buena	Buena	Buena	4	Buena	"

- 5 La presente invención puede proporcionar una chapa de acero galvanizado por inmersión en caliente de elevada resistencia y una chapa de acero galvarecocado de elevada resistencia con buena aptitud de metalizado, aptitud de conformación y adhesión y excelente resistencia frente a la corrosión y métodos para la producción de las mismas.

REIVINDICACIONES

1.- Una chapa de acero galvanizado por inmersión en caliente excelente en cuanto a aptitud de conformación y aptitud de metalizado formada por una chapa de acero de alta resistencia que contiene, en % en masa:

C: de 0,05 a 0,25 %
Si: de 0,3 a 2,5 %
Mn: de 1,5 a 2,8 %
P: 0,03 % o menos,
S: 0,02 % o menos,
Al: de 0,005 a 0,5 %,
N: 0,0060 % o menos y

el equilibrio de Fe e impurezas inevitables, sobre la cual existe una capa galvanizada que contiene Al: de 0,05 a 10 % en masa y Fe: de 0,05 a 3 % en masa y el equilibrio de Zn e impurezas inevitables, estando caracterizada dicha chapa de acero galvanizado por inmersión en caliente por la presencia de óxidos que contienen Si con un contenido medio de 0,6 a 10 % en masa en las fronteras de grano de cristal y en los granos de cristal en el lado de la chapa de acero 5 μm o menos desde la interfaz entre la chapa de acero de alta resistencia y la capa de metalizado, en la que dichos óxidos que contienen Si, que son al menos un tipo de óxidos de Si seleccionados entre FeSiO_3 , Fe_2SiO_4 , MnSiO_3 y Mn_2SiO_4 , están presentes en el lado de la superficie o la superficie de la chapa de acero y SiO_2 está presente en el lado de la superficie interior de la chapa de acero, y por medio de la presencia de aleación de Fe-Zn con un tamaño medio de grano de 0,5 a 3 μm en el lado de metalizado.

2. Una chapa de acero galvanizado por inmersión en caliente excelente en cuanto a aptitud de conformación y aptitud de metalizado formada por una chapa de acero de alta resistencia que contiene, en % en masa:

C: de 0,05 a 0,25 %
Si: de 0,3 a 2,5 %
Mn: de 1,5 a 2,8 %
P: 0,03 % o menos,
S: 0,02 % o menos,
Al: de 0,005 a 0,5 %,
N: 0,0060 % o menos y

el equilibrio de Fe e impurezas inevitables, sobre la cual existe una capa galvanizada que contiene Al: de 0,05 a 10 % en masa y Fe: de 0,05 a 3 % en masa y el equilibrio de Zn e impurezas inevitables, estando caracterizada dicha chapa de acero galvanizado por inmersión en caliente por la presencia de óxidos que contienen Si con un contenido medio de 0,6 a 10 % en masa en las fronteras de grano de cristal y en los granos de cristal en el lado de la chapa de acero 5 μm o menos desde la interfaz entre la chapa de acero de alta resistencia y la capa de metalizado, en la que dichos óxidos que contienen Si, que son al menos un tipo de óxidos de Si seleccionados entre FeSiO_3 , Fe_2SiO_4 , MnSiO_3 y Mn_2SiO_4 , están presentes en el lado de la superficie o en la superficie de la chapa de acero y SiO_2 está presente en el lado de la superficie interior de la chapa de acero, y por medio de la presencia de aleación de Fe-Zn con un tamaño medio de grano de 0,5 a 3 μm en el lado de metalizado en una proporción de 1 grano/500 μm^2 o más.

3. Una chapa de acero galvanizado por inmersión en caliente excelente en cuanto a aptitud de conformación y aptitud de metalizado formada por una chapa de acero de alta resistencia que contiene, en % en masa:

C: de 0,05 a 0,25 %
Si: de 0,3 a 2,5 %
Mn: de 1,5 a 2,8 %
P: 0,03 % o menos,
S: 0,02 % o menos,
Al: de 0,005 a 0,5 %,
N: 0,0060 % o menos y

el equilibrio de Fe e impurezas inevitables, sobre la cual existe una capa galvanizada que contiene Al: de 0,05 a 10 % en masa y Mg: de 0,01 a 5 % en masa y el equilibrio de Zn e impurezas inevitables, estando caracterizada dicha chapa de acero galvanizado por inmersión en caliente por la presencia de óxidos que contienen Si con un contenido medio de 0,6 a 10 % en masa en las fronteras de grano de cristal y en los granos de cristal en el lado de la chapa de acero 5 μm o menos desde la interfaz entre la chapa de acero de alta resistencia y la capa de metalizado, en la que dichos óxidos que contienen Si, que son al menos un tipo de óxidos de Si seleccionados entre FeSiO_3 , Fe_2SiO_4 , MnSiO_3 y Mn_2SiO_4 , están presentes en el lado de la superficie o en la superficie de la chapa de acero y SiO_2 está presente en el lado de la superficie interior de la chapa de acero.

4. Una chapa de acero galvanizado por inmersión en caliente excelente en cuanto a aptitud de conformación y aptitud de metalizado formada por una chapa de acero de alta resistencia que contiene, en % en masa:

C: de 0,05 a 0,25 %
Si: de 0,3 a 2,5 %
Mn: de 1,5 a 2,8 %
P: 0,03 % o menos,
S: 0,02 % o menos,
Al: de 0,005 a 0,5 %,
N: 0,0060 % o menos y

el equilibrio de Fe e impurezas inevitables, sobre la cual existe una capa galvanizada que contiene Al: de 4 a 20 % en masa, Mg: de 2 a 5 % en masa y Si: de 0 a 0,5 % en masa y el equilibrio de Zn e impurezas inevitables, estando caracterizada dicha chapa de acero galvanizado por inmersión en caliente por la presencia de óxidos que contienen Si con un contenido medio de 0,6 a 10 % en masa en las fronteras de grano de cristal y en los granos de cristal en el lado de la chapa de acero 5 μm o menos desde la interfaz entre la chapa de acero de alta resistencia y la capa de metalizado, en la que dichos óxidos que contienen Si, que son al menos un tipo de óxidos de Si seleccionados entre FeSiO_3 , Fe_2SiO_4 , MnSiO_3 y Mn_2SiO_4 , están presentes en el lado de la superficie o en la superficie de la chapa de acero y SiO_2 está presente en el lado de la superficie interior de la chapa de acero.

5. Una chapa de acero galvarecocido excelente en cuanto a aptitud de conformación y aptitud de metalizado formada por una chapa de acero de alta resistencia que contiene, en % en masa:

C: de 0,05 a 0,25 %
Si: de 0,3 a 2,5 %
Mn: de 1,5 a 2,8 %
P: 0,03 % o menos,
S: 0,02 % o menos,
Al: de 0,005 a 0,5 %
N: 0,0060 % o menos y

el equilibrio de Fe e impurezas inevitables, sobre la cual existe una capa de metalizado de aleación de cinc que contiene Fe y el equilibrio de Zn e impurezas inevitables, estando caracterizada dicha chapa de acero por la presencia de óxidos que contienen Si con un contenido medio de 0,6 a 10 % en masa en las fronteras de grano de cristal y en los granos de cristal en el lado de la chapa de acero 5 μm o menos desde la interfaz entre la chapa de acero de alta resistencia y la capa de metalizado y por la presencia de óxidos que contienen Si en un contenido medio de 0,5 a 1,5 % en masa en la capa de metalizado, en la que dichos óxidos que contienen Si, que son al menos un tipo de óxidos de Si seleccionados entre FeSiO_3 , Fe_2SiO_4 , MnSiO_3 y Mn_2SiO_4 , están presentes en la capa de metalizado en la superficie de la chapa de acero y SiO_2 está presente en el lado de la superficie interior de la chapa de acero.

6. Una chapa de acero galvarecocido excelente en cuanto a aptitud de conformación y aptitud de metalizado formada por una chapa de acero de alta resistencia que contiene, en % en masa:

C: de 0,05 a 0,25 %
Si: de 0,3 a 2,5 %
Mn: de 1,5 a 2,8 %
P: 0,03 % o menos,
S: 0,02 % o menos,
Al: de 0,005 a 0,5 %
N: 0,0060 % o menos y

el equilibrio de Fe e impurezas inevitables, sobre la cual existe una capa de metalizado de aleación de cinc que contiene Fe y el equilibrio de Zn e impurezas inevitables, estando caracterizada dicha chapa de acero por la presencia de óxidos que contienen Si con un contenido medio de 0,6 a 10 % en masa en las fronteras de grano de cristal y en los granos de cristal en el lado de la chapa de acero 5 μm o menos desde la interfaz entre la chapa de acero de alta resistencia y la capa de metalizado y por la presencia de óxidos que contienen Si en un contenido medio de 0,5 a 1,5 % en masa en la capa de metalizado, en la que dichos óxidos que contienen Si, que son al menos un tipo de óxidos de Si seleccionados entre FeSiO_3 , Fe_2SiO_4 , MnSiO_3 y Mn_2SiO_4 , están presentes en la capa de metalizado y SiO_2 está presente en el lado de la chapa de acero de la capa de metalizado y en la chapa de acero.

7. Una chapa de acero galvanizado de alta resistencia excelente en cuanto a aptitud de conformación y aptitud de metalizado como se explica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por la relación entre la resistencia frente a la tracción F (MPa) y el alargamiento L (%) cumple

$$L \geq 51 - 0,035 \times F$$

8. Un método de producción de una chapa de acero galvanizado por inmersión en caliente de alta resistencia excelente en cuanto a aptitud de conformación y aptitud de metalizado, caracterizado por reducir, en una línea de galvanizado continuo por inmersión en caliente, una chapa de acero de alta resistencia que contiene en % en masa, de C: de 0,05 a 0,25 %, Si: de 0,3 a 2,5 %, Mn: de 1,5 a 2,8 %, P: 0,03 % o menos, S: 0,02 % o menos, Al: de 0,005 a 0,5 %, N: 0,0060 % o menos, y el equilibrio de Fe e impurezas inevitables, en una zona de reducción con una atmósfera formada por H₂ de 1 a 60 % en volumen y el equilibrio de uno o más de N₂, H₂O, O₂, CO₂ y CO e impurezas inevitables y controlada hasta un logPO₂ de presión parcial de oxígeno en la atmósfera de:

$$-0,000034 T^2 + 0,105 T - 0,2 [\% \text{ de Si}]^2 + 2,1 [\% \text{ de Si}] - 98,8 \leq \log PO_2 \leq -0,000038 T^2 + 0,107 T - 90,4$$

.....(ecuación 1)

$$923 \leq T \leq 1173 \text{(ecuación 2)}$$

en la que,

T: temperatura pico máxima (K) de la chapa de acero

[% de Si]: contenido de Si en la chapa de acero (% en masa), en la que se provocan la presencia de al menos un tipo de óxidos de Si seleccionados entre FeSiO₃, Fe₂SiO₄, MnSiO₃ y Mn₂SiO₄ en la superficie del acero o una interfaz de la chapa de acero y el metalizado y la presencia de óxidos de SiO₂ en el lado de la superficie interior de la chapa de acero, y el metalizado de una capa galvanizada o capa de metalizado de aleación de cinc sobre la chapa de acero de alta resistencia.

9. Un método de producción de una chapa de acero galvarecocido por inmersión en caliente de alta resistencia excelente en cuanto a aptitud de conformación y aptitud de metalizado, caracterizado por reducir, en una línea de galvanizado continuo por inmersión en caliente, una chapa de acero de alta resistencia que contiene en % en masa, de C: de 0,05 a 0,25 %, Si: de 0,3 a 2,5 %, Mn: de 1,5 a 2,8 %, P: 0,03 % o menos, S: 0,02 % o menos, Al: de 0,005 a 0,5 %, N: 0,0060 % o menos, y el equilibrio de Fe e impurezas inevitables en una zona de reducción con una atmósfera formada por H₂ de 1 a 60 % en volumen y el equilibrio de uno o más de N₂, H₂O, O₂, CO₂ y CO e impurezas inevitables y controlada hasta un logPO₂ de presión parcial de oxígeno en la atmósfera de:

$$-0,000034 T^2 + 0,105 T - 0,2 [\% \text{ de Si}]^2 + 2,1 [\% \text{ de Si}] - 98,8 \leq \log PO_2 \leq -0,000038 T^2 + 0,107 T - 90,4$$

.....(ecuación 1)

$$923 \leq T \leq 1173 \text{(ecuación 2)}$$

en la que,

T: temperatura pico máxima (K) de la chapa de acero

[% de Si]: contenido de Si en la chapa de acero (% en masa), en la que se provocan la presencia de al menos un tipo de óxidos de Si seleccionados entre FeSiO₃, Fe₂SiO₄, MnSiO₃ y Mn₂SiO₄ en la superficie del acero o una interfaz de la chapa de acero y el metalizado y la presencia de óxidos de SiO₂ en el lado de la superficie interior de la chapa de acero, el metalizado de una capa galvanizada sobre la chapa de acero de alta resistencia y posteriormente galvarecocido de la misma.

10. Un método para la producción de una chapa de acero galvanizado por inmersión en caliente de alta resistencia y una chapa de acero galvarecocido por inmersión en caliente de alta resistencia excelentes en cuanto a aptitud de conformación y aptitud de metalizado como se explica en la reivindicación 8 ó 9, estando caracterizado dicho método de producción de la chapa de acero galvanizado por inmersión en caliente de alta resistencia y la chapa de acero galvarecocido de alta resistencia por oxidar la chapa en una zona de oxidación antes de la zona de reducción en una atmósfera de una proporción de aire de combustión de 0,9 a 1,2, y posteriormente reducir la misma en la zona de reducción.

11. Un método para la producción de una chapa de acero galvanizado por inmersión en caliente de alta resistencia y una chapa de acero galvarecocido de alta resistencia excelentes en cuanto a aptitud de conformación y aptitud de metalizado como se explica en la reivindicación 8 ó 9, estando caracterizado dicho método de producción de la chapa de acero galvanizado por inmersión en caliente de alta resistencia y la chapa de acero galvarecocido de alta resistencia por oxidar la chapa en una zona de oxidación antes de la zona de reducción en una atmósfera de un punto de rocío de 273 K o más, y posteriormente reducir la misma en la zona de reducción.

12. Un método de producción de una chapa de acero galvanizado por inmersión en caliente de alta resistencia excelente en cuanto a aptitud de conformación y aptitud de metalizado de acuerdo con la reivindicación 8, que comprende laminar finalmente una plancha de acero que contiene la composición química especificada en la reivindicación 8 en un punto de Ar₃ o más de temperatura, laminar en frío la chapa de 50 a 85 %, posteriormente galvanizar la misma por inmersión en caliente por medio del uso de una instalación de galvanizado continuo por

inmersión en caliente que tiene una zona de reducción con una atmósfera formada por H₂ en una cantidad de 1 a 60 % en volumen y el equilibrio de uno o más de N₂, H₂O, O₂, CO₂ y CO e impurezas inevitables y controlada hasta un logPO₂ de presión parcial de oxígeno en la atmósfera de:

$$-0,000034 T^2 + 0,105 T - 0,2 [\% \text{ de Si}]^2 + 2,1 [\% \text{ de Si}] - 98,8 \leq \log PO_2 \leq -0,000038 T^2 + 0,107 T - 90,4$$

.....(ecuación 1)

$$923 \leq T \leq 1173 \text{(ecuación 2)}$$

10 en la que,

T: temperatura pico máxima (K) de la chapa de acero

[% de Si]: contenido de Si en la chapa de acero (% en masa),

recocer la misma en un intervalo de temperatura coexistente de fase dual de ferrita y austenita de 1023 K a 1153 K, enfriarla desde la temperatura pico máxima hasta 923 K por medio de una tasa media de enfriamiento de 0,5 a 10 grados/segundo, posteriormente enfriarla desde 923 K hasta 773 K por medio de una tasa media de enfriamiento de 3 grados/segundo o más y de manera adicional desde 773 K por medio de una tasa media de enfriamiento de 0,5 grados/segundo o más para el galvanizado por inmersión en caliente, de manera que se forme una capa galvanizada por inmersión en caliente sobre la superficie de dicha chapa de acero laminada en frío, estando caracterizado dicho método de producción por controlar el tiempo desde 773 K hasta 623 K tras el metalizado en 25 segundos a 240 segundos.

13. Un método de producción de una chapa de acero galvarecocido de alta resistencia excelente en cuanto a aptitud de conformación y aptitud de metalizado de acuerdo con la reivindicación 9, que comprende laminar finalmente una plancha de acero que contiene la composición química especificada en la reivindicación 9 en un punto de Ar₃ o más de temperatura, laminar en frío la chapa de 50 a 85 %, posteriormente galvanizar la misma por inmersión en caliente por medio del uso de una instalación de galvanizado continuo por inmersión en caliente que tiene una zona de reducción con una atmósfera formada por H₂ en una cantidad de 1 a 60 % en volumen y el equilibrio de uno o más de N₂, H₂O, O₂, CO₂ y CO e impurezas inevitables y controlada hasta un logPO₂ de presión parcial de oxígeno en la atmósfera de:

$$-0,000034 T^2 + 0,105 T - 0,2 [\% \text{ de Si}]^2 + 2,1 [\% \text{ de Si}] - 98,8 \leq \log PO_2 \leq -0,000038 T^2 + 0,107 T - 90,4$$

.....(ecuación 1)

$$923 \leq T \leq 1173 \text{(ecuación 2)}$$

en la que,

T: temperatura pico máxima (K) de la chapa de acero

[% de Si]: contenido de Si en la chapa de acero (% en masa),

recocer la misma en un intervalo de temperatura coexistente de fase dual de ferrita y austenita de 1023 K a 1153 K, enfriarla desde la temperatura pico máxima hasta 923 K por medio de una tasa media de enfriamiento de 0,5 a 10 grados/segundo, posteriormente enfriarla desde 923 K hasta 773 K por medio de una tasa media de enfriamiento de 3 grados/segundo o más y de manera adicional desde 773 K por medio de una tasa media de enfriamiento de 0,5 grados/segundo o más hasta 693 K a 733 K y mantenerla desde 773 K hasta el baño de metalizado durante 25 segundos hasta 240 segundos, posteriormente galvanizarla por inmersión en caliente de manera que se forme una capa galvanizada por inmersión en caliente sobre la superficie de dicha chapa de acero laminada en frío, formar aleación de dicha chapa de acero sobre la cual se forma dicha capa galvanizada por inmersión en caliente para formar una capa de metalizado de aleación de cinc sobre la superficie de dicha chapa de acero, estando caracterizado dicho método de producción de la chapa de acero galvarecocido por llevar a cabo dicho galvanizado por inmersión en caliente en un baño de galvanizado por inmersión en caliente formado por una concentración eficaz de Al en el baño de 0,07 a 0,105 % en peso y el equilibrio de Zn e impurezas inevitables y por llevar a cabo dicho galvarecocido a una temperatura T (K) que cumple:

$$750 \leq T \leq 690 \times \exp(1,35x[\% \text{ de Al}])$$

en la que, [% de Al]: concentración eficaz de Al en el baño de galvanizado (% en peso).

14. Un método de producción de una chapa de acero galvarecocido de alta resistencia excelente en cuanto a aptitud de conformación y aptitud de metalizado como se explica en la reivindicación 13, estando caracterizado dicho método de producción de una chapa de acero galvarecocido de alta resistencia por recocer la chapa, enfriarla hasta 673 K a 723 K, posteriormente recalentarla hasta 703 K a 743 K para el galvarecocido.

15. Un método de producción de una chapa de acero galvarecocido de alta resistencia excelente en cuanto a aptitud de conformación y aptitud de metalizado como se explica en la reivindicación 13 ó 14, estando caracterizado dicho método de producción de la chapa de acero galvarecocido de alta resistencia por controlar el tiempo desde el metalizado hasta el enfriamiento a 673 K o menos de temperatura en 30 segundos a 120 segundos.

- 5 16. Una instalación de producción para la chapa de acero galvanizado por inmersión en caliente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que tiene un horno no oxidante u horno de combustión directa y una chapa de acero de galvanizado en continuo por inmersión en caliente, estando caracterizada dicha instalación de producción de la chapa de acero galvanizada por inmersión en caliente por instalar, en un horno de reducción, un dispositivo para introducir un gas formado por CO_2 en una cantidad de 1 a 100 % en volumen y el equilibrio de N_2 , H_2O , O_2 , CO e impurezas inevitables o generar un gas formado por CO_2 en una cantidad de 1 a 100 % en volumen y el equilibrio de N_2 , H_2O , O_2 , CO e impurezas inevitables.

Fig.1

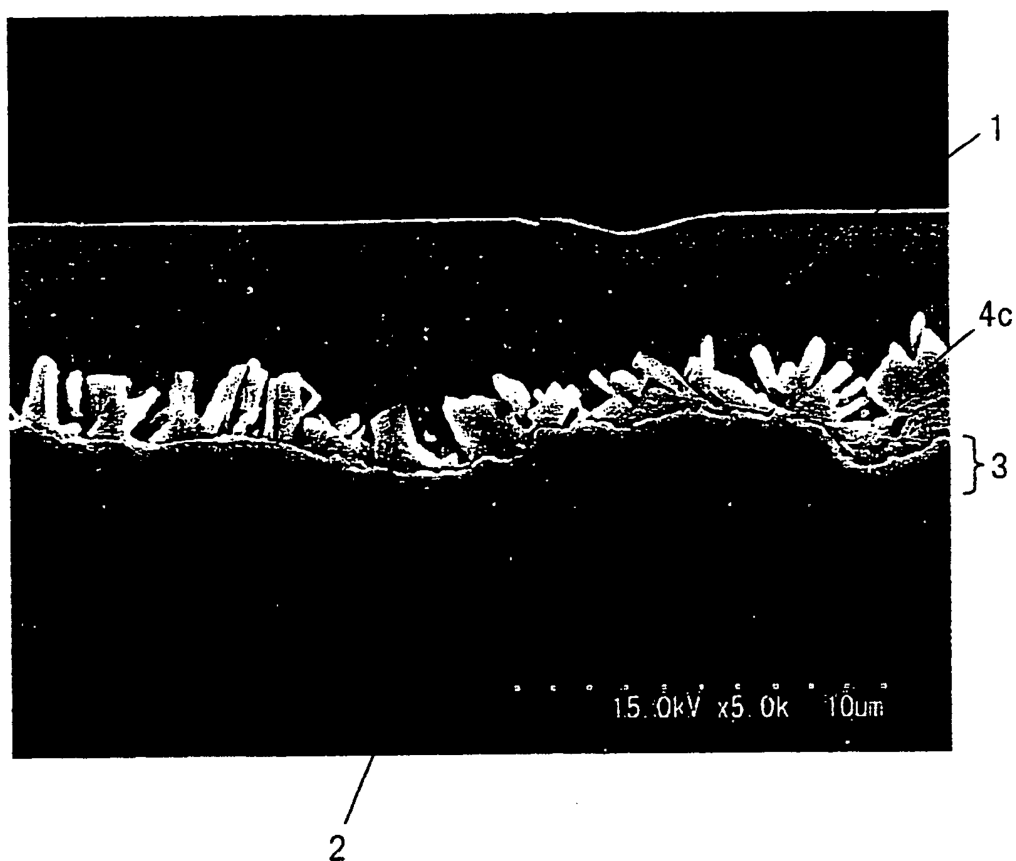


Fig.2

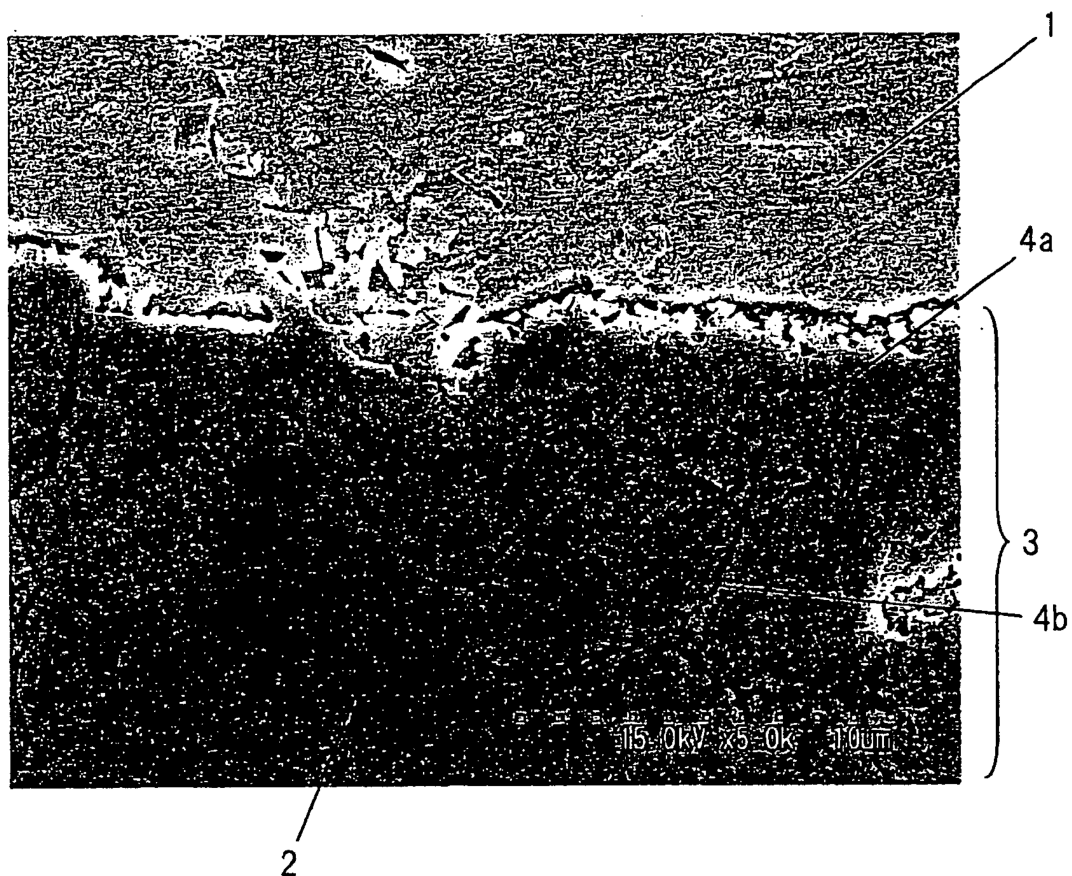


Fig.3

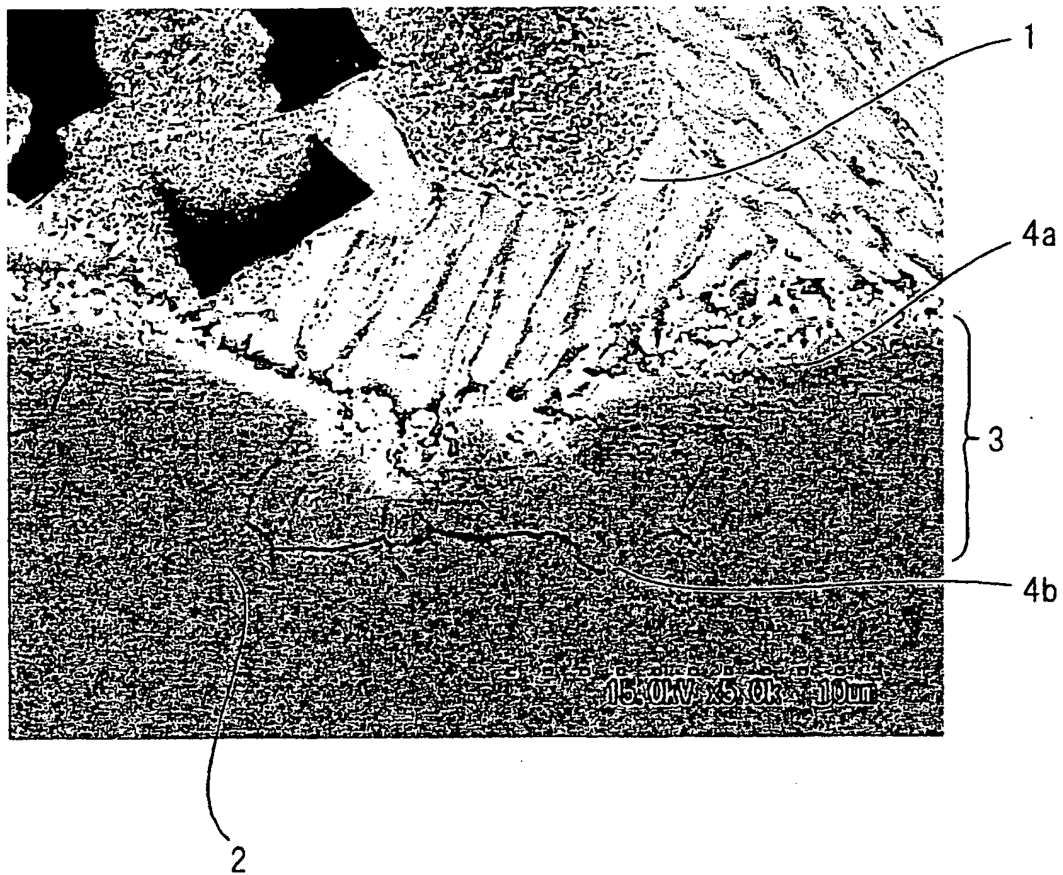


Fig.4

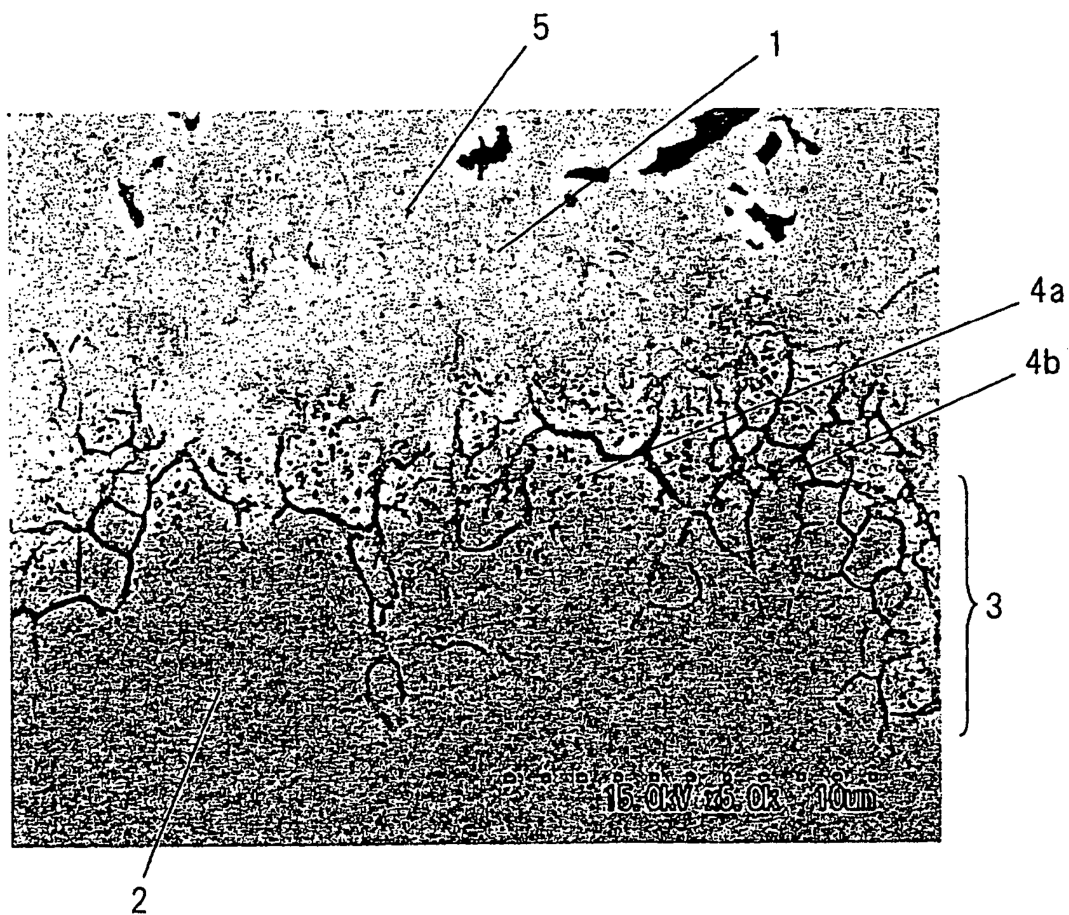


Fig.5

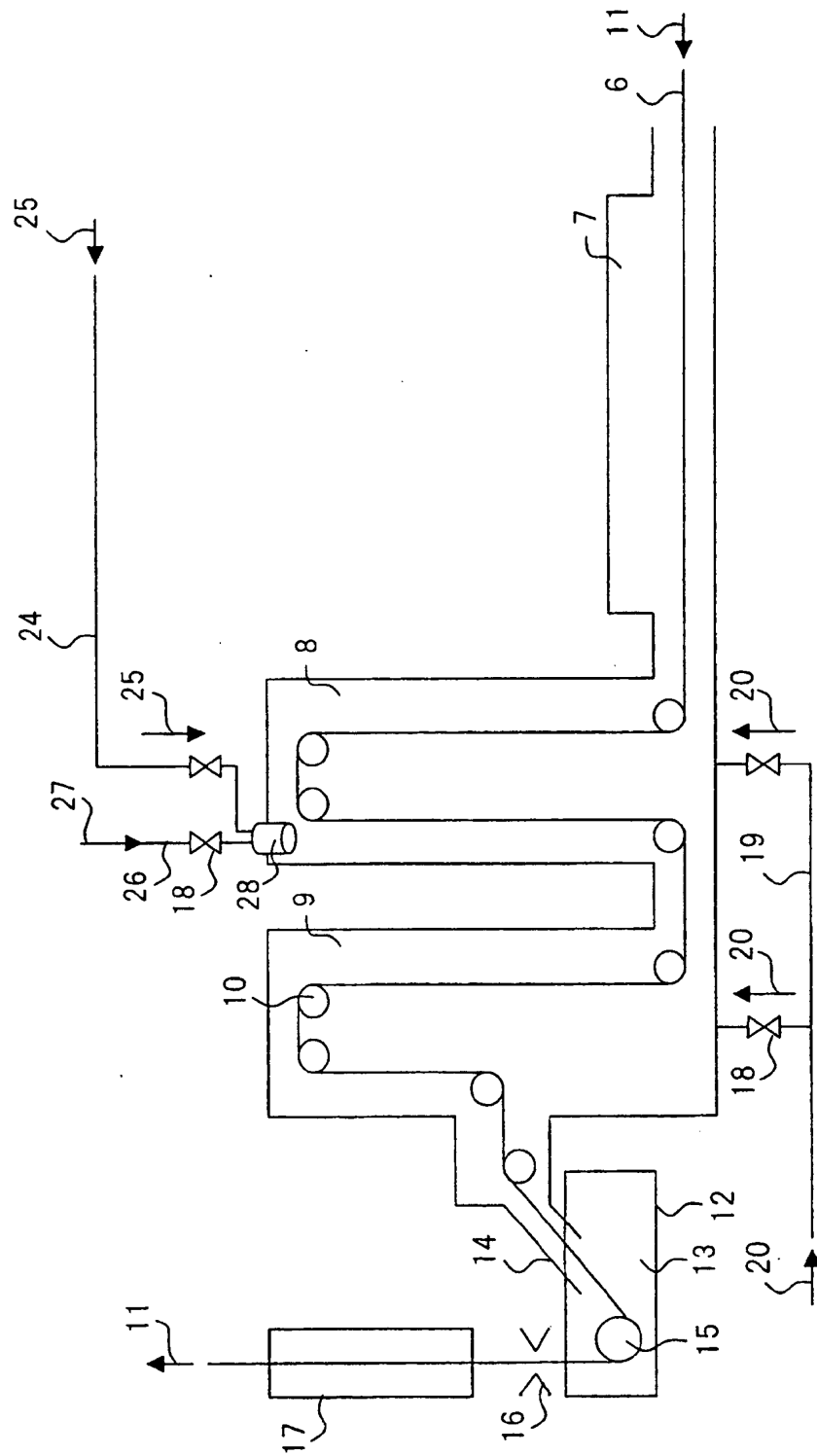
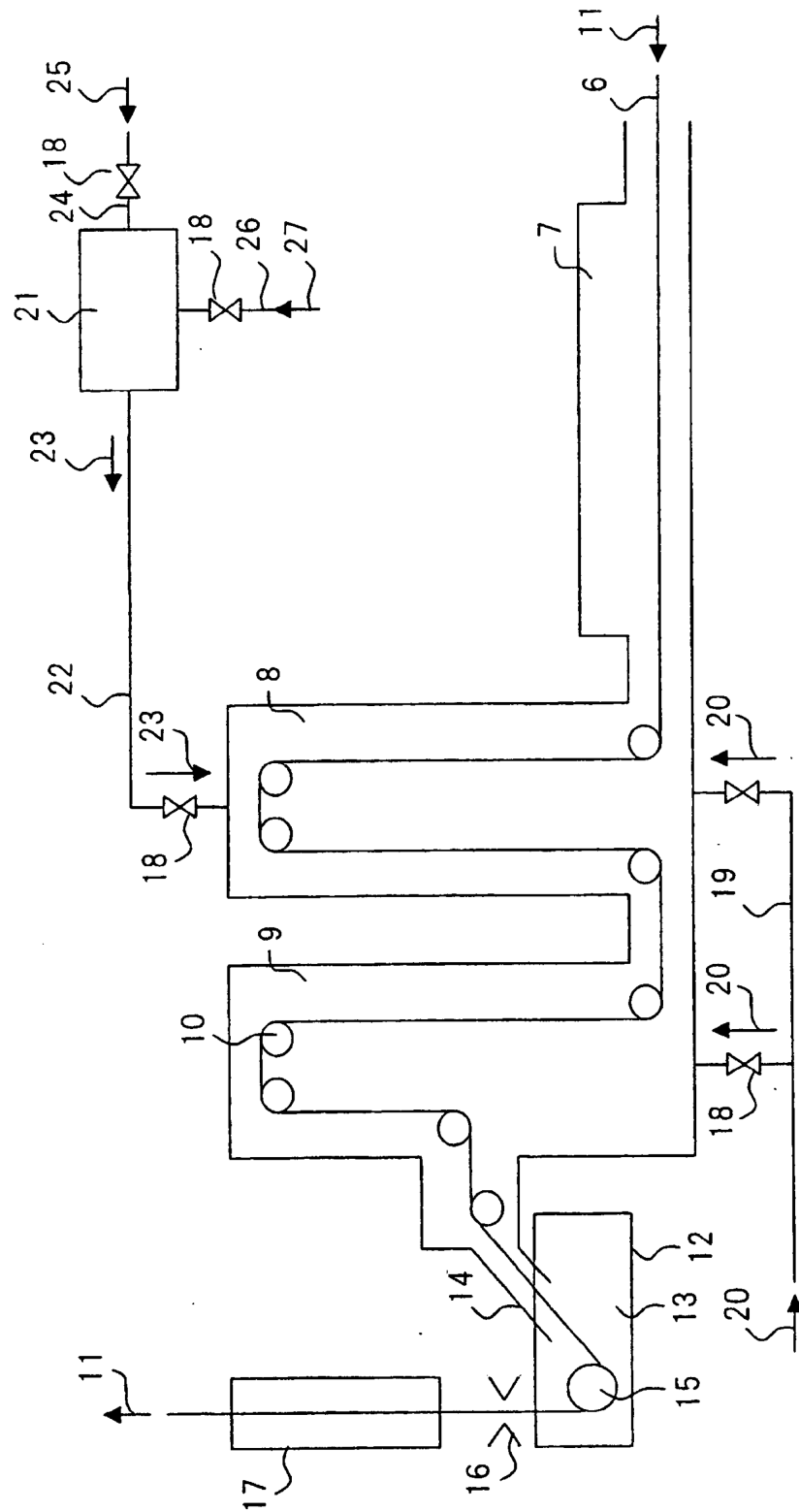


Fig.6



DESCRIPCIÓN DE LOS ANOTACIONES

- 1 capa de metalizado
- 2 chapa de acero de alta resistencia
- 3 capa interna de óxido
- 4 óxidos que contienen Si presente en los granos de cristal
- 4b óxidos que contienen Si presente en las fronteras de grano de cristal
- 4c compuestos intermetálicos basados en Fe-Zn
- 5 óxidos que contienen Si presente en la capa de metalizado
- 6 chapa de acero de alta resistencia
- 7 zona de calentamiento del horno de recocido
- 8 zona de inmersión del horno de recocido
- 9 zona de enfriamiento del horno de recocido
- 10 rodillo de horno
- 11 dirección de avance de la chapa de acero
- 12 recipiente de cinc
- 13 cinc por inmersión en caliente
- 14 tobera
- 15 rodillo pote
- 16 boquilla limpiadora de gas
- 17 horno de galvarecocido
- 18 regulador de caudal de gas
- 19 tubería de gas reductor
- 20 dirección de flujo de gas reductor
- 21 dispositivo de combustión
- 22 indicador de gas de combustión
- 23 dirección de flujo de gas de combustión
- 24 tubería de gas de combustible
- 25 dirección de flujo de gas de combustible
- 26 tubería de aire
- 27 dirección de flujo de aire
- 28 dispositivo de combustión instalado en el horno