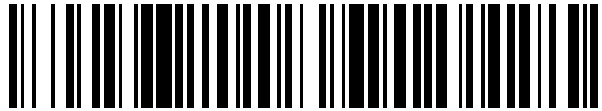


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 525 731**

51 Int. Cl.:

**C23C 2/06** (2006.01)

**C23C 2/26** (2006.01)

**C23C 2/40** (2006.01)

**C25D 7/06** (2006.01)

**C25D 5/36** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.06.2004 E 04739755 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.09.2014 EP 1658390**

54 Título: **Procedimiento para la producción de un componente de acero templado**

30 Prioridad:

**29.07.2003 AT 12022003**

**29.07.2003 AT 12032003**

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

**29.12.2014**

73 Titular/es:

**VOESTALPINE STAHL GMBH (100.0%)  
VOEST-ALPINE-STRASSE 3  
4031 LINZ, AT**

72 Inventor/es:

**FLEISCHANDERL, MARTIN;  
KOLNBERGER, SIEGFRIED;  
FADERL, JOSEF;  
LANDL, GERALD;  
RAAB, ANNA ELISABETH y  
BRANDSTÄTTER, WERNER**

74 Agente/Representante:

**SANZ-BERMELL MARTÍNEZ, Alejandro**

**ES 2 525 731 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**

La invención se refiere a un procedimiento para la producción de un componente de acero templado con protección anticorrosiva catódica, así como a una protección anticorrosiva para chapas de acero, así como para componentes de chapa de acero con la protección anticorrosiva.

5 Las chapas de acero de baja aleación, en particular para la construcción de carrocerías, no son resistentes a la corrosión tras haber sido creadas siguiendo los pasos de conformación apropiados, ya sea mediante laminación en caliente o laminación en frío. Esto significa que, incluso tras un tiempo relativamente corto, aparece oxidación en la superficie debido a la humedad del aire.

10 Se conocen métodos para proteger las chapas de acero de la corrosión con las correspondientes capas de protección anticorrosiva. Según DIN 50900, parte 1, la corrosión es una reacción de un material metálico a su entorno, que produce un cambio medible en el material y que puede llegar a perjudicar el funcionamiento de un componente metálico o de todo un sistema. Para evitar daños por corrosión, el acero normalmente se protege para que aguante la exposición a la corrosión durante el periodo de vida útil necesario. Los daños por corrosión se pueden evitar influyendo en las propiedades del otro medio reactivo y/o modificando las condiciones de reacción, separando el material metálico del medio corrosivo mediante la aplicación de capas de protección así como con la aplicación de medidas electroquímicas.

Según DIN 50902, una capa de protección anticorrosiva es una capa creada sobre un metal o en una zona cercana a la superficie de un metal, que está compuesta de uno o de varios estratos. Las capas de múltiples estratos se denominan también sistemas de protección anticorrosiva.

20 Las posibles capas de protección anticorrosiva son, por ejemplo, revestimientos orgánicos, revestimientos inorgánicos y recubrimientos metálicos. El objetivo de las capas de protección anticorrosiva es transmitir a la superficie de acero las propiedades del material de revestimiento durante el mayor tiempo posible. Para la selección de una protección anticorrosiva metálica eficaz es necesario conocer de antemano las relaciones corrosivo-químicas del sistema acero/metal de recubrimiento/medio corrosivo.

25 Los metales de recubrimiento pueden ser frente al acero electroquímicamente más nobles o menos nobles. En el primer caso, el respectivo metal de recubrimiento protege el acero únicamente mediante la creación de capas de protección. A esto se le suele denominar protección de barrera. En cuanto la superficie del metal de recubrimiento presenta poros o sufre daños, se forma ante la presencia de humedad un "elemento local" en el que el medio no noble, es decir: el metal a proteger, es atacado. Entre los metales de recubrimiento más nobles están el estaño, el níquel y el cobre.

30 Los metales menos nobles forman por un lado capas de cubrición protectoras; por otro lado, puesto que son menos nobles que el acero, son atacados adicionalmente en caso de faltas de estanqueidad en la capa. En caso de daños en una capa de recubrimiento de este tipo, el acero no es atacado, sino que al formarse elementos locales la corrosión se produce en primer lugar en el metal de recubrimiento menos noble. A esto se le denomina protección anticorrosiva galvánica o catódica. Entre los metales menos nobles están, por ejemplo, el cinc.

35 Las capas de protección metálicas se aplican empleando distintos métodos. Dependiendo del metal y del método, la unión de la superficie de acero es de tipo químico, físico o mecánico y abarca desde la formación de una aleación y la difusión hasta la adhesión y un mero enganche mecánico.

40 Los recubrimientos metálicos deben poseer propiedades tecnológicas y mecánicas similares a las del acero y comportarse frente a las cargas mecánicas o deformaciones plásticas de forma similar al acero. Por lo tanto, los recubrimientos no deben ser dañados durante la conformación ni tampoco deteriorarse mediante los procesos de conformación.

45 En la aplicación de recubrimientos por inmersión en baño fundido, el material a proteger se sumerge en baños de metal fundido líquido. Mediante la inmersión en baño fundido, se forman las correspondientes capas de aleación en el límite de fase acero/metal de recubrimiento. Un ejemplo de esto es la galvanización en caliente.

50 En la galvanización continua en caliente, el fleje de acero se hace pasar por un baño de cinc, presentando dicho baño de cinc una temperatura de unos 450 °C. El espesor de capa, normalmente de entre 6 y 20 µm, se ajusta mediante el desprendimiento del cinc excedente, sacado con el fleje, con boquillas ranuradas (empleando aire o nitrógeno como agente de desprendimiento). Los productos galvanizados en caliente presentan una alta resistencia a la corrosión, una buena aptitud para la soldadura y conformabilidad; sus principales campos de aplicación son la industria de la construcción, del automóvil y de los electrodomésticos.

55 Además, se conoce la generación de un recubrimiento de una aleación de cinc y hierro. Para esto, estos productos, tras la galvanización en caliente a temperaturas superiores al punto de fusión del cinc - generalmente entre 480 y 550 °C - son sometidos a un recocido de difusión. Al hacerlo, crecen las capas de aleación de cinc-hierro y consumen la capa de cinc situada encima. Este procedimiento se denomina "recocido después de la galvanización". La aleación de cinc-hierro así creada posee asimismo una alta resistencia a la corrosión, una buena aptitud para la

soldadura y conformabilidad. Los principales campos de aplicación son la industria del automóvil y la de los electrodomésticos. Además, mediante la inmersión en baño fundido también se pueden generar otros recubrimientos de aluminio, aluminio-silicio, cinc-aluminio y aluminio-cinc-silicio.

5 Por otro lado, también se conoce la creación de recubrimientos metálicos depositados electrolíticamente, es decir, la precipitación de los recubrimientos metálicos realizada bajo el paso de corriente de electrolitos.

10 El revestimiento electrolítico también es posible en aquellos metales en los que no se puede aplicar por inmersión en baño fundido. Los espesores de capa habituales en los revestimientos electrolíticos están generalmente entre 2,5 y 10  $\mu\text{m}$ , con lo que en general son más reducidos que en los recubrimientos por inmersión en baño fundido. Algunos metales, por ejemplo el cinc, permiten también los recubrimientos de capa gruesa en el revestimiento por electrólisis. Las chapas galvanizadas electrolíticamente se emplean principalmente en la industria automovilística; debido a la alta calidad de su superficie, estas chapas se utilizan sobre todo en la zona de la película exterior [sic]. Poseen una buena conformabilidad, aptitud para la soldadura y capacidad de almacenamiento, así como superficies fáciles de barnizar y mates.

15 En particular para la industria del automóvil, es muy importante construir las carrocerías en bruto cada vez más ligeras. Esto, por un lado, tiene que ver con que los vehículos más ligeros consumen menos combustible y, por otro lado, porque los vehículos están equipados cada vez con más funciones y aparatos adicionales, lo que conlleva un cierto aumento del peso, el cual se puede compensar con una carrocería más ligera.

20 Al mismo tiempo, sin embargo, aumentan los requisitos de seguridad en los vehículos, siendo la carrocería la responsable de la seguridad de las personas en un automóvil y de su protección en caso de accidente. Por consiguiente, se exige que las carrocerías en bruto más ligeras proporcionen una mayor seguridad en caso de accidente. Esto únicamente es viable empleando, en particular en el habitáculo para pasajeros, materiales de una mayor resistencia.

Para conseguir la resistencia exigida, es necesario utilizar tipos de acero que presentan propiedades mejoradas de tipo mecánico o tratar los tipos de acero de tal modo que tengan las propiedades mecánicas requeridas.

25 Para dotar las chapas de acero de una mayor resistencia se conoce el método de conformar y templar las piezas de acero en un solo paso. Este método también se denomina "temple en prensa". Aquí, la chapa de acero se calienta a una temperatura superior a la temperatura de austenización, habitualmente por encima de los 900 °C, y a continuación se conforma en una herramienta fría. La herramienta conforma la chapa de acero caliente que, debido al contacto de la superficie con el molde frío se enfría muy rápido, con lo que se producen los efectos de temple en el acero en sí ya conocidos. También se conoce el método de conformar en primer lugar la chapa de acero y, a continuación, enfriar y templar la pieza de chapa de acero conformada en una prensa de calibración. A diferencia del primer método, aquí se tiene la ventaja de que la chapa se conforma en estado frío, lo que permite diseños más complejos. Sin embargo, con ambos métodos se forma cascarilla superficialmente en la chapa por el calentamiento, de modo que tras la conformación y el temple hay que limpiar la superficie de la chapa, por ejemplo con chorro de arena. A continuación, la chapa se recorta y, si procede, se le practican los orificios necesarios por troquelado. La desventaja aquí es que las chapas presentan en el mecanizado una dureza muy elevada, con lo que el mecanizado es complicado y, en particular, produce un elevado desgaste de las herramientas.

30

35

40 US 6.564.604 B2 tiene como objetivo poner a disposición chapas de acero que a continuación se someten a un tratamiento térmico, así como un procedimiento para la producción de piezas mediante el temple en prensa de estas chapas de acero revestidas. Supuestamente, a pesar del aumento de temperatura, se garantiza que la chapa de acero no se descarbure y que la superficie de la chapa de acero no se oxide antes, durante ni tras el prensado en caliente o el tratamiento térmico. En teoría, para ello se aplica a la superficie una mezcla de aleación intermetálica antes o después del troquelado, la cual confiere una protección contra la corrosión y la descarbonación y, además, puede aportar una función lubricante. En una forma de ejecución de esta memoria de patente se propone el uso de una capa de cinc convencional, aparentemente aplicada electrolíticamente, transformándose en teoría esta capa de cinc con el sustrato de acero, al austenizar a continuación el sustrato de chapa, en una capa homogénea de una aleación de Zn-Fe. Esta estructura homogénea de capa va documentada mediante imágenes microscópicas. Al contrario de lo que se creía hasta entonces, en teoría este revestimiento posee una resistencia mecánica que la protege de la fusión. Sin embargo, en la práctica no se comprueba un efecto de esta índole. Además, el uso de cinc o de aleaciones de cinc ofrece en teoría una protección catódica de los cantos, en caso de haber cortes. Pero en esta forma de ejecución, la desventaja es que con un revestimiento de este tipo – a diferencia de lo que se afirma en esta memoria de patente – apenas se consigue en los cantos una protección anticorrosiva catódica y, en la zona de la superficie de la chapa, cuando se daña la capa, únicamente se obtiene una protección anticorrosiva deficiente.

45

50

55 En el segundo ejemplo de US 6.564.604 B2, se indica un revestimiento compuesto entre el 50 y el 55 % de aluminio y entre el 45 y el 50 % de cinc, dado el caso con pequeñas cantidades de silicio. Este tipo de revestimiento no es en sí nuevo y se conoce bajo la marca comercial Galvalume®. Ahí se indica que los metales de revestimiento cinc y aluminio con hierro forman un revestimiento de aleación de cinc, aluminio y hierro homogénea. Este revestimiento tiene la desventaja de que con él ya no se logra una protección anticorrosiva catódica suficiente, de que en el uso en el proceso de temple en prensa la protección básicamente de barrera que se consigue aquí no basta, ya que los

5 daños en áreas parciales de la superficie son inevitables. En resumen, puede decirse que el procedimiento descrito en esta memoria de patente no es capaz de resolver el problema de que, en general, los revestimientos anticorrosivos catódicos a base de cinc no son apropiados para proteger las chapas de acero que, tras el revestimiento, se someten a un tratamiento térmico y, posiblemente además, a otra conformación o paso de conformación.

10 De EP 1 013 785 A1 se conoce un procedimiento para la producción de un componente de chapa en el que la chapa presenta en la superficie una capa de aluminio o una capa de aleación de aluminio. La chapa dotada de este tipo de revestimientos se somete en teoría a un proceso de temple en prensa, indicándose como posibles aleaciones de revestimiento una aleación con entre un 9 y un 10 % de silicio, entre un 2,5 y un 5 % de hierro, resto aluminio con impurezas y una segunda aleación con entre un 2 y un 4 % de hierro y el resto aluminio con impurezas. Estos revestimientos ya son en sí conocidos y se corresponden con el revestimiento de una chapa de acero aluminizado por inmersión en caliente. En un revestimiento de este tipo existe la desventaja de que con él únicamente se consigue una denominada protección de barrera. En el momento en que esta capa de protección de barrera se daña y en caso de fisuras en la capa de Fe-Al, se ataca y se corroe el material de base, en este caso acero. No hay un efecto de protección catódica.

15 También es una desventaja que un revestimiento aluminizado por inmersión en caliente de este tipo, al calentar la chapa de acero a la temperatura de austenización y en el paso de temple en prensa que le sigue, se somete a tal sollicitación tanto química como mecánica que la capa de protección anticorrosiva que presenta el componente acabado no es suficiente. Por lo tanto, se puede afirmar que una capa de este tipo, aluminizada por inmersión en caliente, no es apropiada para el temple en prensa de geometrías complejas, es decir, para el calentamiento de una chapa de acero a una temperatura que está por encima de la temperatura de austenización.

20 En DE 10039375 A1 se divulga un procedimiento para la producción de una chapa de acero protegida contra la corrosión que comprende los siguientes pasos: aplicación sobre una chapa de acero de un revestimiento compuesto de cinc por inmersión en baño fundido en una masa fundida de cinc con un 5 % de aluminio, calentamiento, aleación y temple (por ejemplo, a 950 °C) en una atmósfera [sic], formándose en la superficie una capa de óxido, y prensado en caliente de la chapa de acero revestida.

25 En DE 102 46 614 A1 se divulga un procedimiento para la producción de un componente estructural revestido para la construcción de automóviles. En teoría, este procedimiento resuelve los problemas de la solicitud de patente europea 1 013 785 A1 antes mencionada. En particular, se indica que en el proceso de inmersión según la solicitud de patente 1 013 875 A se forma una fase intermetálica ya durante el revestimiento del acero, con lo que esta capa de aleación entre el acero y el revestimiento en sí es dura y quebradiza y se rompe durante la conformación en frío. Con esto se formarían microfisuras hasta un grado en que el propio revestimiento se desprendería del material de base y perdería así su función protectora. Por lo tanto, en DE 102 46 614 A1 se propone la aplicación de un revestimiento a modo de metal [sic] o una aleación metálica mediante un procedimiento de revestimiento galvánico en una solución orgánica no acuosa, siendo especialmente apto para esto y, por lo tanto, recomendándose como material de revestimiento el aluminio o una aleación de aluminio. Como alternativa, se podría usar también cinc o una aleación de cinc. Una chapa revestida de este modo se puede preconformar en frío a continuación y acabar con una conformación en caliente. Sin embargo, este procedimiento tiene la desventaja de que un revestimiento de aluminio, incluso cuando ha sido aplicado por electrólisis, ya no ofrece ningún tipo de protección anticorrosiva en caso de daños en la superficie del componente acabado, ya que se rompería la barrera de protección. Un revestimiento de cinc realizado por electrodeposición presenta la desventaja de que durante el calentamiento para la conformación en caliente el cinc se oxida en gran parte y ya no se dispone de él para una protección catódica. En una atmósfera de gas protector, el cinc se volatiliza.

30 El objetivo de la invención es crear un procedimiento para la producción de un componente de chapa de acero templada con una protección anticorrosiva catódica mejorada.

35 El cometido se resuelve con un procedimiento con las características de la reivindicación 1.

En las reivindicaciones secundarias se describen otros perfeccionamientos ventajosos.

Otro objetivo es crear una capa de protección anticorrosiva catódica para chapas de acero que se someten a una conformación y a un temple.

40 El cometido se resuelve con una protección anticorrosiva con las características de la reivindicación 26. En las reivindicaciones secundarias de esta se describen otros perfeccionamientos ventajosos.

45 En el procedimiento según la invención está previsto aplicar a una chapa de acero templable un revestimiento de una mezcla compuesta básicamente de cinc y uno o varios elementos afines al oxígeno, como el magnesio, silicio, titanio, calcio, aluminio, boro y manganeso, con un contenido del 0,1 al 15 % en peso del elemento afín al oxígeno, y llevar la chapa de acero revestida, al menos parcialmente bajo la admisión de oxígeno, a una temperatura por encima de la temperatura de austenización de la aleación de la chapa y conformarla antes o a continuación, enfriándose la chapa tras un calentamiento suficiente y seleccionando la tasa de enfriamiento de tal modo que se

produzca un temple de la aleación de la chapa. Como resultado se consigue un componente templado de chapa de acero que posee una buena protección anticorrosiva catódica.

5 La protección anticorrosiva según la invención para chapas de acero, que primero se someten a un tratamiento térmico y a continuación se conforman y, al hacerlo, se templan, es una protección anticorrosiva catódica esencialmente a base de cinc. Según la invención, al cinc que forma el revestimiento se le añade entre el 0,1 y el 15 % de uno o varios elementos afines al oxígeno, como magnesio, silicio, titanio, calcio, aluminio, boro y manganeso o cualquier mezcla o aleación de esto. Se ha podido comprobar que estas cantidades tan pequeñas de un elemento afín al oxígeno, como el magnesio, silicio, titanio, calcio, aluminio, boro y manganeso, producen en esta aplicación especial un efecto sorprendente.

10 Según la invención, como elementos afines al oxígeno entran en consideración al menos Mg, Al, Ti, Si, Ca, B y Mn. En adelante, cuando se mencione el aluminio, se entenderá que este representa también a cualquiera de los otros elementos mencionados.

15 La aplicación del revestimiento según la invención sobre una chapa de acero se puede efectuar, por ejemplo, mediante una denominada galvanización en caliente, es decir, un revestimiento por inmersión en baño fundido, en el que se aplica una mezcla líquida de cinc y del o de los elementos afines al oxígeno. Además, es posible aplicar el revestimiento por electrólisis, es decir, depositar la mezcla de cinc y del o de los elementos afines al oxígeno juntos sobre la superficie de la chapa o, en primer lugar, depositar una capa de cinc y, entonces, en un segundo paso, depositar sobre la superficie de cinc uno o varios elementos afines al oxígeno de forma consecutiva o cualquier mezcla o aleación de esto, o mediante metalización por evaporación al vacío o cualquier otro método apropiado de deposición.

20 Se ha comprobado sorprendentemente que, a pesar de la pequeña cantidad de un elemento afín al oxígeno, como en particular el aluminio, al realizarse el calentamiento se forma claramente una capa protectora superficial y cubriente, compuesta básicamente de  $Al_2O_3$  [sic] o de un óxido del elemento afín al oxígeno (MgO, CaO,  $TiO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $B_2O_3$ , MnO), muy eficaz y postreparadora. Esta capa muy fina de óxido protege de la oxidación a la capa de protección anticorrosiva de debajo, que contiene cinc, incluso a temperaturas muy elevadas. Esto significa que, durante el tratamiento subsiguiente especial de la chapa galvanizada con el procedimiento de temple en prensa, se forma un revestimiento protector anticorrosivo de aproximadamente dos capas, compuesto de una capa catódica de elevada eficacia con un alto contenido de cinc y de una capa protectora antioxidante muy fina de uno o varios óxidos (AL2O3 [sic], MgO, CaO,  $TiO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $B_2O_3$ , MnO) que confiere una protección contra la oxidación y la volatilización. Por lo tanto, se obtiene un revestimiento de protección anticorrosiva catódica con una excelente resistencia química. Esto significa que el tratamiento térmico debe efectuarse en una atmósfera oxidante. Aunque se puede evitar la oxidación bajo gas protector (atmósfera exenta de oxígeno), el cinc se volatilizaría debido a la elevada presión de vapor.

25 Además, se ha comprobado que la capa de protección anticorrosiva según la invención presenta para el procedimiento de temple en prensa tal estabilidad que el paso de conformación realizado a continuación de la austenización de las chapas no destruye esta capa. Incluso cuando se producen microfisuras en el componente templado, el efecto de protección catódica es al menos claramente más intenso que el efecto protector de las capas de protección anticorrosiva conocidas para el temple en prensa.

30 Para dotar una chapa de la protección anticorrosiva conforme a la invención, se puede aplicar en un primer paso una aleación de cinc con un contenido de aluminio en porcentaje en peso superior al 0,1 pero inferior al 15 %, en particular inferior al 10 %, preferentemente inferior al 5 %, a una chapa de acero, en particular una chapa de acero aleado y, a continuación, en un segundo paso, se labran y, en particular, se cortan o se perforan partes de la chapa y, con la entrada de oxígeno atmosférico, se calientan a una temperatura por encima a la temperatura de austenización de la aleación de la chapa y, después, se enfrían a una velocidad elevada. Se puede efectuar una conformación de la pieza recortada de la chapa (de la pletina) antes o después del calentamiento de la chapa a la temperatura de austenización.

35 Se parte del supuesto de que en el primer paso del procedimiento, es decir, en el recubrimiento de la chapa, se forma en la superficie de la chapa o bien en la zona próxima a la capa una fina fase de bloqueo, en particular de  $FeAl_5-xZn_x$ , que impide la difusión de Fe-Zn en un proceso de revestimiento de metal líquido, que se efectúa en particular a una temperatura de hasta 690° C. De este modo, la chapa se prepara en un primer paso del procedimiento con un revestimiento metálico de cinc con una adición de aluminio, que presenta solo hacia la superficie de la chapa, es decir, en la zona próxima de la capa, una fase de bloqueo exterior extremadamente fina, que es eficaz contra un rápido crecimiento de una fase de combinación de hierro-cinc. Además, es concebible que la mera presencia de aluminio reduzca de por sí la tendencia a la difusión de hierro-cinc en la zona de la capa límite.

40 Si se efectúa ahora en un segundo paso el calentamiento de la chapa dotada de una capa metálica de cinc-aluminio a la temperatura de austenización del material de la chapa bajo entrada de oxígeno atmosférico, en primer lugar se fluidifica la capa metálica de la chapa. En la superficie distal, el aluminio, más afín al oxígeno, reacciona con el oxígeno atmosférico separándose del cinc, bajo formación de óxido sólido o alúmina, con lo que se produce en esta dirección una disminución de la concentración metálica de aluminio, lo que provoca una difusión constante de

aluminio hacia el empobrecimiento, es decir, hacia la zona distal. Este enriquecimiento con alúmina en la zona del revestimiento sometido al aire actúa ahora como protección contra la oxidación del metal del revestimiento y como barrera de volatilización del cinc.

5 Además, cuando se calienta, el aluminio se desprende de la fase de bloqueo próxima mediante difusión constante hacia la zona distal, con lo que se dispone allí de él para formar la capa superficial de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Con ello se consigue la formación de un revestimiento de la chapa que deja una capa catódica altamente eficaz con un elevado contenido de cinc.

Por ejemplo, resulta apta una aleación de cinc con un contenido de aluminio en porcentaje en peso de más de 0,2 pero inferior a 4, preferentemente del orden de 0,26 pero inferior al 2,5 % en peso.

10 Cuando ventajosamente se produce en el primer paso la aplicación de la capa de aleación de cinc en la superficie de la chapa mediante el paso a través de un baño de metal líquido a una temperatura superior a 425° C pero inferior a 690° C, en particular de entre 440 y 495° C, con enfriamiento posterior de la chapa revestida, no solo se puede formar la fase de bloqueo próxima o se puede observar un entorpecimiento muy efectivo de la difusión en la zona de la capa de bloqueo, sino que también se produce con ello una mejora de las propiedades de conformación en caliente del material de la chapa.

15 Se consigue una configuración ventajosa de la invención con un procedimiento en el que se emplea un fleje de acero laminado en caliente o en frío con un espesor superior, por ejemplo, a 0,15 mm y con un rango de concentración de al menos uno de los elementos de aleación en los límites en % de peso siguientes:

carbono	hasta 0,4,	preferentemente entre 0,15 y 0,3
silicio	hasta 1,9,	preferentemente entre 0,11 y 1,5
manganeso	hasta 3,0,	preferentemente entre 0,8 y 2,5
cromo	hasta 1,5,	preferentemente entre 0,1 y 0,9
molibdeno	hasta 0,9,	preferentemente entre 0,1 y 0,5
níquel	hasta 0,9,	
titanio	hasta 0,2,	preferentemente entre 0,02 y 0,1
vanadio	hasta 0,2,	
tungsteno	hasta 0,2,	
aluminio	hasta 0,2,	preferentemente entre 0,02 y 0,07
boro	hasta 0,01,	preferentemente entre 0,0005 y 0,005
azufre	máx. 0,01,	preferentemente máx. 0,008
fósforo	máx. 0,025,	preferentemente máx. 0,01

20

resto hierro e impurezas.

Se ha podido constatar que la estructura de la superficie de la protección anticorrosiva catódica según la invención es especialmente ventajosa para obtener una elevada adherencia de pinturas y barnices.

25 La adherencia del revestimiento al objeto de chapa de acero se puede mejorar aún más cuando la capa de la superficie posee una fase intermetálica de cinc-hierro-aluminio rica en cinc y una fase de hierro-cinc-aluminio rica en hierro, presentando la fase rica en hierro una proporción de cinc/hierro de máximo 0,95 (Zn/Fe ≤ 0,95), preferentemente de entre 0,20 y 0,80 (Zn/Fe = entre 0,20 y 0,80), y la fase rica en cinc una proporción de cinc/hierro de al menos 2,0 (Zn/Fe ≥ 2,0), preferentemente entre 2,3 y 19,0 (Zn/Fe = entre 2,3 y 19,0).

30 La invención se explica a continuación con más detalle sobre la base de ejemplos, haciéndose referencia a los dibujos, que muestran lo siguiente:

- Figura 1: curva de calentamiento de chapas de ensayo durante el recocido en un horno de radiación
- Figura 2: imagen microscópica de la muestra metalográfica transversal de una muestra recocida de una chapa aluminizada por inmersión en caliente no conforme a la invención
- 5 Figura 3: desarrollo del potencial a lo largo de un tiempo de medición en una resolución galvanostática de una chapa de acero aluminizada por inmersión en caliente no conforme a la invención
- Figura 4: imagen microscópica de la muestra metalográfica transversal de una muestra recocida de una chapa de acero con un revestimiento no conforme a la invención de una aleación de aluminio, cinc y silicio
- 10 Figura 5: desarrollo del potencial a lo largo de un tiempo de medición durante un ensayo de resolución galvanostática de una chapa de acero no conforme a la invención con un revestimiento de una aleación de aluminio, cinc y silicio
- Figura 6: imagen microscópica de la muestra metalográfica de una muestra recocida de una chapa con protección anticorrosiva catódica según la invención
- Figura 7: desarrollo del potencial de la chapa según la figura 6
- 15 Figura 8: imagen microscópica de la muestra metalográfica transversal de una muestra recocida de una chapa provista de protección anticorrosiva catódica según la invención
- Figura 9: desarrollo del potencial de la chapa según la figura 8
- Figura 10: imagen microscópica de la superficie de una chapa revestida según la invención en estado no templado – sin tratamiento térmico – según las figuras 8 y 9 en comparación con una chapa revestida y tratada no conforme a la invención
- 20 Figura 11: imagen microscópica de la muestra metalográfica transversal de una chapa revestida y tratada no conforme a la invención
- Figura 12: desarrollo del potencial de la chapa no conforme a la invención según la figura 11
- Figura 13: imagen microscópica de la muestra metalográfica transversal de una chapa revestida y sometida a tratamiento térmico según la invención
- 25 Figura 14: desarrollo del potencial de la chapa según la figura 13
- Figura 15: imagen microscópica de la muestra metalográfica transversal de una chapa de acero galvanizada por electrólisis no conforme a la invención
- Figura 16: desarrollo del potencial de la chapa según la figura 15
- 30 Figura 17: imagen microscópica de la muestra metalográfica transversal de una muestra recocida de una chapa no conforme a la invención con un revestimiento de cinc y níquel
- Figura 18: desarrollo del potencial de la chapa no conforme a la invención según la figura 17
- Figura 19: comparación de los potenciales necesarios para la resolución como función del tiempo de los materiales testados
- Figura 20: diagrama que muestra la superficie empleada para la evaluación de la protección anticorrosiva
- 35 Figura 21: diagrama que muestra las distintas energías de protección de los materiales testados
- Figura 22: diagrama que muestra las distintas energías de protección de una chapa según la invención en dos condiciones de calentamiento distintas
- Figura 23: cualitativamente, la formación de fases con “dibujo de leopardo” en los revestimientos según la invención
- 40 Figura 24: diagrama que muestra distintos desarrollos del procedimiento según la invención
- Figura 25: diagrama que muestra la distribución de los elementos aluminio, cinc y hierro en función de la profundidad de la capa superficial antes del recocido de la chapa
- 45 Figura 26: diagrama que muestra la distribución de los elementos aluminio, cinc y hierro en función de la profundidad de la capa superficial después del recocido de la chapa como prueba de la formación de una película protectora superficial de óxido de aluminio.

5 Se produjeron y analizaron chapas de acero de aproximadamente 1 mm de espesor con una capa de protección anticorrosiva igual por ambos lados, con un espesor de capa de 15  $\mu\text{m}$  respectivamente. Las chapas se introdujeron durante 4 minutos y 30 segundos en un horno de radiación a 900  $^{\circ}\text{C}$  y, a continuación, se enfriaron rápidamente entre placas de acero. El tiempo entre que se retiraron las chapas del horno y el enfriamiento entre placas de acero fue de 5 segundos. La curva de calentamiento de las chapas durante el recocido en el horno de radiación se desarrolló aproximadamente como en la figura 1.

10 A continuación, se analizaron las diferencias ópticas y electroquímicas de las muestras obtenidas. Como criterios de evaluación se emplearon aquí el aspecto de las chapas de acero recocidas así como la energía de protección. La energía de protección es la medida de la protección electroquímica de la capa, determinada mediante resolución galvanostática.

15 El método electroquímico de la resolución galvanostática de los revestimientos metálicos de la superficie de un material permite clasificar el mecanismo de la protección anticorrosiva de la capa. Se averigua el comportamiento del potencial en función del tiempo de una capa de protección contra la corrosión con un flujo de corriente constante predeterminado. Para las mediciones se predeterminó una densidad de corriente de 12,7  $\text{mA}/\text{cm}^2$ . El sistema de medición es un sistema de tres electrodos. Como contraelectrodo se empleó una red de platino, estando compuesto el electrodo de referencia de  $\text{Ag}/\text{AgCl}(3\text{M})$ . El electrolito está compuesto de 100  $\text{g}/\text{l}$  de  $\text{ZnSo}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  y 200  $\text{g}/\text{l}$  de  $\text{NaCl}$ , disuelto en agua desionizada.

20 Cuando el potencial necesario para disolver la capa es mayor o igual al potencial del acero, que se puede determinar fácilmente decapando o lijando el revestimiento de la superficie, se habla de una mera protección de barrera sin protección anticorrosiva catódica activa. La protección de barrera se caracteriza por que separa el material de base del agente corrosivo.

A continuación, se describen los resultados de los ejemplos de revestimiento:

Ejemplo 1 (no conforme a la invención)

25 Una chapa de acero aluminizada por inmersión en caliente se produce mediante el paso de una chapa de acero a través de un baño de aluminio líquido. Durante el recocido a 900  $^{\circ}\text{C}$ , se crea, debido a la reacción del acero con el revestimiento de aluminio, una capa superficial de aluminio-hierro. La chapa recocida correspondientemente muestra un aspecto gris oscuro, la superficie es homogénea y no se detecta visualmente ningún fallo.

30 En la resolución galvanostática del revestimiento de la superficie de la chapa aluminizada por inmersión en caliente, debe aplicarse un potencial muy elevado (+2,8 V) al principio de la medición, a fin de garantizar el cierre de circuito de 12,7  $\text{mA}/\text{cm}^2$ . Tras un breve tiempo de medición, el potencial necesario cae al potencial del acero. Este comportamiento demuestra que una chapa recocida con una capa conseguida mediante aluminización por inmersión en caliente ofrece una protección de barrera muy eficiente. Sin embargo, en cuanto se crean agujeros en el revestimiento, el potencial cae al potencial del acero y se reduce el material de base. Puesto que el potencial necesario para la resolución nunca es inferior al potencial del acero, se dispone de una mera protección de barrera sin efecto de protección anticorrosiva catódica. El desarrollo del potencial a lo largo del tiempo de medición está representado en la figura 3, y en la figura 2 se muestra una imagen microscópica de una muestra metalográfica transversal.

Ejemplo 2 (no conforme a la invención)

40 Una chapa de acero se recubre mediante galvanización por inmersión en caliente con una capa de aluminio y cinc, estando compuesta la masa fundida de un 55 % de aluminio, un 44 % de cinc y aproximadamente un 1 % de silicio. Tras el revestimiento de la superficie y un recocido realizado a continuación a 900  $^{\circ}\text{C}$ , se detecta una superficie gris azulada sin fallos. En la figura 4 está representada una muestra metalográfica transversal.

45 El material recocido se somete a continuación a una resolución galvanostática. El material muestra al principio de la medición un potencial necesario para la resolución de aprox. -0,92 V y, por lo tanto, queda claramente por debajo del potencial del acero. Este valor es comparable con el potencial que es necesario para la resolución de un revestimiento galvanizado por inmersión en caliente antes del proceso de recocido. Sin embargo, esta fase muy rica en cinc finaliza tan solo tras unos 350 segundos de tiempo de medición. A continuación, se produce un rápido incremento a un potencial que ahora queda justo por debajo del potencial del acero. Tras romperse esta capa, el potencial cae primero a un valor de unos -0,54 V y entonces aumenta de forma continua hasta alcanzar un valor de unos -0,35 V. Solo entonces baja lentamente al potencial del acero. Debido a que el potencial es muy negativo al principio de la medición, este material muestra que está claramente por debajo del potencial de acero y, además de la barrera de protección, una cierta protección anticorrosiva catódica. No obstante, la parte de la capa que aporta una protección anticorrosiva catódica se ha consumido ya tras unos 350 segundos de tiempo de medición. El resto de la capa ya únicamente puede ofrecer una protección anticorrosiva catódica reducida, porque la diferencia entre el potencial necesario para la resolución de la capa y el potencial del acero ahora ya solo es de menos de 0,12 V. En un electrolito de baja conductividad, esta parte de la protección anticorrosiva catódica ya no es aprovechable. El diagrama del potencial en función del tiempo está representado en la figura 5.



## Ejemplo 3 (según la invención)

5 Una chapa de acero se galvaniza por inmersión en caliente con una masa fundida compuesta básicamente de un 95 % de cinc y un 5 % de aluminio. Tras el recocido, la chapa muestra una superficie gris plateada sin defectos. En la muestra metalográfica transversal (figura 6) puede verse que el revestimiento está compuesto por una fase clara y una fase oscura, siendo las fases, fases que contienen Zn-Fe-Al. Las fases claras son más ricas en cinc y las fases oscuras, más ricas en hierro. Una parte del aluminio ha reaccionado durante el recocido con el oxígeno atmosférico y formado una película protectora de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

10 En la resolución galvanostática, la chapa muestra al principio de la medición un potencial necesario para la resolución de aprox. -0,7 V. Este valor queda claramente por debajo del potencial del acero. Tras un tiempo de medición de aprox. 1.000 segundos, surge un potencial de aprox. -0,6 V. Este potencial también está claramente aún por debajo del potencial del acero. Tras un tiempo de medición de 3.500 segundos, esta parte de la capa se ha consumido totalmente y el potencial necesario para la resolución de la capa se acerca al potencial del acero. Por lo tanto, este revestimiento ofrece tras el recocido, adicionalmente a la protección de barrera, una protección anticorrosiva catódica. El valor del potencial, hasta un tiempo de medición de 3.500 segundos, es  $\leq -0,6$  V, lo que significa que se mantiene una considerable protección catódica durante un periodo largo, incluso cuando la chapa se ha llevado a la temperatura de austenización. El diagrama del tiempo en función del potencial está representado en la figura 7.

## Ejemplo 4 (según la invención)

20 La chapa se pasa por una masa fundida o un baño de cinc, con una proporción de cinc del 99,8 % y un contenido de aluminio del 0,2 %. El aluminio presente en el recubrimiento de cinc reacciona durante el recocido con el oxígeno atmosférico y forma una película protectora de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Mediante la difusión constante del aluminio afín al oxígeno en la superficie, esta película protectora se mantiene y se desarrolla. Tras el recocido de la chapa, se detecta una superficie gris plateada sin defectos. Del recubrimiento de cinc original de un espesor de aproximadamente 15  $\mu$ m, se desarrolla durante el recocido, debido a la difusión, una capa de un espesor de entre 20 y 25  $\mu$ m, estando compuesta esta capa (figura 8) de una fase que aparece oscura con una composición Zn/Fe de aproximadamente 30/70 y de un área clara con una composición Zn/Fe de aproximadamente 80/20. En la superficie del revestimiento se comprueba una proporción más elevada de aluminio. De la prueba obtenida de óxidos en la superficie, se puede concluir la existencia de una fina capa protectora de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Al principio de la resolución galvanostática, el material recocido presenta un potencial de aprox. -0,75 V. Tras un tiempo de medición de unos 1.500 segundos, el potencial necesario para la resolución aumenta a  $\leq -0,6$  V. La fase se mantiene hasta un tiempo de medición de unos 2.800 segundos. Entonces, el potencial necesario aumenta al potencial del acero. También en este caso existe una protección anticorrosiva catódica además de la protección de barrera. El valor del potencial, hasta un tiempo de medición de 2.800 segundos, es  $\leq -0,6$  V. Por lo tanto, también un material de este tipo presenta una protección anticorrosiva catódica durante un periodo muy largo. El diagrama del tiempo en función del potencial puede verse en la figura 9.

## Ejemplo 5 (no conforme a la invención)

40 La chapa, tras la salida del fleje de chapa de la masa fundida de cinc (temperatura del fleje: aprox. 450 °C), se calienta a una temperatura de unos 500 °C. Al hacerlo, la capa de cinc se transforma completamente en fases de Zn-Fe. Por lo tanto, la capa de cinc se transforma en su totalidad, es decir, hasta la superficie, en fases de Zn-Fe. Como resultado, se producen en la chapa de acero fases ricas en cinc, formadas todas ellas con una proporción Zn-Fe > 70 % de cinc. En esta capa de protección anticorrosiva, el baño de cinc contiene algo de aluminio, del orden de aprox. un 0,13 %.

45 Una chapa de acero de 1 mm de espesor con el tratamiento térmico mencionado y el revestimiento completamente transformado se calienta a 900 °C en un horno durante 4 minutos y 30 segundos. El resultado es una superficie verde amarillenta.

50 La superficie verde amarillenta indica una oxidación de las fases de Zn-Fe durante el recocido. No se detecta una capa protectora de óxido de aluminio. El motivo de la ausencia de la capa de óxido de aluminio se puede explicar de la siguiente manera: durante el tratamiento de recocido, el aluminio no migra con tanta rapidez a la superficie debido a fases más sólidas de Zn-Fe y el revestimiento de Zn-Fe puede proteger de la oxidación. Al calentar este material, aún no se observa ninguna fase líquida rica en cinc a temperaturas en torno a los 500 °C, ya que esta fase no se forma hasta alcanzar temperaturas más altas, de 782 °C. Cuando se alcanzan los 782 °C, se cuenta termodinámicamente con una fase líquida rica en cinc, en la que se puede disponer del aluminio libremente. A pesar de eso, la capa superficial no está protegida contra la oxidación.

55 Posiblemente, llegados a este punto la capa de protección anticorrosiva está ya parcialmente oxidada y ya no puede desarrollarse ninguna película cubriente de protección de óxido de aluminio. La capa, en la muestra metalográfica transversal, se presenta irregular de forma ondulada y está compuesta de óxidos de Zn y de Zn-Fe (figura 11). Además, la superficie del material mencionado es mucho más grande debido a la formación superficial muy cristalina en forma de agujas de la superficie, lo que también puede ser una desventaja para la formación de una capa

5 protectora cubriente y más espesa de óxido de aluminio. El revestimiento mencionado, no conforme a la invención, forma en el estado de partida, es decir, en el estado en el que aún no ha sido sometido a un tratamiento térmico, una capa quebradiza provista de numerosas fisuras, tanto transversalmente como longitudinalmente con respecto al revestimiento (figura 10 en comparación con el ejemplo según la invención arriba indicado (a la izquierda en la imagen)). Por este motivo, durante el calentamiento se puede producir tanto una descarburación como una oxidación del sustrato de aluminio, especialmente en componentes preconformados en frío.

10 En la resolución galvanostática de este material, se aplica al principio de la medición un potencial de aprox. +1 V para la resolución bajo constante flujo de corriente, que se establece entonces a un valor de aprox. +0,7 V. También aquí, el potencial está claramente por encima del potencial del acero (figura 12) durante toda la resolución. En consecuencia, también bajo estas condiciones de recocido únicamente se puede hablar de una mera protección de barrera. Tampoco en este caso se pudo detectar ninguna protección anticorrosiva catódica.

Ejemplo 6 (según la invención)

15 Una chapa como en el ejemplo arriba indicado se somete inmediatamente después del recubrimiento por inmersión en baño fundido a un tratamiento térmico, a entre 490 y 550 °C, transformándose la capa de cinc solo parcialmente en fases de Zn-Fe. El proceso se efectúa aquí de tal modo que la transformación de fases únicamente se produce parcialmente y, por lo tanto, aún no hay cinc transformado con aluminio en la superficie y, por consiguiente, se dispone de aluminio libre como protección contra la oxidación para la capa de cinc.

20 Una chapa de acero de 1 mm de espesor, sometida a tratamiento térmico y transformada solo parcialmente en fases de Zn-Fe según la invención, se calienta rápidamente por inducción a 900 °C. En un análisis SEM/EDX de la muestra metalográfica transversal (figura 13) se detecta una capa superficial de aproximadamente 20 µm de espesor, habiéndose formado del recubrimiento de cinc original del revestimiento de aproximadamente 15 µm de espesor durante el recocido por inducción, debido a la difusión, una capa de Zn-Fe de aproximadamente 20 µm, mostrando esta capa la típica estructura de dos fases según la invención con "dibujo de leopardo", con una fase que aparece oscura en la imagen con una composición de Zn/Fe de aproximadamente 30/70 y zonas claras con una  
25 composición de Zn/Fe de aproximadamente 80/20. Además, se detectan áreas sueltas con porcentajes de cinc ≥ 90 %. En la superficie se detecta una capa protectora de óxido de aluminio.

30 En la resolución galvanostática del revestimiento de la superficie de una pletina de chapa calentada rápidamente, con la capa galvanizada por inmersión en caliente según la invención y, a diferencia del ejemplo 5, únicamente sometida a un tratamiento térmico incompleto antes del temple en prensa, el potencial necesario para la resolución está al principio de la medición en torno a -0,94 V y, por lo tanto, es comparable con el potencial necesario para la resolución de un revestimiento de cinc no recocido. Tras un tiempo de medición de unos 500 segundos, el valor del potencial aumenta a -79 V y, por lo tanto, está muy por debajo del potencial del acero. Tras unos 2.200 segundos de tiempo de medición, se necesitan ≤ -0,6 V para la resolución, aumentando a continuación el potencial a -0,38 V, acercándose entonces al potencial del acero (figura 14). Por lo tanto, en el material sometido a un tratamiento  
35 térmico incompleto antes del temple en prensa y calentado rápidamente según la invención, se puede formar tanto una protección de barrera como una protección anticorrosiva catódica muy buena. También en este material se puede mantener la protección anticorrosiva catódica durante un tiempo de medición muy prolongado.

Ejemplo 7 (no conforme a la invención)

40 Una chapa se galvaniza por electrólisis mediante la deposición electrolítica de cinc sobre acero. Al efectuar el recocido, se crea por la difusión del acero con la capa de cinc una fina capa de Zn-Fe. La mayor parte del cinc se oxida transformándose en óxido de cinc, que aparece verde por la generación simultánea de óxido de hierro. La superficie muestra un aspecto verde con formaciones de cascarilla locales, en las cuales la capa de cinc no puede adherirse al acero.

45 Un análisis SEM/EDX (figura 15) de la chapa del ejemplo en una muestra metalográfica transversal confirma que una gran parte del revestimiento está compuesto de acumulaciones de óxido de cinc y de hierro. En la resolución galvanostática, el potencial necesario para el flujo de corriente está en torno a +1 V y, por lo tanto, claramente por encima del potencial del acero. En el transcurso de la medición, el potencial oscila entre +0,8 y -0,1 V, pero durante toda la resolución del revestimiento está por encima del potencial del acero. De esto se deduce que la protección anticorrosiva de una chapa recocida y galvanizada por electrólisis es una mera protección de barrera, que sin duda es  
50 menos eficiente que en una chapa aluminizada por inmersión en caliente, ya que el potencial al principio de la medición en la chapa revestida por electrólisis es inferior que en una chapa aluminizada por inmersión en caliente. El potencial necesario para la resolución está durante toda la resolución por encima del potencial del acero. Por lo tanto, tampoco en una chapa recocida y revestida por electrólisis existe en ningún momento una protección anticorrosiva catódica. El diagrama del potencial en función del tiempo puede verse en la figura 16. El potencial está  
55 en principio por encima del potencial del acero, pero varía en algunos detalles dependiendo del ensayo, bajo condiciones de ensayo idénticas.

## Ejemplo 8 (no conforme a la invención)

Una chapa se produce mediante la deposición electroquímica de cinc y níquel sobre la superficie de acero. La proporción de peso entre el cinc y níquel de la capa de protección anticorrosiva es de aproximadamente 90/10. El espesor de la capa depositada está en torno a 5  $\mu\text{m}$ .

5 La chapa se somete a un recocido con el revestimiento durante 4 minutos y 30 segundos a 900 °C con la presencia de oxígeno atmosférico. Durante el recocido, debido a la difusión del acero con la capa de cinc, se genera una fina capa de difusión de cinc, níquel y hierro. Sin embargo, a causa de la falta de aluminio, la mayor parte del cinc se oxida a su vez convirtiéndose en óxido de cinc. La superficie muestra un aspecto verde con formación de cascarilla y pequeños desprendimientos locales en los que la capa de óxido no puede adherirse al acero.

10 Un análisis SEM/EDX de una muestra metalográfica transversal (figura 17) muestra que la mayor parte del revestimiento se ha oxidado y que, por lo tanto, no se dispone de él para una protección anticorrosiva catódica.

Al principio de la medición, el potencial necesario para la resolución de la capa está, con 1,5 V, muy por encima del potencial del acero. Tras unos 250 segundos, desciende a aproximadamente 0,04 V y oscila entre [sic] + 0,25 V. Tras unos 1.700 segundos de tiempo de medición, se establece finalmente en un valor de - 0,27 V y se mantiene en este valor hasta el final de la medición. El potencial necesario para la resolución de la capa está durante todo el tiempo de medición claramente por encima del potencial del acero. Por consiguiente, este revestimiento presenta tras el recocido una mera protección de barrera, sin ningún tipo de protección anticorrosiva catódica (figura 18).

15

## 9. Prueba de la existencia de la capa de óxido de aluminio mediante análisis GDOES

20 Con la ayuda de un análisis GDOES (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy, o Espectroscopia de Emisión Óptica por Descarga Luminescente) se puede demostrar la formación de una capa de óxido de aluminio durante el recocido (y la migración del aluminio a la superficie).

## Medición por GDOES:

Una chapa de acero de 1 mm de espesor revestida según el ejemplo 4, con un espesor de capa de 15  $\mu\text{m}$ , se introdujo en un horno de radiación con aire a 900 °C, a continuación se enfrió rápidamente entre dos placas de acero de 5 cm de espesor y se analizó la superficie con una medición por GDOES.

25

En las figs. 25 y 26 están representados los análisis GDOES de la chapa revestida según el ejemplo 4 antes y después del recocido. Antes del temple (fig. 25), se alcanza tras aproximadamente 15  $\mu\text{m}$  la transición de capa de cinc-acero; tras el temple, la capa presenta un espesor de aproximadamente 23  $\mu\text{m}$ .

30 Tras el temple (fig. 26), se puede ver el incremento de la cantidad de aluminio en la superficie en comparación con una chapa no recocida.

## 10. Resumen

Los ejemplos muestran que únicamente las chapas protegidas contra la corrosión para el proceso de temple en prensa según la invención siguen ofreciendo incluso tras el recocido una protección anticorrosiva catódica con una energía protectora anticorrosiva > 4 J/cm<sup>2</sup>. Los potenciales necesarios para la resolución se comparan entre sí en la figura 19 a modo de función con respecto al tiempo.

35

Para la evaluación de la calidad de la protección anticorrosiva catódica no solo se debe tener en cuenta el tiempo durante el cual se mantiene la protección anticorrosiva catódica, sino también la diferencia entre el potencial necesario para la resolución y el potencial del acero. Cuanto mayor es esta diferencia, más eficaz es la protección anticorrosiva catódica incluso con electrolitos de baja conductividad. La protección anticorrosiva catódica, en una diferencia de tensión de 100 mV con respecto al potencial del acero, es insignificamente pequeña en electrolíticos de baja conductividad. Aunque incluso con diferencias más reducidas con respecto al potencial de acero, en principio aún existe una protección anticorrosiva catódica, siempre y cuando se compruebe un flujo de corriente en el uso de un electrodo de acero, sin embargo es insignificamente pequeña a fines prácticos, ya que el agente corrosivo debe ser de una conductividad muy elevada para que esta aportación pueda aprovecharse para la protección anticorrosiva catódica. Este prácticamente no es el caso bajo condiciones atmosféricas (agua de lluvia, humedad del aire, etc.). Por este motivo, no se tuvo en cuenta para la evaluación la diferencia entre el potencial necesario para la resolución y el potencial del acero, sino un valor umbral de 100 mV por debajo del potencial del acero. Únicamente se tuvo en cuenta la diferencia hasta este valor umbral para la evaluación de la protección catódica.

50 Como criterio para la evaluación de la protección catódica para el respectivo revestimiento de superficie tras el recocido, se determinó la superficie entre la curva del potencial en la resolución galvanostática y el valor umbral de 100 mV por debajo del potencial del acero (figura 20). Únicamente se tiene en cuenta aquella superficie que queda por debajo del valor umbral. La superficie que queda por encima no aporta apenas nada o nada en absoluto a la protección anticorrosiva catódica y, por lo tanto, no se incluye en la evaluación.

- La superficie así obtenida, si se multiplica por la densidad de corriente, equivale a la energía de protección por unidad de superficie con la que el material de base se puede proteger activamente contra la corrosión. Cuanto mayor es esta energía, mejor es la protección anticorrosiva catódica. En la figura 21, se comparan entre sí las energías de protección determinadas por unidad de superficie. Mientras que una chapa con la conocida capa de aluminio-cinc del 55 % de aluminio y el 44 % de cinc, tal y como se conoce también del estado de la técnica, únicamente presenta una energía de protección por unidad de superficie de aprox. 1,8 J/cm<sup>2</sup>, la energía de protección por unidad de superficie en chapas revestidas según la invención es de 5,6 J/cm<sup>2</sup> y de 5,9 J/cm<sup>2</sup>.
- Como protección anticorrosiva catódica en el sentido de la invención, a continuación se establece que en revestimientos de 15 µm de espesor y con las condiciones descritas del proceso y de los ensayos, existe una energía de protección anticorrosiva catódica de 4 J/cm<sup>2</sup>.
- Una capa de cinc depositada sobre la superficie de acero por electrólisis no es capaz por sí sola de producir una protección anticorrosiva según la invención, tampoco tras el paso de calentamiento por encima de la temperatura de austenización. Según la invención, sin embargo, también se puede conseguir el objetivo de la invención con un revestimiento depositado por electrólisis. Para ello, el cinc se puede depositar junto con el o los elementos afines al oxígeno simultáneamente en un paso de electrólisis sobre la superficie de la chapa, de modo que en la dicha superficie de chapa se crea un revestimiento con una estructura homogénea que contiene tanto cinc como también el o los elementos afines al oxígeno. Durante el calentamiento a la temperatura de austenización, un revestimiento de este tipo se comporta como un revestimiento con la misma composición aplicado sobre la superficie de la chapa mediante el procedimiento de galvanización por inmersión en caliente.
- En otra forma de ejecución ventajosa, se deposita exclusivamente cinc en un primer paso de electrólisis sobre la superficie y, en un segundo paso de electrólisis, se deposita el o los elementos afines al oxígeno sobre la chapa de cinc. El segundo revestimiento de los elementos afines al oxígeno puede ser en este caso considerablemente más fino que el revestimiento de cinc. Al calentar un revestimiento de este tipo según la invención, la capa exterior del o de los elementos afines al oxígeno que se encuentra sobre la capa de cinc se oxida y protege con una película de óxido el cinc que se encuentra debajo. Por supuesto, el elemento afín al oxígeno o los elementos afines al oxígeno se seleccionan de tal modo que no se volatilicen de la capa de cinc o se oxiden de tal modo que no se deje ninguna película de óxido protectora. En otra forma de ejecución ventajosa, en primer lugar se deposita una capa de cinc por electrólisis y, a continuación, se aplica una capa del o de los elementos afines al oxígeno por vaporización o mediante otro procedimiento de revestimiento apropiado no electrolítico.
- Es característico de los revestimientos según la invención que, además de la capa de protección superficial de un óxido del o de los elementos afines al oxígeno empleados, en particular Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, las capas según la invención muestren tras el tratamiento de calentamiento para el temple en prensa en muestras metalográficas transversales un "dibujo de leopardo" típico que está compuesto de una fase intermetálica de Fe-Zn-Al rica en cinc y una fase de Fe-Zn-Al rica en hierro, presentando la fase rica en hierro una proporción de cinc/hierro de máximo 0,95 (Zn/Fe ≤ 0,95), preferentemente entre 0,20 y 0,80 (Zn/Fe = entre 0,20 y 0,80), y la fase rica en cinc una proporción de cinc/hierro de al menos 2,0 (Zn/Fe > 2,0), preferentemente entre 2,3 y 19,0 (Zn/Fe = entre 2,3 y 19,0). Se ha podido comprobar que únicamente cuando se alcanza una estructura bifásica de este tipo aún existe un efecto suficiente de protección catódica. No obstante, una estructura bifásica de este tipo se crea únicamente cuando con anterioridad se ha producido la formación de una capa protectora de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la superficie del revestimiento. A diferencia de un revestimiento conocido según US 6.564.604 B2, que presenta una composición homogénea en cuanto a estructura y textura, en la que en teoría existen agujas de Zn-Fe en una matriz de cinc, aquí se consigue una estructura no homogénea de al menos dos fases distintas.
- La invención tiene la ventaja de que se consigue una chapa de acero creada de forma continua - y, por lo tanto, económica - para la producción de componentes templados en prensa que posee una protección anticorrosiva catódica que se mantiene con fiabilidad incluso al calentar la chapa por encima de la temperatura de austenización y la subsiguiente conformación.

**REIVINDICACIONES**

- 1.- Procedimiento para la producción de un componente de acero templado con protección anticorrosiva catódica, en el que:
- 5 a) sobre una chapa de acero templable, en un proceso de revestimiento continuo, se aplica un revestimiento, estando
- b) compuesto el revestimiento básicamente de cinc, y
- c) en el que el revestimiento, además, contiene uno o varios elementos afines al oxígeno, en una cantidad total de entre el 0,1 y el 15 % en peso en relación a todo el revestimiento, y
- 10 d) a continuación, la chapa de acero revestida se lleva, al menos por zonas parciales, bajo la entrada de oxígeno atmosférico, a la temperatura de austenización necesaria para el temple y se calienta hasta alcanzar la transformación estructural necesaria para el temple,
- e) formándose sobre el revestimiento una película superficial de un óxido del o de los elementos afines al oxígeno, y
- 15 f) conformándose la chapa antes o después del calentamiento,
- g) enfriándose la chapa tras un calentamiento suficiente, seleccionándose la tasa de enfriamiento de tal modo que se consigue el temple de la aleación de la chapa,
- h) en el que se emplean en la mezcla como elementos afines al oxígeno magnesio y/o silicio y/o titanio y/o calcio y/o aluminio y/o manganeso y/o boro, y
- 20 i) seleccionándose la mezcla de revestimiento de tal modo que la capa, durante el calentamiento, forma superficialmente una película de óxido de óxidos del o de los elementos afines al oxígeno y el revestimiento crea al menos dos fases, formándose una fase rica en cinc y una fase rica en hierro.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el revestimiento se aplica mediante el método de inmersión en baño fundido, empleándose una mezcla que contiene básicamente cinc con el o los elementos afines al oxígeno.
- 25 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que se emplea entre el 0,2 % en peso y el 5 % en peso de los elementos afines al oxígeno.
- 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que se emplea entre el 0,26 % en peso y el 2,5 % en peso de los elementos afines al oxígeno.
- 30 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la fase rica en hierro presenta una proporción de cinc/hierro de máximo 0,95 ( $Zn/Fe \leq 0,95$ ), preferentemente de entre 0,20 y 0,80 ( $Zn/Fe =$  entre 0,20 y 0,80), y la fase rica en cinc una proporción de cinc/hierro de al menos 2,0 ( $Zn/Fe \geq 2,0$ ), preferentemente entre 2,3 y 19,0 ( $Zn/Fe =$  entre 2,3 y 19,0).
- 35 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la fase rica en hierro presenta una proporción entre cinc y hierro de aproximadamente 30:70 y la fase rica en cinc presenta una proporción entre cinc y hierro de aproximadamente 80:20.
- 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la capa contiene además zonas sueltas con un contenido de cinc > 90 %.
- 40 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el revestimiento está formado de tal modo que, con un espesor inicial de 15  $\mu m$ , desarrolla tras el proceso de temple un efecto de protección catódica de al menos 4 J/cm<sup>2</sup>.
- 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el revestimiento con la mezcla de cinc y el o los elementos afines al oxígeno se lleva a cabo de forma continua pasando por un baño de metal líquido a una temperatura de entre 425 y 690 °C, a lo que le sigue el enfriamiento de la chapa revestida.
- 45 10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el revestimiento con la mezcla de cinc y el o los elementos afines al oxígeno se lleva a cabo de forma continua pasando por un baño de metal líquido a una temperatura de entre 440 y 495 °C, a lo que le sigue el enfriamiento de la chapa revestida.

- 11.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la chapa se calienta por inducción.
- 12.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la chapa se calienta por inducción en la herramienta.
- 5 13.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la chapa se calienta en un horno de radiación.
- 14.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el enfriamiento tiene lugar en la herramienta de conformación.
- 10 15.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el enfriamiento se efectúa durante la conformación mediante herramientas de conformación refrigeradas.
- 16.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el enfriamiento se produce tras la conformación en la herramienta de conformación.
- 15 17.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el enfriamiento se realiza en una herramienta de temple en prensa en la que la chapa conformada se coloca tras el calentamiento y en la que se lleva a cabo un arrastre de forma entre la chapa conformada y las herramientas de temple en prensa correspondientemente moldeadas y refrigeradas.
- 18.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el calentamiento y el enfriamiento se producen en la herramienta de temple en prensa, realizándose el calentamiento por inducción y refrigerándose el molde tras el calentamiento por inducción.
- 20 19.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la conformación y el temple del componente se efectúa con un dispositivo de conformación por rodillos, calentándose la chapa revestida al menos parcialmente a la temperatura de austenización, conformándose por rodillos antes, durante y/o después de este proceso y, a continuación de la conformación por rodillos, se enfría con una tasa de enfriamiento que produce el temple de la aleación de la chapa.
- 25 20.- Procedimiento para la producción de un componente de acero templado con protección anticorrosiva catódica, en el que:
- a) sobre una chapa de una aleación de acero templable, en un proceso de revestimiento continuo, se aplica un revestimiento, estando
- b) compuesto el revestimiento básicamente de cinc, y
- 30 c) en el que el revestimiento, además, contiene uno o varios elementos afines al oxígeno, en una cantidad total de entre el 0,1 y el 15 % en peso en relación a todo el revestimiento, y
- d) a continuación, la chapa de acero revestida se lleva, al menos por zonas parciales, bajo la entrada de oxígeno atmosférico, a la temperatura de austenización necesaria para el temple y se calienta hasta alcanzar la transformación estructural necesaria para el temple,
- 35 e) formándose sobre el revestimiento una película superficial de un óxido del o de los elementos afines al oxígeno, y
- f) conformándose la chapa antes o después del calentamiento,
- g) enfriándose la chapa tras un calentamiento suficiente, seleccionándose la tasa de enfriamiento de tal modo que se consigue el temple de la aleación de la chapa,
- 40 h) en el que se emplean en la mezcla como elementos afines al oxígeno magnesio y/o silicio y/o titanio y/o calcio y/o aluminio y/o manganeso y/o boro,
- i) seleccionándose la mezcla de revestimiento de tal modo que la capa, durante el calentamiento, forme superficialmente una película de óxido de óxidos del o de los elementos afines al oxígeno y el revestimiento cree al menos dos fases, formándose una fase rica en cinc y una fase rica en hierro,
- 45 j) en el que el revestimiento se deposita por electrólisis.

- 21.- Procedimiento según la reivindicación 20, caracterizado por que, en el revestimiento por electrólisis, primero se deposita una capa de cinc y, sobre la capa de cinc depositada, se aplica a continuación en un segundo paso el elemento o elementos afines al oxígeno.
- 5 22.- Procedimiento según la reivindicación 20 o 21, caracterizado por que en primer lugar se deposita una capa de cinc por electrólisis sobre la superficie de la chapa y, a continuación, se aplica sobre la superficie de cinc un revestimiento del o de los elementos afines al oxígeno.
- 23.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 20 a 22, caracterizado por que el o los elementos afines al oxígeno se aplican por evaporación al vacío o mediante otros métodos apropiados.
- 10 24.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 20 a 23, caracterizado por que se emplea entre el 0,26 % en peso y el 2,5 % en peso de los elementos afines al oxígeno.
- 15 25.- Capa de protección anticorrosiva sobre chapas de acero que se someten a un paso de temple, sometiéndose la capa de protección anticorrosiva tras su aplicación sobre la chapa de acero a un tratamiento térmico bajo la entrada de oxígeno, estando compuesto el revestimiento básicamente de cinc y, además, de uno o varios elementos afines al oxígeno en una cantidad total de entre el 0,1 % y el 15,0 % en peso con respecto a la totalidad del revestimiento, presentando la capa de protección anticorrosiva superficialmente una película de óxido de los óxidos del o de los elementos afines al oxígeno y formando el revestimiento al menos dos fases, siendo una de las fases rica en cinc y otra fase rica en hierro.
- 20 26.- Capa de protección anticorrosiva sobre chapas de acero que se someten a un paso de temple, sometiéndose la capa de protección anticorrosiva tras su aplicación sobre la chapa de acero a un tratamiento térmico bajo la entrada de oxígeno, estando compuesto el revestimiento básicamente de cinc y, además, de uno o varios elementos afines al oxígeno en una cantidad total de entre el 0,1 % y el 15,0 % en peso con respecto a la totalidad del revestimiento, presentando la capa de protección anticorrosiva superficialmente una película de óxido de los óxidos del o de los elementos afines al oxígeno y formando el revestimiento al menos dos fases, siendo una de las fases rica en cinc y otra fase rica en hierro, siendo la capa de protección anticorrosiva una capa de protección anticorrosiva aplicada mediante un procedimiento de deposición por electrólisis, creándose la capa de protección anticorrosiva mediante la deposición electrolítica de básicamente cinc y, al mismo tiempo, de uno o varios elementos afines al oxígeno, o en la que la capa de protección anticorrosiva se crea en primer lugar mediante la deposición electrolítica de básicamente cinc y, a continuación, mediante la evaporación al vacío o la aplicación de uno o varios elementos afines al oxígeno con otros métodos apropiados.
- 25 27.- Capa de protección anticorrosiva según la reivindicación 25 o 26, caracterizada por que la capa de protección anticorrosiva contiene en la mezcla como elementos afines al oxígeno magnesio y/o silicio y/o titanio y/o calcio y/o aluminio y/o boro y/o manganeso.
- 30 28.- Capa de protección anticorrosiva según la reivindicación 25 o 27, caracterizada por que la capa de protección anticorrosiva es una capa de protección anticorrosiva aplicada mediante un método de inmersión en baño fundido.
- 35 29.- Capa de protección anticorrosiva según una de las reivindicaciones 25 a 28, caracterizada por que el revestimiento está compuesto de una mezcla de básicamente cinc y por que la mezcla contiene, además, uno o varios elementos afines al oxígeno.
- 40 30.- Capa de protección anticorrosiva según una de las reivindicaciones 25 a 29, caracterizada por que los elementos afines al oxígeno están contenidos en una cantidad total de entre el 0,1 y el 15,0 % en peso en relación con el total del revestimiento.
- 45 31.- Capa de protección anticorrosiva según una de las reivindicaciones 25 a 30, caracterizada por que estos elementos afines al oxígeno están contenidos en una cantidad total de entre el 0,02 y el 0,5 % en peso en relación con el total del revestimiento.
- 50 32.- Capa de protección anticorrosiva según una de las reivindicaciones 25 a 31, caracterizada por que los elementos afines al oxígeno están contenidos en una cantidad total de entre el 0,6 y el 2,5 % en peso en relación con el total del revestimiento.
- 33.- Capa de protección anticorrosiva según una de las reivindicaciones 25 a 32, caracterizada por que contiene como elemento afín al oxígeno básicamente aluminio.
- 34.- Capa de protección anticorrosiva según una de las reivindicaciones 25 a 33, caracterizada por que la fase rica en hierro presenta una proporción de cinc/hierro de máximo 0,95 ( $Zn/Fe \leq 0,95$ ), preferentemente de entre 0,20 y 0,80 ( $Zn/Fe = \text{entre } 0,20 \text{ y } 0,80$ ), y la fase rica en cinc una proporción de cinc/hierro de al menos 2,0 ( $Zn/Fe \geq 2,0$ ), preferentemente entre 2,3 y 19,0 ( $Zn/Fe = \text{entre } 2,3 \text{ y } 19,0$ ).

## ES 2 525 731 T3

- 35.- Capa de protección anticorrosiva según una de las reivindicaciones 25 a 34, caracterizada por que la fase rica en hierro presenta una proporción entre cinc y hierro de aproximadamente 30:70 y la fase rica en cinc presenta una proporción entre cinc y hierro de aproximadamente 80:20.
- 5 36.- Capa de protección anticorrosiva según una de las reivindicaciones 25 a 35, caracterizada por que la capa de protección anticorrosiva contiene además zonas sueltas con un contenido de cinc  $\geq 90$  % en peso.
- 37.- Capa de protección anticorrosiva según una de las reivindicaciones 25 a 36, caracterizada por que la capa de protección anticorrosiva con un espesor inicial de 15  $\mu\text{m}$  posee una energía de protección catódica de al menos 4 J/cm<sup>2</sup>.
- 10 38.- Componente de acero templado con protección anticorrosiva catódica formado a partir de un fleje de acero laminado en caliente o en frío con un espesor  $> 0,15$  mm, en el que el temple se consigue mediante el calentamiento a la temperatura necesaria para la austenización y hasta alcanzar la transformación estructural necesaria para el temple y enfriándose una vez el calentamiento es suficiente, seleccionándose la tasa de enfriamiento de tal modo que se consigue el temple de la aleación de la chapa, estando presente en la superficie un revestimiento básicamente de cinc, conteniendo el revestimiento uno o varios elementos afines al oxígeno en una cantidad total de entre el 0,1 y el 15 % en peso, realizándose el enfriamiento durante la conformación mediante herramientas de conformación refrigeradas, en particular un componente de chapa templado con uno de los métodos según una de las reivindicaciones 1 a 25 y con una protección anticorrosiva según una de las reivindicaciones 25 a 37.
- 15 39.- Componente de acero templado según la reivindicación 38, caracterizado por que el componente está formado con un rango de concentración de al menos uno de los elementos de aleación en los límites en % de peso siguientes:
- 20

carbono	hasta 0,4,	preferentemente entre 0,15 y 0,3
silicio	hasta 1,9,	preferentemente entre 0,11 y 1,5
manganeso	hasta 3,0,	preferentemente entre 0,8 y 2,5
cromo	hasta 1,5,	preferentemente entre 0,1 y 0,9
molibdeno	hasta 0,9,	preferentemente entre 0,1 y 0,5
níquel	hasta 0,9,	
titanio	hasta 0,2,	preferentemente entre 0,02 y 0,1
vanadio	hasta 0,2,	
tungsteno	hasta 0,2,	
aluminio	hasta 0,2,	preferentemente entre 0,02 y 0,07
boro	hasta 0,01,	preferentemente entre 0,0005 y 0,005
azufre	máx. 0,01,	preferentemente máx. 0,008
fósforo	máx. 0,025,	preferentemente máx. 0,01

resto hierro e impurezas



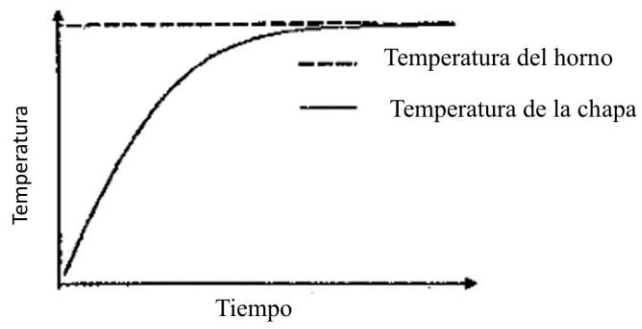


Fig. 1

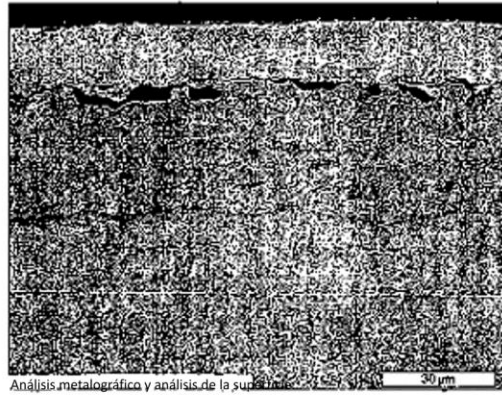


Fig. 2

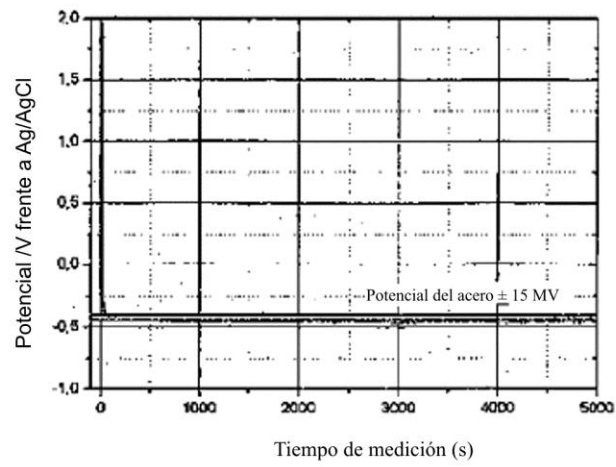


Fig. 3

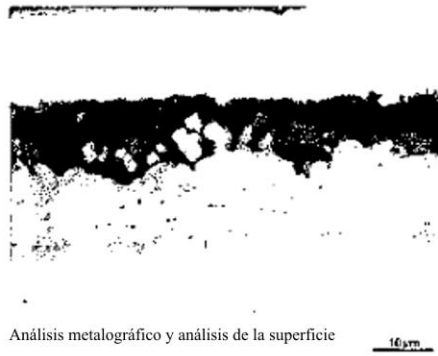


Fig. 4

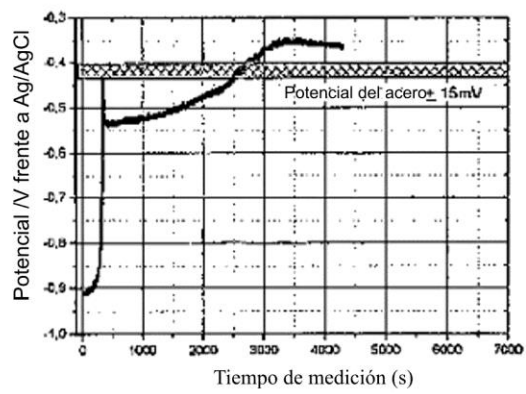


Fig. 5

4/15



Fig. 6

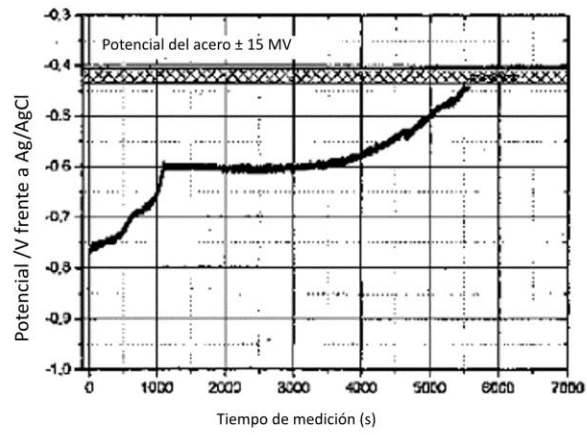


Fig. 7

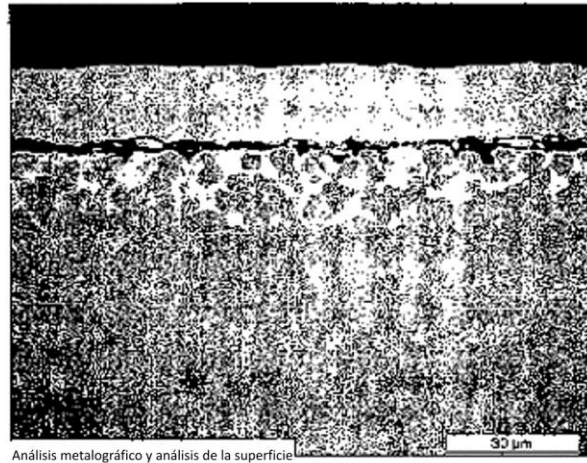


Fig. 8

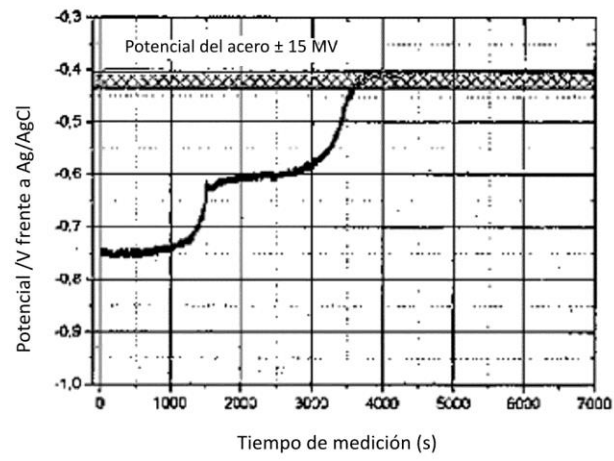


Fig. 9

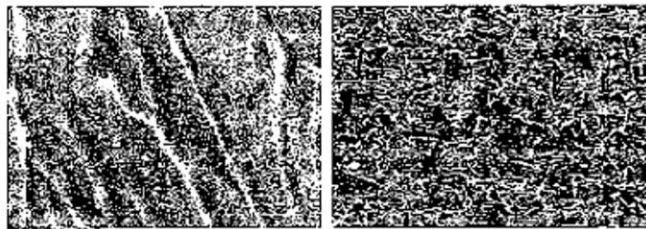


Fig. 10

7/15



Fig. 11

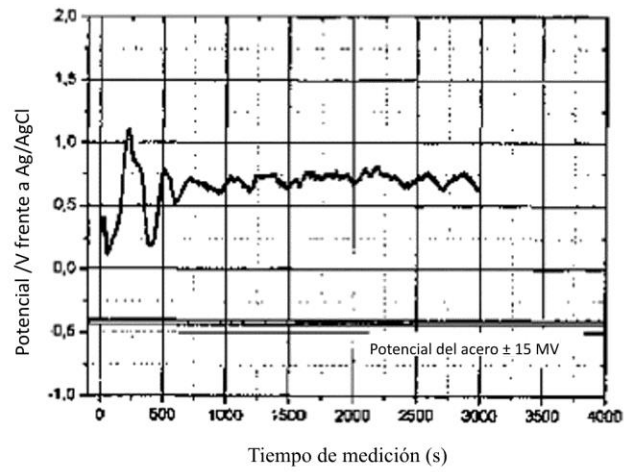


Fig. 12



Fig. 13

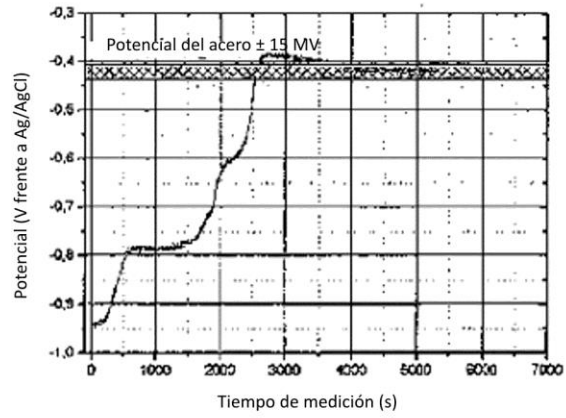


Fig. 14



9/15

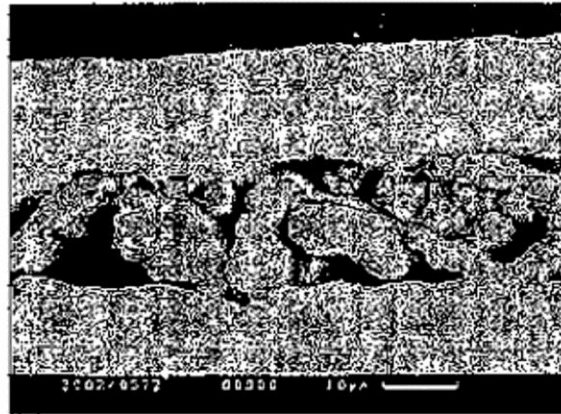


Fig. 15

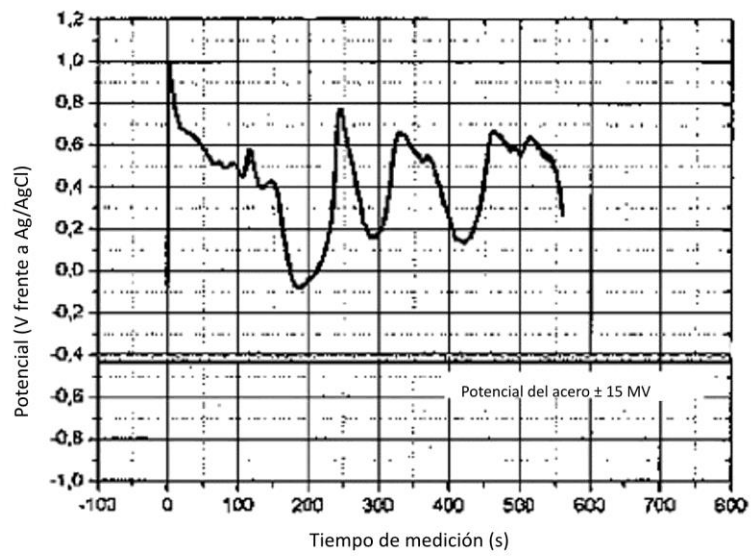


Fig. 16

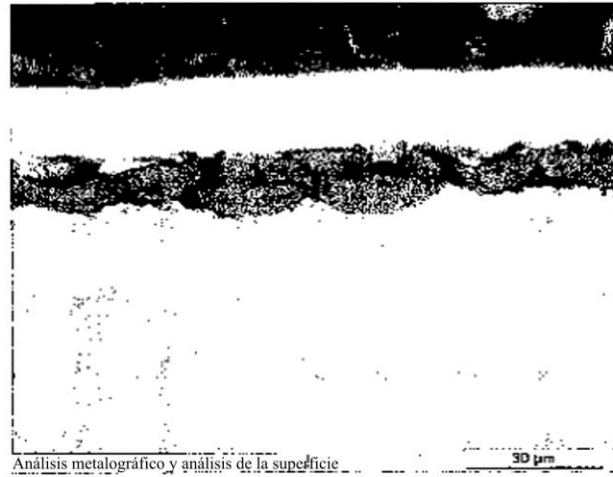


Fig. 17

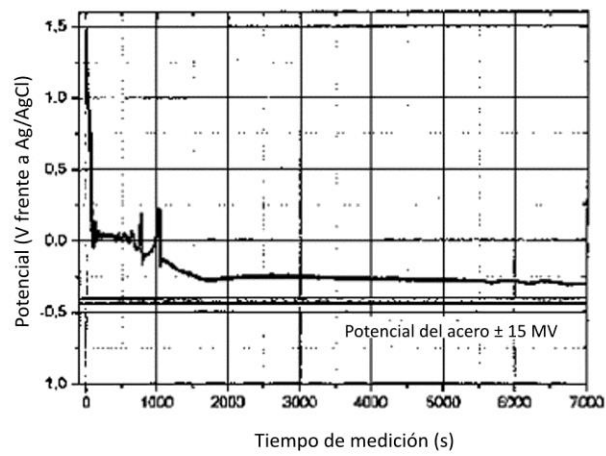


Fig. 18

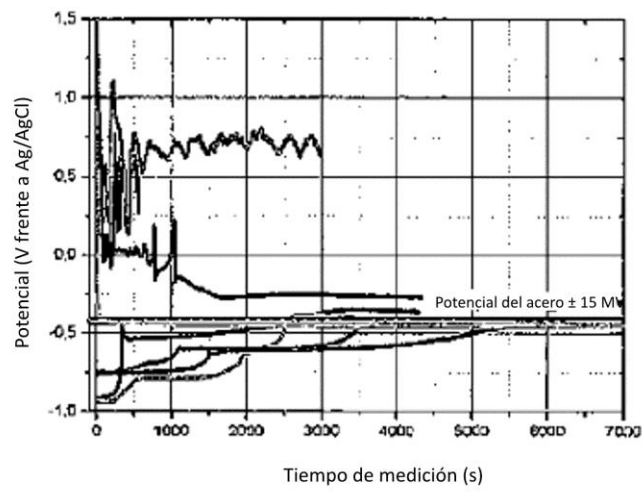


Fig. 19

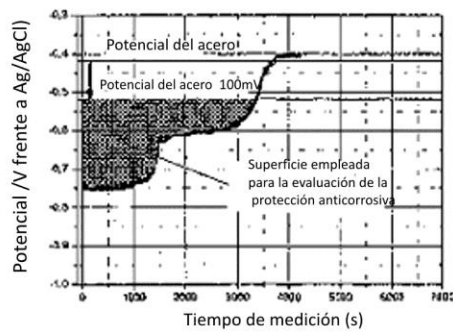


Fig. 20

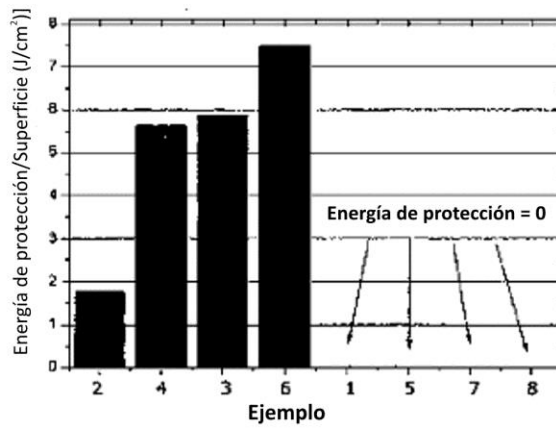


Fig. 21

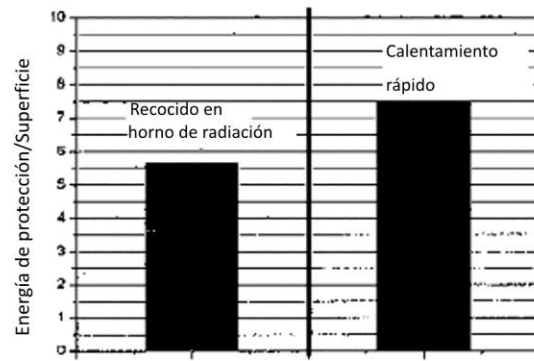


Fig. 22



Fig. 23

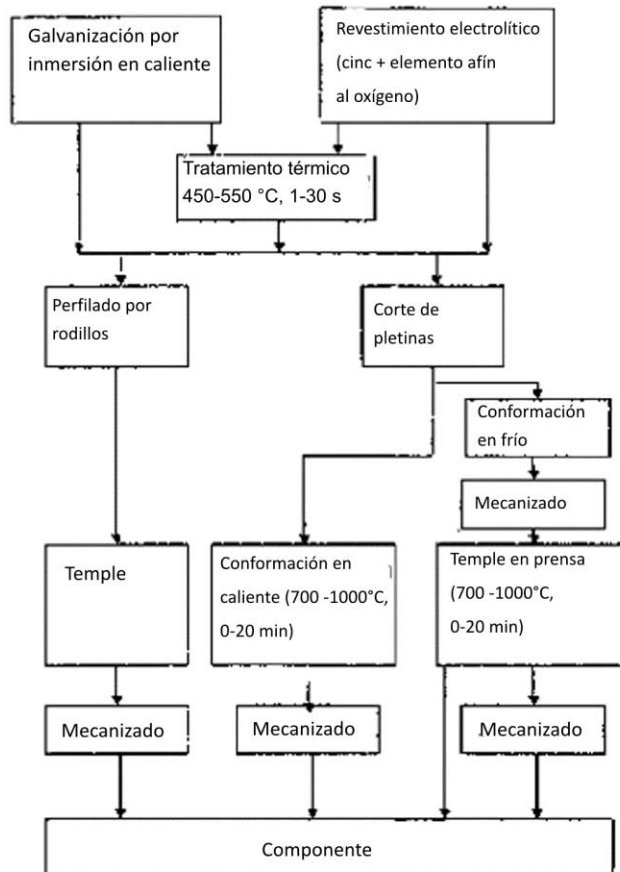


Fig. 24

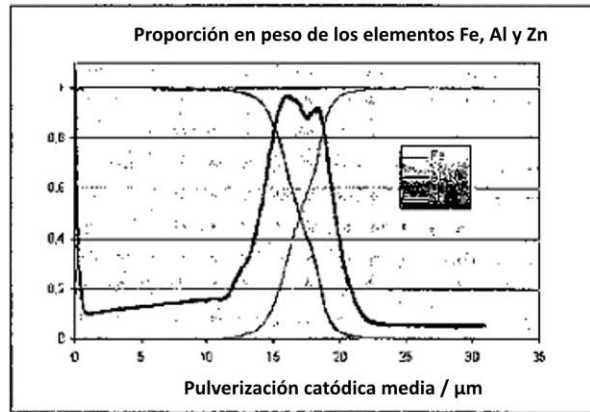


Fig. 25

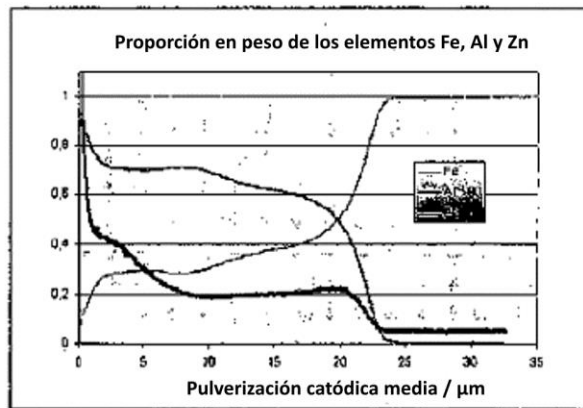


Fig. 26