

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 535 676**

51 Int. Cl.:

C23C 2/12	(2006.01) C22C 38/02	(2006.01)
C22C 38/00	(2006.01) C22C 38/60	(2006.01)
C22C 38/08	(2006.01)	
C22C 38/16	(2006.01)	
C23C 2/02	(2006.01)	
C23C 2/04	(2006.01)	
C23C 2/26	(2006.01)	
B32B 15/01	(2006.01)	
C21D 8/02	(2006.01)	
C22C 21/02	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.06.2010** **E 10853693 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.03.2015** **EP 2584059**

54 Título: **Chapa de acero revestida de Al por inmersión en caliente, con excelente resistencia al ennegrecimiento por calor y un método para la producción de la misma**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.05.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MAKI, JUN y
YAMAGUCHI, SHINICHI**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 535 676 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 revestida de Al por inmersión en caliente, con excelente resistencia al ennegrecimiento por calor y un método para la producción de la misma

5 La presente invención se refiere a una chapa de acero revestida de Al por inmersión en caliente que está libre del fenómeno de ennegrecimiento de la superficie de la capa de revestimiento incluso cuando se mantiene a una elevada temperatura de 550°C más o menos, con excelente resistencia al ennegrecimiento por calor, que la permite mantener una alta reflexión del calor y, además, con una excelente aptitud para ser sometida a un trabajo y a un método de producción de la misma.

10 La chapa de acero revestida de Al por inmersión en caliente, que comprende una chapa de acero sobre la que se aplica una aleación de Al-Si, tiene Si añadido a la capa de revestimiento, de manera que mantiene un color blanco plateado y tiene una excelente propiedad de reflexión del calor incluso a una elevada temperatura. Por esta razón, en el pasado, se ha usado por ejemplo para silenciadores de automóviles y otras diversas aplicaciones resistentes al calor. Sin embargo, se sabe que esta chapa de acero revestida de Al por inmersión en caliente también sufre interdifusión del Al y del Fe cuando está expuesta a una elevada temperatura de 450°C o más, la capa de revestimiento de Al-Si cambia a una capa de compuesto intermetálico basada en Al-Fe-Si y se decolora a un color negro (denominándose este fenómeno, de aquí en adelante, a no ser que se indique otra cosa, "formación de aleación" o "ennegrecimiento", denominándose además la facilidad de ennegrecimiento como la "propiedad de ennegrecimiento), pierde brillo, y se ve perjudicada notablemente la reflexión del calor.

20 Se sabe que la cantidad de nitrógeno en la solución sólida de la chapa de acero está profundamente involucrada en esta formación de la aleación de revestimiento de Al. Por ejemplo en Journal of the Iron and Steel Institute of Japan 70 (1984), S475, etc., se describe el hecho de que en una chapa de acero que contiene nitrógeno en solución sólida en una cierta cantidad o más, se forme una capa de AlN en la interfase de la capa de aleación y la chapa de acero y que, por ello, se suprima la reacción de aleación. Además, se sabe que mediante el posterior recocido de la chapa de acero que contiene nitrógeno en solución sólida, esta capa de AlN crece y, además, se eleva la temperatura de ennegrecimiento.

25 Basándose en este descubrimiento, se han estudiado hasta ahora diversas formas de la técnica para suprimir el ennegrecimiento debido a la formación de una aleación. Por ejemplo, los solicitantes describieron en el documento JP-9-195021 A, una chapa de acero revestida de Al que produce una resistencia al ennegrecimiento revistiendo el acero, que contiene cantidades limitadas de C, Si, N, Al, O, Ti, Nb, V y B, con Al por inmersión en caliente, recociendo luego la chapa de acero revestida entre 300 y 500°C, durante 2 a 20 horas.

30 El documento JP-63-109110 A tiene en consideración el hecho de que el acero efervescente tiene una temperatura de ennegrecimiento de 520°C, más o menos, mientras que el acero calmado la tiene baja, de 320°C, de manera que se centra en el nitrógeno (N) en solución sólida en el material de acero del acero calmado y propone una contramedida. O sea, asegura el nitrógeno en solución sólida limitando el Al y el Ti que forman nitruros estable. Por esta razón, se describen ejemplos y métodos de producción de planchas coladas para su uso en chapas de acero revestido de Al por inmersión en caliente que definen intervalos adecuados de C, Si, Mn, Al en solución, N, y O, con el fin de obtener los efectos de las condiciones de desoxidación, etc.

35 El documento JP-2000-290764 A propone revestir un material de acero de ingredientes que originen que el N en solución permanezca estable mediante el revestimiento de aluminio que incluya una cierta cantidad de Mg, y recocer luego entre 300 y 500°C durante 2 a 20 horas para formar una estructura de cristales monocínicos de una aleación de Fe-Al-Si-Mg entre la chapa de acero y la capa de revestimiento y, además, para formar AlN entre el compuesto intermetálico y el material de acero, con el fin de evitar el ennegrecimiento debido a la interdifusión de elementos.

40 El documento JP-8-311629 A (EP 0734373 A) descubre que añadiendo Mn y Cr, en forma de complejos, a una capa de revestimiento de aluminio y recociendo entre 300 y 500°C, después de la aplicación del revestimiento, durante 0,5 horas o más, estos elementos se concentran notablemente en la interfase de la capa de aleación y la capa de revestimiento, y describe que esta capa exhibe el efecto de supresión de la formación de la aleación. Por esta razón, se ha propuesto que esto exhibe el efecto de mejora de la retención del brillo.

45 Incluso si se limitan los ingredientes en el acero calmado, como se describe en el documento JP-63-109110 A, sólo con el revestimiento de Al como tal, la temperatura de ennegrecimiento es similar a la del acero efervescente, de 520°C, más o menos. Por esta razón, no es posible suprimir la reacción de formación de la aleación de Fe-Al a 550°C, o a una temperatura más alta, para impedir el ennegrecimiento. Estas técnicas que están descritas en los documentos JP-9-195021 A, JP-2000-290764 A, y JP-8-311620 A, realizan el revestimiento con Al, luego realizan un recocido entre 300 y 500°C, durante 2 a 20 horas (también denominado "recocido posterior") para mantener por ello un revestimiento de Al o de Al-Si, con excelente reflexión de la luz y suprimir la formación de revestimiento de compuesto intermetálico de Fe-Al de inferior reflexión de la luz, la causa del ennegrecimiento. Se cree que esto es debido a que mediante el recocido posterior, el nitrógeno (N) que hay en el material de acero que forma el material base y el Al de la capa de revestimiento reaccionan, se forma una capa de AlN en la interfase del revestimiento, ésta actúa como una capa barrera, y suprime la interdifusión de los elementos que hay en el material de acero y en la

capa de revestimiento. Sin embargo, el recocido posterior origina que la productividad de la chapa de acero se deteriore mucho y provoca una subida cuantiosa de los costes de fabricación. No sólo esto, es un método de producción que tiene problemas desde el punto de vista del medio ambiente, tal como el ahorro de energía y la supresión de emisiones de CO₂.

5 Además, si al realizar el recocido posterior, dependiendo de las condiciones del calentamiento, la interfase de la chapa de acero del material base y la capa de revestimiento del aluminio se forma con Al-Fe-Si con una estructura de cristales monoclinicos. Esta capa de Al-Fe-Si con estructura de cristales monoclinicos es más dura que la capa de revestimiento, de manera que se presentaba el defecto de un fácil agrietamiento mientras que estaba siendo sometida a un trabajo.

10 De esta forma, en la anterior técnica, el recocido posterior origina la formación de una capa barrera para suprimir, por ello, la formación de compuestos intermetálicos de Fe-Al, de manera que la aptitud para ser trabajada es pobre y además el calentamiento es a elevada temperatura y durante un largo, de manera que la productividad es pobre, los costes de fabricación se hacen elevados, y hay problemas no solamente en términos de aptitud para ser trabajadas y de economía, sino también del medio ambiente. Por lo tanto, la presente solicitud tiene en su cometido resolver estos problemas mediante la producción de una chapa de acero que tenga una resistencia al ennegrecimiento por calor, a una alta temperatura de 550°C o más, sin recocido adicional después de revestir con Al, o al menos sin el recocido posterior de la chapa convencional de acero revestida de Al y que, además, tiene una excelente aptitud para ser trabajada.

20 Además, en el caso del acero totalmente calmado de la actual corriente principal, la cantidad de nitrógeno en solución sólida es inferior incluso a la del acero efervescente, por eso, para mejorar la resistencia al calor, se requirió un recocido adicional después del revestimiento. La Figura 1 muestra la relación entre el nitrógeno en solución sólida y la temperatura de la resistencia al calor. El nitrógeno en solución sólida es de 46 ppm en el acero efervescente. Se ha hallado que si el nitrógeno en solución sólida llega a ser inferior a 46 ppm, el recocido adicional da como resultado que se mejora la resistencia al calor.

25 Por otro lado, un material de acero con un nitrógeno en solución sólida superior a 46 ppm tiene una pobre aptitud para ser trabajado. Cuando se estira, se hace más alta la frecuencia de presencia de grietas. Por lo tanto, esto no se puede aplicar para trabajar formas complicadas. Por lo tanto, en la presente invención, otro cometido es el proporcionar un método de producción de acero con bajo nitrógeno en solución sólida, inferior a 46 ppm, en el que se puede impedir el ennegrecimiento sin recocido adicional y en el que también se puede mejorar aptitud para ser trabajado.

30 Los inventores tomaron parte en estudios intensivos para resolver los anteriores problemas y como resultado hallaron que cuando se promueve la formación de una capa de AlN en la interfase del material de acero y la capa de revestimiento de Al (de aquí en adelante denominada la "interfase del revestimiento"), junto con la concentración de nitrógeno (N) también se concentra el carbono (C). Se cree que la presencia de C formador de la austenita tiene algún tipo de función y fomenta la concentración de N. Por esta razón, los inventores añadieron otros elementos formadores de la austenita además del C, tales como Ni y Cu, e investigaron los resultados del favorecimiento de la concentración de N. Como resultado, descubrieron que estos elementos formadores de la austenita tienen el efecto de favorecer la concentración de N. Además, al mismo tiempo, descubrieron que la chapa de acero de la presente invención también es satisfactoria en su aptitud para ser trabajada y, por ello, perfeccionaba la presente invención.

40 El problema anterior se puede resolver mediante las características definidas en las reivindicaciones.

Según la presente invención, no hay necesidad de un recocido posterior. Es posible obtener una chapa de acero revestida de aluminio por inmersión en caliente que tenga una excelente resistencia al ennegrecimiento y aptitud para ser trabajada incluso a una temperatura de 550°C o superior. Por esta razón, comparando con el pasado, se pone de manifiesto el hecho de que la productividad es extremadamente buena y que los costes de fabricación se mantienen bajos, mientras que tiene elevada la propiedad de mantener y mejorar el brillo con una buena resistencia al ennegrecimiento por calor. Además, el proceso del tratamiento se reduce mucho, de manera que se puede obtener también el efecto de mantener bajo el consumo de energía y de limitar las emisiones de CO₂, de manera que se disminuye notablemente la carga medioambiental.

La invención se describe con detalle junto con los dibujos, en los que:

50 La Figura 1 es una vista que muestra la relación de la cantidad de nitrógeno (N) en el acero y la resistencia al calor que tiene el material de acero,

la Figura 2 es una vista conceptual que muestra un mecanismo de ennegrecimiento de una superficie de un acero de efervescencia interrumpida y un acero calmado con aluminio, y la parte superior muestra el acero de efervescencia interrumpida, mientras que la parte inferior muestra el acero calmado con aluminio,

55 la Figura 3 es una vista que muestra un ejemplo de los resultados de un análisis GDS de alta frecuencia de la superficie de la chapa de acero revestida de aluminio, la Figura 3(a) muestra principalmente la distribución del aluminio y del hierro, y la Figura 3(b) muestra principalmente la distribución del carbono (C) y del nitrógeno (N),

la Figura 4 es una vista conceptual que muestra la relación entre una concentración pico de AlN (intensidad acumulativa de N, mediante GDS) y la temperatura del ennegrecimiento,

la Figura 5 muestra el estado del ennegrecimiento de la chapa de acero revestida de aluminio debido a la temperatura del baño de revestimiento de Al y a la concentración de Si en el baño de revestimiento de Al en los ejemplos,

la Figura 6 muestra el estado del hecho del ennegrecimiento de la chapa de acero revestida de aluminio debido a la temperatura del baño de revestimiento de Al y a la concentración de Si en el baño de revestimiento de Al en los ejemplos, y

la Figura 7 es una vista conceptual de un ensayo para determinar el coeficiente de fricción entre la chapa de acero y la herramienta de embutición (ensayo *draw bead*).

A continuación, se explicarán, con detalle, realizaciones preferidas de la presente invención. En primer lugar, como en la técnica anterior, se consideran las razones de por qué el recocido adicional posterior al revestimiento con Al hace posible que se reduzca la propiedad de ennegrecimiento (haciendo más difícil el ennegrecimiento térmico). La Figura 2 da una breve explicación de ese mecanismo.

La parte superior de la Figura 2 muestra el ejemplo de un acero de efervescencia interrumpida que contiene una concentración relativamente alta de nitrógeno (N) en solución sólida, mientras que la parte inferior muestra el ejemplo de un acero calmado con Al, que tiene una baja concentración de nitrógeno en solución sólida. En el caso de un acero de efervescencia interrumpida que contiene una alta concentración de nitrógeno en solución sólida, el mecanismo que sigue redujo la propiedad del ennegrecimiento.

x) En primer lugar, si se reviste un acero 10 de efervescencia interrumpida como metal base, mediante un revestimiento de Al, se forma una capa barrera 11 de AlN y una capa 12 de aleación de Al-Fe-Si con estructura de cristales hexagonales entre la capa 13 de revestimiento de Al y el metal base 10, después de aplicar el revestimiento.

y) En el posterior calentamiento a 550°C, la capa 12 de aleación de Al-Fe-Si con estructura de cristales hexagonales cambia a una capa 12' de aleación de Al-Fe-Si con estructura de cristales monoclinicos.

En la presente invención, la capa 12 de aleación de Al-Fe-Si con estructura de cristales hexagonales también es referida como la (Al-Fe-Si)H, mientras que la capa 12' de aleación de Al-Fe-Si con estructura de cristales monoclinicos también es referida como la (Al-Fe-Si)M. Ambas son compuestos intermetálicos que están formados por el sistema ternario Al-Fe-Si y, respectivamente, tienen estructuras cristalinas de cristales hexagonales y de cristales monoclinicos. Hay todavía algún espacio para el debate sobre las fórmulas químicas precisas, pero se dice que la capa de aleación de Al-Fe-Si con estructura de cristales hexagonales es de Al_3Fe_2Si , mientras que se dice que la capa de aleación de Al-Fe-Si con estructura de cristales monoclinicos es de Al_5FeSi .

Además, en este caso, se forma una capa 15 de AlN entre la interfase del revestimiento (en la interfase del material base formado por el material de acero y la capa de revestimiento). Ésta actúa como una capa barrera e inhibe la interdifusión de los elementos del material de acero y de la capa de revestimiento. Por esta razón, la capa de revestimiento no cambia a una aleación de Al-Fe (compuesto intermetálico) y se obtiene una superficie con una buena reflexión de la luz (Figura 2, parte superior).

Por otro lado, en el caso de un acero calmado con Al que tiene una baja concentración de nitrógeno en solución sólida (Figura 2, parte inferior), si se reviste el metal base formado por acero 10' calmado mediante un revestimiento de Al, ya que el nitrógeno en solución sólida está en poca cantidad, no hay capa barrera de AlN, o sea que la capa barrera anteriormente mencionada y los elementos interdifunden entre el material de acero y la capa de revestimiento. Como resultado, la capa 12 de aleación de Al-Fe-Si con estructura de cristales hexagonales cambia a una capa de aleación de Al-Fe-Si con estructura de cristales monoclinicos y, además, difunde a la capa 13 de revestimiento de Al para cambiar también a una fase θ o fase η 14, por lo que la concentración de Fe en el revestimiento llega a ser alta y se produce el ennegrecimiento (Figura 2, parte inferior).

Por lo tanto, los inventores tuvieron en cuenta la interfase del revestimiento y trataron de observar y aclarar el fenómeno que ocurre en la interfase de revestimiento. Si se analizan los ingredientes y el comportamiento de la interfase del revestimiento, como se muestra en la Figura 3, el nitrógeno (N) que forma el AlN se concentra en la interfase. También se observó la concentración de carbono (C). La Figura 3 muestra el análisis mediante un análisis GDS de alta frecuencia de la superficie, después de revestir con Al y del desprendimiento electrolítico, de únicamente la capa de revestimiento de Al para exponer la capa de aleación. Un GDS de alta frecuencia es un aparato de análisis que realiza una pulverización catódica de una superficie mediante gas Ar mientras que mide la distribución de elementos en la dirección de la profundidad. La abscisa muestra el tiempo de pulverización catódica, mientras que la ordenada muestra la intensidad de la señal, la cual es proporcional a la concentración.

La interfase del revestimiento (exactamente, la interfase de la capa de revestimiento y la capa de aleación, capa de (compuesto intermetálico)) tenía el elemento C, formador de la austenita, concentrado en ella. El N llega a tener un

grado de solución mucho mayor en la austenita que en la ferrita. O sea, se pensó que añadiendo un elemento formador de austenita que se concentra fácilmente en la superficie, se formaría austenita con exactamente el ligero espesor en la parte más superficial, y que la concentración de N se elevaría (el N se concentraría). Como elementos que tienen tales propiedades, se pueden mencionar el Cu y Ni. Los inventores pensaron que estos elementos tendrían efectos similares y estudiaron los efectos de estos elementos. Como resultado, fueron capaces de confirmar que si se añade Cu o Ni, se forma la interfase del revestimiento con una capa de AlN y una capa de aleación de Al-Fe-Si con estructura de cristales hexagonales a aproximadamente 3 μm .

La Figura 4 muestra la relación entre la concentración pico de AlN (intensidad acumulativa de N, mediante GDS) y la temperatura de ennegrecimiento. Como se comprenderá también a partir de la Figura 4, cuanto mayor es la concentración pico de AlN, mayor era también la temperatura de ennegrecimiento. En otras palabras, se pensó que si se forma una firme capa barrera de AlN, se suprimirá la interdifusión de elementos entre el material de acero y la capa de revestimiento de Al, y no se formarían compuestos intermetálicos de Fe-Al.

Es decir, se supo que incluso en tipos de acero con concentraciones de nitrógeno en solución sólida de unas 20 ppm más o menos, de la misma manera que en un acero efervescente convencional, se puede formar una alta concentración de AlN y una capa de aleación de Al-Fe-Si de cristales hexagonales. Por esta razón, incluso sin recocido posterior, llega a ser posible formar una chapa de acero revestida de Al que no se ennegrecerá. Además, si se añade Cr a la chapa de acero, el Cr se concentra en la superficie del material de acero. El Cr es un elemento formador de ferrita, de manera que si se concentra el Cr, se obstruye la concentración de elementos formadores de austenita, C, N, Cu, y Ni, y conduce a disminuir la concentración pico de AlN. Por lo tanto, en la medida de lo posible, no se añade Cr. Si es posible, no se añade nada. De manera similar, tampoco se añadirán otros elementos formadores de ferrita, por ejemplo Mo.

A continuación, consideraremos por qué la capa de aleación de Al-Fe-Si con estructura de cristales hexagonales es eficaz contra el ennegrecimiento. Cuando no se efectúa el recocido posterior, se cree que se forma AlN en el proceso de enfriamiento posterior al revestimiento con Al. En este momento, la capa de aleación ya está formada, de manera que el nitrógeno en solución sólida del acero reacciona con el Al de la capa de aleación para formar AlN. Sin embargo, si se compara con una capa de aleación de Al-Fe-Si de estructura de cristales monoclinicos, una capa de aleación de Al-Fe-Si con estructura de cristales hexagonales reacciona más fácilmente con el nitrógeno de la solución sólida del acero y, como resultado, se cree que se produce AlN.

O sea, en la interfase del AlN y la capa de revestimiento de Al, no está presente una capa de aleación de Al-Fe-Si con estructura de cristales monoclinicos, sino una capa de aleación de Al-Fe-Si con estructura de cristales hexagonales, así que se cree que se puede esperar un efecto sinérgico con el efecto barrera de supresión de la interdifusión del Fe-Al por el que se forma fácilmente AlN. O sea, la capa de aleación de Al-Fe-Si con estructura de cristales hexagonales es eficaz para formar AlN. Sin embargo, esta capa de aleación de Al-Fe-Si con estructura de cristales hexagonales tiene una alta dureza, así que si esta capa es gruesa, reduce la ductilidad de la propia chapa de acero y se agrieta fácilmente al dar forma a la chapa de acero revestida. Por lo tanto, el espesor de esta capa de aleación de Al-Fe-Si con estructura de cristales hexagonales se controla que sea de 5 μm o menos.

El control del espesor de la capa de aleación sustancialmente se realiza mediante la cantidad de Si en el baño y mediante la temperatura del baño. Si la temperatura del baño es demasiado alta, la capa de aleación crece. De esta manera, se supo que para estabilizar la formación de AlN y la formación de la capa de aleación de Al-Fe-Si con estructura de cristales hexagonales, es eficaz hacer que la concentración de Si en el baño de revestimiento sea del 4 al 11% y que se mantenga la temperatura del baño de revestimiento a la temperatura relativamente baja de 610 a 650°C.

Considerado desde el punto de vista de la concentración de Si en el baño, como se deduce a partir de las fórmulas químicas anteriormente mostradas, si se compara la capa de aleación de Al-Fe-Si con estructura de cristales hexagonales y la capa de aleación de Al-Fe-Si con estructura de cristales monoclinicos, el contenido de Si difiere. La primera contiene aproximadamente el 10%, mientras que la última contiene aproximadamente el 15% de Si. Por lo tanto, si la cantidad de Si en el baño excede el 11%, se forma principalmente una capa de aleación de Al-Fe-Si con estructura de cristales monoclinicos, y con una cantidad de Si en el baño del 4 al 11%, se forma fácilmente una capa de aleación de Al-Fe-Si con estructura de cristales hexagonales. Si la cantidad de Si en el baño es inferior al 4%, se forma fácilmente un compuesto de Al-Fe que no contiene Si.

La Figura 5 muestra el estado del ennegrecimiento (foto) según la temperatura del baño de revestimiento y de la concentración de Si en el baño de revestimiento de Al, mientras que la Figura 6 muestra el estado de existencia de ennegrecimiento según el contenido de Si en el baño y la temperatura del baño. El recuadro de la figura muestra un contenido de Si del 4 al 11% y una temperatura del baño de 610 a 650°C. En la Tabla 1 se muestran los ingredientes del material de acero que en este caso forman el material base.

Tabla 1 (% en masa)

C	Si	Mn	P	S	Al	N	O	Ni	Cu	Cx10 + Ni +Cu
0,0020	0,002	0,254	0,016	0,021	0,0020	0,0026	0,051	0,022	0,027	0,069

Además, los valores numéricos de la parte inferior de la Figura 5 indican las concentraciones de Si en los baños y las temperaturas de los baños. Además, en la Figura 6, el ennegrecimiento se evalúa como B (bueno): no hay ennegrecimiento; R (razonable): ennegrecimiento parcial; y P (pobre): ennegrecimiento total. Incluso con una evaluación R (razonable), hay un ennegrecimiento parcial, de manera que el resultado no puede resistir el uso práctico.

A continuación, se explicarán las razones para la limitación de los ingredientes en la presente invención. En primer lugar, se explicarán los ingredientes del acero, hay que indicar que las unidades de los ingredientes del acero están todas en % en masa. C: si la concentración del nitrógeno en la solución sólida es del mismo grado, cuanto menor sea el contenido de C, mayor es la mejora en la chapa de acero en cuanto a su aptitud para ser trabajada. Por otro lado, los ingredientes de la presente invención contienen inevitablemente nitrógeno en solución sólida, de manera que la aptitud para ser trabajado es algo inferior. Por lo tanto, desde el punto de vista de la aptitud para ser trabajado, es mejor un contenido en C más bajo. En la presente invención, esto se limita al 0,01% o menos. Sin embargo, desde el punto de vista de lo anteriormente que ha considerado esencial, es preferiblemente el 0,005% o menos, más preferiblemente 0,004% o menos, aún más preferiblemente 0,0025% o menos, todavía más preferiblemente 0,001% o menos. Además, para asegurar la resistencia como material de acero, el límite inferior es preferiblemente del 0,0005%.

Si: el Si reacciona con el oxígeno en la etapa de fabricación del acero para retirar el oxígeno del acero fundido. Además, también en el proceso de producción de bandas de acero, hay una posibilidad de que reaccione con el oxígeno (O) de la solución sólida del acero. Además, el Si reacciona con el N en el acero para formar Si_3N_4 , SiN , etc. y reduce por ello el nitrógeno en solución sólida. Además, si la cantidad de Si aumenta, se concentra como óxidos en la superficie en el momento del calentamiento durante el proceso de revestimiento por inmersión en caliente, y se originan así defectos por falta de revestimiento. En cualquier caso, éste es un elemento en el que es deseable una concentración más baja. El contenido se limita al 0,05% o menos, preferiblemente el 0,041% o menos, más preferiblemente el 0,021% o menos, aún más preferiblemente el 0,01% o menos, todavía más preferiblemente el 0,004% o menos. El límite inferior es del 0,001%, más o menos.

N: para evitar el ennegrecimiento después del revestimiento con Al y mantener el brillo, es necesario dejarlo como nitrógeno en solución sólida en la chapa de acero. Para este fin, es necesario un 0,0015%, o más, de N, preferiblemente el 0,0019% o más, más preferiblemente el 0,0024% o más, aún más preferiblemente el 0,0031% o más. Por otro lado, un aumento del nitrógeno en solución sólida origina que la chapa de acero se endurezca y la tensión de deformación y la resistencia a la tracción se eleven mucho y caiga la elongación. Además, también se deteriora la capacidad de deformación bajo presión. Por esta razón se hace que el límite superior de la cantidad de N sea del 0,0040%. En la presente invención, como se explica más adelante, la concentración de Al en el material de acero es baja, de manera que no se forma otro AlN distinto al de la superficie que está en contacto con la capa de revestimiento de aluminio. Por lo tanto, la cantidad de N es sustancialmente igual al nitrógeno de la solución sólida.

Al: El Al se usa normalmente como un desoxidante del acero fundido en el proceso de fabricación del acero. Sin embargo, el Al que queda aquí reacciona con el nitrógeno de la solución sólida en el proceso de producción de bandas de acero para formar AlN . Este AlN está presente difundido en la chapa de acero y difiere del AlN que está presente en la interfase de la chapa de acero y el revestimiento. Por esta razón, la cantidad de nitrógeno en solución sólida se hace más pequeña, la concentración de AlN que se forma en la interfase se hace más pequeña, y la propiedad que impide el ennegrecimiento después del revestimiento con Al se deteriora, de manera que cuanto más baja es la cantidad de Al, mejor. Por esta razón, se hace que el límite superior sea del 0,01%. Es preferiblemente del 0,005% o menos, más preferiblemente del 0,003% o menos, aún más preferiblemente del 0,002% o menos. Se hace que el límite inferior sea del 0,001%.

O: si el acero contiene oxígeno, llega a convertirse en una fuente de inclusiones, por eso normalmente el acero se desoxida mediante Al, Si, etc., en la etapa de fabricación del acero. En el acero de la presente invención, el oxígeno está contenido en una cantidad del 0,03% o más, más preferiblemente el 0,042% o más, aún más preferiblemente el 0,050% o más. La razón es que, como se explicó anteriormente, si el O que hay en el acero es suficiente, hay un efecto de estabilización de la resistencia al ennegrecimiento por calor. Este efecto se exhibe con un 0,03% de oxígeno. Sin embargo, de nuevo, si el contenido de oxígeno aumenta, debido a las inclusiones, se invita al deterioro en la aptitud para ser trabajado, de manera que se hace que el límite superior del O sea del 0,08%, más preferiblemente el 0,065%.

Ti, B: estos elementos forman compuestos con el N. Por lo tanto, para asegurar el N en solución sólida, cuanto más pequeños sean sus contenidos, mejor.

P, S: estos son conocidos como impurezas que se segregan fácilmente en la superficie. Para un refino económico, se hace que los límites inferiores de P y S sean del 0,002%. Por otro lado, el P es un elemento que origina la fragilidad de la chapa de acero. El S también reduce la ductilidad de la chapa de acero. Por esta razón, se hace que los límites superiores sean, respectivamente, del 0,1%. Además, el límite superior más preferible del P es del 0,066%, mientras que el límite superior más preferible del S es del 0,081%.

Ni, Cu: estos elementos son elementos formadores de austenita que se concentran fácilmente en la superficie y, como se explicó anteriormente, son elementos importantes que dan un efecto de mejora de la resistencia al ennegrecimiento por calor. O sea, se sabe que en la interfase de la chapa de acero y el revestimiento de aluminio, el elemento C, formador de la austenita, se concentra en la interfase y puede fomentar la concentración de N. Por lo tanto, los inventores añadieron además los elementos Cu y Ni, formadores de la austenita, e investigaron sus efectos. Como resultado, confirmaron que si se añadía Cu o Ni, se forma más fácilmente la capa de AlN. Por otro lado, si no hay Cr, que es uno de los elementos formadores de la ferrita, hay un efecto, aunque extremadamente pequeño, mientras que si hay Cr ese efecto se pierde, de manera que es preferible no usar Cr conjuntamente de adición. Por lo tanto, se hace que el Cr sea del 0,02% o menos, o sea, el nivel de las inevitables impurezas.

El límite inferior del Ni es el 0,01%, preferiblemente el 0,018%, más preferiblemente el 0,029%. Además, el límite inferior del Cu es el 0,01%, más preferiblemente el 0,022%, aún más preferiblemente el 0,041%. Una adición excesiva de Ni o de Cu origina la formación de defectos en la laminación en caliente, por eso se hace que el límite superior sea el 0,1%. Cumpliendo estos límites inferiores, se promueve la formación de AlN y se puede suprimir el ennegrecimiento.

Además, $10xC + Ni + Cu > 0,03$. Esto prescribe los tres tipos anteriormente mencionados de los elementos estabilizadores de la austenita anteriormente mencionados y los elementos de concentración en la superficie. El Mn es también un elemento estabilizador de la austenita, pero no llega a estar en gran concentración en la superficie, por eso será excluido aquí. Añadiendo estos elementos, se hace posible formar AlN en la interfase de la capa de aleación-chapa de acero y se hace posible suprimir el ennegrecimiento hasta un máximo de 550°C incluso sin el recocido posterior.

Los elementos distintos a los elementos anteriormente explicados no están particularmente limitados, pero el Mn está contenido normalmente en una cantidad del 0,2 al 0,8%.

Respecto al revestimiento de Al

A continuación, se explicarán las razones para la limitación del Si en la capa de revestimiento de Al y en el baño para el revestimiento por inmersión en caliente. Hay que indicar que las unidades están en % en masa (en la siguiente explicación, se indica simplemente como "%"). En el revestimiento de Al que no contiene Si, la capa de compuesto intermetálico de Al-Fe (normalmente denominada "capa de aleación": $FeAl_3$ o Fe_2Al_5) crece fácilmente en espesor. La capa de aleación que ha crecido origina el desprendimiento del revestimiento en el momento de ser trabajada. Normalmente, se añade Si para suprimir este crecimiento de la capa de aleación. Con el fin de reducir la capa de aleación, la cantidad de Si tiene que ser de al menos el 5%. Por otro lado, el efecto llega a saturarse en el 11%, más o menos. La adición de más de eso origina que caigan la resistencia a la corrosión y la aptitud para ser trabajada. Por lo tanto, se hace que el límite superior de la cantidad de Si en el baño de revestimiento sea del 11%, y se hace que el límite inferior sea del 4%. Además, como elementos inevitables en el baño, distintos del Al y del Si, el baño contiene el Fe, que normalmente se extrae de la chapa de acero revestido o del equipo en el que se realiza el revestimiento, en aproximadamente un 2%, pero la invención no está particularmente limitada a esto.

En la presente invención, los inventores descubrieron que la cantidad de Si en el baño de revestimiento de Al es particularmente preferible del 4 al 11%, y la temperatura del baño es de 610 a 650°C. Revestiendo con Al bajo estas condiciones, es posible exhibir una resistencia al ennegrecimiento por calor hasta los 550°C, incluso sin recocido posterior. También, en el momento del revestimiento con Al, el nitrógeno de la solución sólida del acero y los ingredientes del revestimiento, reaccionan para formar una interfase de Al entre la chapa de acero y el baño de revestimiento. En el momento de esta situación, la capa de aleación llega a formar una capa de aleación de Al-Fe-Si con una estructura de cristales hexagonales y se produce más AlN más fácilmente. Además, si la temperatura del baño es demasiado baja, la viscosidad del baño es alta, de manera que se hace difícil el control de la cantidad de depósito, de manera que es difícil la operación a una temperatura que sea inferior a 610°C.

Como otros elementos aditivos de la capa de revestimiento de Al y del baño de revestimiento, son posibles el Mn, Cr, Mg, Ti, Zn, Sb, Sn, Cu, Ni, Co, In, Bi, Mischmetal, etc., pero la solicitud es posible en la medida en que la capa de revestimiento esté principalmente comprendida de Al. La adición de Zn o Mg es eficaz en el sentido de que hace que la formación de herrumbre se dificulte, pero la excesiva adición de estos elementos con sus altas presiones de vapor conduce a la formación de vapores de Zn y de Mg, la formación, sobre la superficie, de sustancias pulverulentas derivadas del Zn y del Mg, etc. En la adición de Zn: no es preferible el 30% o más, o en el Mg: no es preferible el 5% o más.

Además, como tratamiento posterior al revestimiento, se puede llevar a cabo una conversión química, un revestimiento con resina, etc. a efectos de realizar un tratamiento primario contra la herrumbre y de lubricación. En lo

que se refiere al tratamiento con cromato, si tomamos en consideración las recientes regulaciones contra el cromo hexavalente, es preferible un revestimiento con tratamiento trivalente. Además, es posible un tratamiento posterior distinto del cromato inorgánico. Para impartir capacidad de lubricación, se puede usar una cera, alúmina, sílice, MoS₂, etc. para tratar la superficie con antelación.

- 5 La cantidad de depósito de la capa de revestimiento de Al no está particularmente limitada, pero normalmente es de 80 a 120 g/m² en las dos superficies. Con esta cantidad de depósito no hay problema en particular.

Se trató la chapa de acero convencional revestida de Al, excelente en su resistencia al ennegrecimiento por calor mediante un recocido posterior. Debido al recocido adicional, la capa de revestimiento de Al cayó en dureza. Esto corresponde a la microprecipitación de Fe en solución sólida en el Al. La dureza de la capa de revestimiento de Al antes del recocido adicional, era, en dureza Knoop, de 90 a 110, mientras que cayó hasta 50 a 80 después del recocido adicional. Aquí, la "dureza Knoop" difiere de la dureza Vickers en la forma del penetrador. El método de ensayo está prescrito en el documento JIS (Japan Industrial Standard) Z2251 (2009). Al medir la dureza del corte transversal de una capa de revestimiento de 10 a 30 µm, la medida es difícil mediante un penetrador Vickers, de manera que se decidió definir esto mediante la dureza Knoop. En general, se considera que una chapa de acero revestida con Al va a ser susceptible a la excoiación en el momento de su conformación por presión, pero si se realiza un recocido, esta exfoliación se produce más fácilmente todavía, de manera que esto fue considerado un problema. La presente invención mejora la resistencia al ennegrecimiento por calor sin tratamiento de recocido, de manera que se puede esperar una mejora en la capacidad de conformación por presión.

Evaluación de la resistencia al ennegrecimiento por calor

- 20 El ennegrecimiento se evaluó recociendo a incrementos de temperatura de 10°C, desde 520°C a 580°C, durante 200 horas cada uno y examinando visualmente el ennegrecimiento de la superficie. Además, se sabe que a las temperaturas de calentamiento de estas evaluaciones, el AIN no se forma más, y únicamente prosigue el ennegrecimiento. La Tabla 2 muestra los resultados de la evaluación de la resistencia al ennegrecimiento por calor y la evaluación de la aptitud para ser trabajado en ejemplos de la presente invención. Como se comprenderá a partir de los resultados de la Tabla 2, se confirmó que los productos de la presente invención no ennegrecen hasta los 550°C incluso sin recocido. A las temperatura de ennegrecimiento de los productos convencionales (véase la bibliografía de la patente), los productos sin recocido posterior tenían temperaturas de ennegrecimiento de 520°C y 530°C, de manera que esto muestra una mejora en la resistencia al calor desde el punto de vista del ennegrecimiento, o sea, la resistencia al ennegrecimiento por calor. Además, ésta es sustancialmente la misma que la temperatura de ennegrecimiento después del recocido de productos convencionales (véase la bibliografía de la patente). El efecto ventajoso de la presente invención ha sido, por lo tanto, verificado.

No es deseable tratar la chapa de acero de la presente solicitud mediante un recocido en cajas, etc., después del revestimiento (también denominado "recocido posterior" o "recocido adicional"). Como se estableció anteriormente, esto es debido a que el recocido origina que caiga la dureza del revestimiento de Al y se produzca fácilmente la excoiación en el momento del conformado por presión. Además, al aplicar un recocido en cajas, el alabeo, etc. origina que la chapa de acero pierda su forma, así que después de eso es necesario hacer una pasada de endurecimiento superficial y hacer pasar la chapa a través de una línea de enderezamiento. Al final, llegan a requerirse tres pasos extra. Esto no es preferible desde el punto de vista de la productividad y los costes de fabricación.

40 Ejemplos

A continuación, se usarán ejemplos para explicar la presente invención con más detalle.

Ejemplo 1

- Se usaron como materiales para revestir con Al por inmersión en caliente, chapas de acero laminadas en frío con ingredientes del acero como los mostrados en la Tabla 2, que fueron sometidos a procesos de laminación en frío y a pasos ordinarios de laminación en caliente (espesor de chapa de 0,8 mm). Se realizó el revestimiento de Al por inmersión en caliente usando una línea de tipo horno no oxidante-horno de reducción, usando el método de cuchillas de gas para ajustar las cantidades de depósito de revestimiento, después de aplicar el revestimiento en las dos superficies a razón de unos 80 g/m², y enfriando luego. La temperatura de recocido era en este momento de aproximadamente 800°C, mientras que la composición del baño de revestimiento era Al - 9%Si - 2%Fe. El Fe del baño fue suministrado a partir de la banda y de los dispositivos de revestimiento del baño, y era inevitable. Además, se hizo que la temperatura del baño fuese de 645°C. El aspecto del revestimiento estaba exento de defectos de falta de revestimiento, etc., y era bueno. Parte de las muestras preparadas fueron, además, recocidas posteriormente usando un horno de recocido en cajas en la atmósfera, a 380°C y durante 10 horas, luego fueron además sometidas a un laminado de temple del 1%. Ahora, los rodillos que se usaron para el laminado de temple, eran rodillos rugosos. Se evaluaron las propiedades de las muestras preparadas de este modo.

(1) Resistencia al ennegrecimiento por calor

Se recocieron muestras (50 mm x 100 mm) en un horno de recocido en cajas a temperaturas constantes de 520 a 580°C, durante 200 horas. Después del recocido, se examinó por si tenía algún ennegrecimiento mediante un examen visual y observación de la estructura del corte transversal. Se evaluó la resistencia al ennegrecimiento por calor como B (bueno): no había ennegrecimiento; R (razonable): ennegrecimiento parcial; y P (pobre): ennegrecimiento total. Incluso con una evaluación R (razonable), hay un ennegrecimiento parcial, de manera que el resultado no puede resistir el uso práctico.

Las condiciones de temperatura que se buscaron para la resistencia al ennegrecimiento por calor difieren dependiendo del medio ambiente al que esté expuesto el miembro usado. En un tostador, una placa calefactora, u otros aparatos electrodomésticos, la temperatura demandada es, con frecuencia, una baja temperatura de 500°C o menos, pero en el caso de una estufa de aire o una estufa con gasolina como combustible, es de 550°C más o menos, mientras que en el caso de usarlo en un silenciador de un automóvil o de una motocicleta, se busca una temperatura de ennegrecimiento por encima de 550°C. En semejante aplicación, se busca inherentemente una temperatura superior a 600°C, pero haciendo alguna modificación en el diseño, etc., también es posible disminuir la temperatura demandada al material. Por ejemplo, también es posible insertar un material aislante del calor y hacer que la temperatura del material sea de 550°C. A la inversa, haciendo que se eleve la temperatura de ennegrecimiento, es posible aumentar la libertad de diseño y reducir el material aislante del calor.

(2) Aptitud de la chapa para ser trabajada

Se aplicó aceite para prensa, luego se realizó una embutición de una pieza en bruto de 100 mm de diámetro mediante un troquel de 50 mm (2,0 de relación de embutición) para juzgar si es posible la embutición. La aptitud de la chapa para ser trabajada se evaluó como B (buena): no hubo anomalías; y P (pobre): grietas.

(3) Método de identificación del AlN y el Al-Fe-Si con estructura de cristales hexagonales

La detección del AlN se basó en la detección del pico de N en la interfase de la chapa de acero-capa de aleación mediante GDS. Además, el GDS se hizo de forma que uno de los cuales realizara la medida después de que se hubiera retirado el revestimiento de Al mediante desprendimiento electrolítico. Por otro lado, "la capa de aleación de Al-Fe-Si con estructura de cristales hexagonales" indica una capa igual a la que se describió como capa (Al-Fe-Si)H. Esto se puede identificar mediante difracción de rayos X a partir de la superficie después del desprendimiento electrolítico de la capa de revestimiento de Al.

(4) Aptitud del revestimiento de la chapa para ser trabajado

Se realizó un ensayo para determinar el coeficiente de fricción entre la chapa de acero y la herramienta de embutición sobre una pieza de prueba de una chapa con un espesor de 0,8 mm y dimensiones de 30 x 200 mm. La forma de la matriz en este caso se muestra en la Figura 6. Se hizo que la rugosidad superficial de la matriz tuviera un Ra de aproximadamente 1,2 µm. Después de aplicar el aceite para prensa, se prepararon 10 muestras para determinar consecutivamente el coeficiente de fricción. Se juzgó visualmente el estado de excoiación en la 10ª muestra. La carga de presión esta vez fue de 500 kgf y la tasa de reducción del espesor de la chapa fue de aproximadamente el 12%. Hay que indicar que este ensayo no se realizó en el nivel aptitud de la chapa para ser trabajada juzgada "x" (pobre).

Criterios de juicio; B (bueno): no hay excoiaciones, R (razonable): se produce excoiación en parte de la muestra, P (pobre): la excoiación se produce en la superficie completa de la muestra.

(5) Tipos de capa de aleación y durezas de la capa de revestimiento

Para distinguir entre los tipos de capa de aleación, se midieron las composiciones de las capas de aleación a partir de los cortes transversales. Se hicieron medidas mediante análisis EPMA de siete puntos cualesquiera en posiciones que corresponden a la capa de aleación de la sección transversal pulida y se calculó el valor de Si/(Al + Fe + Si). En este momento se calcularon los valores en % en masa. Cuando este valor era del 8 al 11%, se definió la capa como una capa de aleación de Al-Fe-Si con estructura de cristales monoclinicos, mientras que cuando era del 12 al 16%, la capa se definió como una aleación de Al-Fe-Si con estructura de cristales hexagonales. Cuando el valor no correspondía a ninguno de estos, la muestra se volvió a medir. Cuando cinco puntos de estos siete puntos medidos eran de la capa de aleación de Al-Fe-Si con estructura de cristales hexagonales, se juzgó que esta capa de aleación era una capa de aleación de Al-Fe-Si con estructura de cristales hexagonales. A la inversa, cuando cinco puntos de los siete puntos eran de una capa de aleación de Al-Fe-Si con estructura de cristales monoclinicos, se juzgó que esta capa de aleación era una capa de aleación de Al-Fe-Si con estructura de cristales monoclinicos. Cuando se hallaron ambas, la capa de aleación de Al-Fe-Si con estructura de cristales hexagonales y la capa de aleación de Al-Fe-Si con estructura de cristales monoclinicos, en cuatro puntos o menos, se consideró que se formaron ambas. En las entradas de las Tablas 3 y 4, están indicadas únicamente por "H" y "M". Cuando se forma ambas, una capa de aleación de Al-Fe-Si con estructura de cristales hexagonales y una capa de aleación de Al-Fe-Si con estructura de cristales monoclinicos, esto está indicado por "H + M". Para la dureza de la capa de revestimiento de Al, se usaron muestras del corte transversal de la muestra y se midieron las durezas Knoop

teniendo como objetivo la posición del Al de la capa de revestimiento de Al. Se hicieron medidas en cinco puntos y se calculó el valor medio. Se hizo que esta vez la carga fuese de 3 gf. Se midió la dureza Knoop usando un microdurómetro MVK-G3 fabricado por Akaishi Seisakusho.

5 La Tabla 2 muestra detalles de las muestras y los resultados de la evaluación. En la Tabla 2, los valores de los ingredientes que están recuadrados muestran valores que se desvían de los ingredientes de la presente solicitud.

Tabla 2

Símbolo	C	Ni	Mn	P	S	Al	N	O	Ni	Cu	Cx10 + Ni +Cu
A	0,016	0,021	0,33	0,02	0,02	0,001	0,0023	0,051	0,061	0,072	0,293
B	0,0051	0,11	0,29	0,082	0,046	0,003	0,0031	0,033	0,081	0,096	0,228
C	0,0055	0,019	0,41	0,11	0,031	0,005	0,0031	0,044	0,022	0,084	0,161
D	0,0070	0,02	0,71	0,011	0,13	0,003	0,0033	0,056	0,067	0,014	0,151
E	0,0031	0,005	0,25	0,014	0,018	0,012	0,0034	0,061	0,048	0,072	0,151
F	0,0029	0,021	0,30	0,019	0,034	0,004	0,0012	0,040	0,020	0,085	0,134
G	0,0014	0,007	0,31	0,018	0,023	0,003	0,0025	0,022	0,044	0,014	0,072
H	0,0024	0,006	0,29	0,017	0,023	0,004	0,0049	0,035	0,024	0,027	0,075
I	0,0014	0,007	0,31	0,018	0,023	0,003	0,0025	0,110	0,070	0,019	0,103
J	0,0022	0,005	0,24	0,021	0,021	0,003	0,0027	0,044	0,002	0,003	0,028
K	0,0023	0,003	0,23	0,013	0,021	0,002	0,0034	0,042	0,014	0,020	0,057
L	0,0027	0,003	0,23	0,014	0,030	0,002	0,0029	0,038	0,020	0,030	0,077
M	0,0015	0,008	0,30	0,019	0,026	0,003	0,0027	0,049	0,025	0,044	0,084
N	0,0025	0,002	0,21	0,014	0,020	0,002	0,0022	0,050	0,0037	0,055	0,117
O	0,0066	0,031	0,47	0,021	0,032	0,002	0,0038	0,069	0,064	0,093	0,223
P	0,0023	0,007	0,23	0,018	0,022	0,003	0,0019	0,045	0,019	0,054	0,096
Q	0,0025	0,006	0,23	0,019	0,023	0,002	0,0024	0,051	0,071	0,033	0,129

5 Como se muestra en la Tabla 2, si las cantidades de C, Si, P, S, O, y N son demasiado grandes, se reduce la aptitud de las chapas para ser trabajadas (Números 1 a 4, 8, y 9). Con respecto a la resistencia al ennegrecimiento por calor, ajustando los ingredientes de los ejemplos de la invención (Tabla 3, números 11 a 17), incluso sin recocido, fue posible evitar el ennegrecimiento hasta los 540°C debido a la formación de la aleación con Ni, y fue posible evitar el ennegrecimiento hasta los 550°C añadiendo una cantidad predeterminada de Cu. Como resulta claro comparando los números 11 a 13, se confirmó que al añadir más Ni y Cu en el acero, se mejora la resistencia al ennegrecimiento por calor. Se cree que las acciones del Ni y del Cu van a ser debidas a que hacen más fácil la formación de AlN, junto con el C. En el número 10, a 530°C, se puede evitar el ennegrecimiento. Añadiendo Ni y Cu, se observó un efecto de elevación de 20°C en la temperatura de ennegrecimiento. 550°C era una temperatura de ennegrecimiento que no se podría conseguir sin un paso de recocido convencional. Hay que indicar que, los números 18 a 24 muestran los resultados de la evaluación de las propiedades cuando se aplica un recocido posterior. La temperatura de ennegrecimiento se elevó 20°C más aplicando un recocido. Sin embargo, esta vez, cayó la dureza del revestimiento de Al y la acción de la presión originó excoiación. Se cree que esto va a ser debido a que cae la dureza de la capa de revestimiento de Al. Hay que indicar que, mediante el recocido, se halló que la capa de aleación va a ser completamente una capa de aleación de Al-Fe-Si con estructura de cristales monoclinicos. Como se explicó en la descripción detallada, una capa de aleación de Al-Fe-Si con estructura de cristales monoclinicos es estable en la fase a una temperatura inferior que una capa de aleación de Al-Fe-Si con estructura de cristales hexagonales y se juzga que se va a producir por transformación en el paso de recocido.

10

15

Tabla 3

N°	Chapa	Resistencia al ennegrecimiento por calor (sin recocido)				Aptitud de la chapa para ser trabajada	Aptitud del revestimiento para ser trabajado	Capa de aleación	Espesor de la capa de aleación (μm)	Dureza del revestimiento de Al	Observaciones
		530°C	540°C	550°C	560°C						
1	A	B	B	B	P	P	B	H	6	110	Ejemplo comparativo
2	B	B	B	B	P	P	B	H	3	94	Ejemplo comparativo
3	C	B	B	B	P	P	B	H	6	109	Ejemplo comparativo
4	D	B	B	B	P	P	B	H	3	90	Ejemplo comparativo
5	E	P	P	P	P	B	B	H	3	107	Ejemplo comparativo
6	F	P	P	P	P	B	B	H	3	96	Ejemplo comparativo
7	G	B	P	P	P	B	B	H	3	98	Ejemplo comparativo
8	H	B	B	B	P	P	B	H	5	106	Ejemplo comparativo
9	I	B	B	B	P	P	B	H	3	91	Ejemplo comparativo
10	J	B	P	P	P	B	B	H	3	96	Ejemplo comparativo
11	K	B	B	B	P	B	B	H	3	96	Ejemplo de la invención
12	L	B	B	B	P	B	B	H	3	93	Ejemplo de la invención
13	M	B	B	B	P	B	B	H	5	102	Ejemplo de la invención
14	N	B	B	B	P	B	B	H	5	110	Ejemplo de la invención
15	O	B	B	B	P	B	B	H	3	97	Ejemplo de la invención
16	P	B	B	B	P	B	B	H	3	91	Ejemplo de la invención
17	Q	B	B	B	P	B	B	H	3	92	Ejemplo de la invención

Tabla 3 (continuación)

Nº	Chapa	Resistencia al ennegrecimiento por calor (con recocido posterior)				Aptitud de la chapa para ser trabajada	Aptitud del revestimiento para ser trabajado	Capa de aleación	Espesor de la capa de aleación (µm)	Dureza del revestimiento de Al	Observaciones
		550°C	560°C	570°C	580°C						
18	K	B	B	B	P	B	P	M	3	78	Ejemplo comparativo
19	L	B	B	B	P	B	P	M	3	77	Ejemplo comparativo
20	M	B	B	B	P	B	P	M	3	56	Ejemplo comparativo
21	N	B	B	B	P	B	P	M	3	73	Ejemplo comparativo
22	O	B	B	B	P	B	P	M	3	51	Ejemplo comparativo
23	P	B	B	B	P	B	P	M	3	74	Ejemplo comparativo
24	Q	B	B	B	P	B	P	M	3	58	Ejemplo comparativo

Ejemplo 2

Se usó el acero L de la Tabla 1 (ingredientes que corresponden al ejemplo de la invención) para revestirlo mientras que se cambiaba la cantidad de Si del baño de revestimiento de Al y la temperatura del baño. Se hizo que la cantidad de depósito fuese la misma que en el Ejemplo 1, o sea, 80 g/m² en ambas superficies. Se evaluaron las muestras así producidas. Se hizo que las condiciones de la evaluación y los criterios de la evaluación fuesen los mismos que en el Ejemplo 1. Hay que indicar que, aquí, antes del tratamiento con Al, no se realizó el recocido posterior. Se evaluó el revestimiento como tal. La Tabla 4 muestra la relación entre las condiciones del revestimiento (cantidad de Si en el baño y la temperatura del baño) y la resistencia al ennegrecimiento por calor y la aptitud para ser trabajado. Hay que indicar que, en esta ocasión, se observó el corte transversal bajo un microscopio para medir el espesor de la capa de aleación. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4

N°	Chapa	Cantidad de Si en el baño (%)	Temperatura del baño (°C)	Resistencia al ennegrecimiento por calor (recién revestido)			Aptitud de la chapa para ser trabajada	Aptitud del revestimiento para ser trabajado	Capa de aleación	Espesor de la capa de aleación (µm)	Dureza del revestimiento de Al	Observaciones
				540°C	550°C	560°C						
1	L	2	690	P	P	P	P	B	Fe ₂ Al ₅	10	95	Ejemplo comparativo
2	L	4	650	B	B	P	B	B	H	4	90	Ejemplo de la invención
3	L	6	640	B	B	P	B	B	H	3	103	Ejemplo de la invención
4	L	8	640	B	B	P	B	B	H	3	104	Ejemplo de la invención
5	L	11	650	B	B	P	B	B	H	3	99	Ejemplo de la invención
6	L	15	650	B	P	P	B	B	M	4	95	Ejemplo comparativo
7	L	8	650	B	B	P	B	B	H	3	97	Ejemplo de la invención
8	L	8	630	B	B	P	B	B	H	2	100	Ejemplo de la invención
9	L	8	690	B	B	P	P	-	H	6	94	Ejemplo comparativo
10	L	4	650	B	B	P	B	B	H	3	99	Ejemplo de la invención
11	L	4	610	B	B	P	B	B	H	2	96	Ejemplo de la invención

En la Tabla 4, cuando, como en la Muestra 1, la cantidad de Si en el baño es una pequeña cantidad del 2%, el baño de revestimiento llega a tener un punto de fusión más alto, de manera que se requiere una alta temperatura del baño. Además, cuando la cantidad de Si es del 2%, la aleación de Al y Fe se produce fácilmente y la capa de aleación crece en el baño. La capa de aleación es dura, de manera que se reduce la ductilidad de la propia chapa de acero. Por esta razón, en la Muestra 1, cae la aptitud de la chapa para ser trabajada. En esta ocasión, la resistencia al ennegrecimiento por calor era algo inferior.

Las condiciones del revestimiento con Al afectan a la resistencia al ennegrecimiento por calor. En los números 2 al 11, se evaluó la resistencia al ennegrecimiento por calor al cambiar la cantidad de Si en el baño de revestimiento y la temperatura del baño. Con una cantidad de Si del 15%, la resistencia al ennegrecimiento por calor disminuyó. En este momento, la capa de aleación era una capa de aleación de Al-Fe-Si con estructura de cristales monoclinicos. A una temperatura del baño inferior a 610°C, el baño se hizo muy alto y, por lo tanto, llegó a ser difícil la realización del revestimiento de Al. Hay que indicar que la capa de aleación N° 1 no correspondió ni a una capa de aleación de Al-Fe-Si con estructura de cristales hexagonales ni a una capa de aleación de Al-Fe-Si con estructura de cristales monoclinicos. A partir de los resultados de los análisis, se juzgó que era de Fe₂Al₅, así que se describió de esa manera. En el N° 9, se elevó la temperatura del baño y se incrementó el espesor de la capa de aleación. Bajo estas condiciones, la capa de aleación se hizo demasiado gruesa y, por lo tanto, se redujo la capacidad de poder conformar la chapa de acero.

Anteriormente, se explicaron realizaciones de la presente invención, pero la presente invención no se limita, por supuesto, a estos ejemplos. Un experto en la técnica imaginará claramente diversas modificaciones o revisiones dentro del alcance que se describe en las reivindicaciones. Por supuesto naturalmente, se entiende que estos caen bajo el alcance de la técnica de la presente invención.

La presente invención se puede utilizar para materiales de acero que se usan a altas temperaturas de 550°C, más o menos, en particular para aquellos que se usan en aplicaciones que subrayen la belleza del aspecto. Según la presente invención, es posible producir tales materiales de acero que se usan altas temperaturas de 550°C, más o menos, y que subrayen la belleza, con buena productividad y con bajos costes.

Los signos de referencia usados en la descripción y en los dibujos se enumeran como:

10: acero de efervescencia interrumpida,

10': acero calmado,

11: capa barrera de AlN,

12: capa de aleación de Al-Fe-Si con estructura de cristales hexagonales,

12': capa de aleación de Al-Fe-Si con estructura de cristales monoclinicos,

13: capa de revestimiento de Al.

14: fase θ o fase η , y

15: capa de AlN

REIVINDICACIONES

1. Una chapa de acero revestida de Al por inmersión en caliente, con excelente resistencia al ennegrecimiento por calor, que comprende
una chapa de acero que consta de, en % en masa,
5 C: 0,0005 a 0,01%,
Si: 0,001 a 0,05%,
P: 0,02 a 0,1%,
S: 0,02 a 0,1%,
Al: 0,001 a 0,01%,
10 N: 0,0015 a 0,0040%,
O: 0,03 a 0,08%, y
además uno, o ambos, de
Ni: 0,01 a 0,1%, y
Cu: 0,01 a 0,1%,
15 que satisface que $10xC + Ni + Cu > 0,03$, y Mn: 0,2 a 0,8%, siendo el resto Fe y las inevitables impurezas,
una capa de revestimiento de Al formada sobre una superficie de la chapa de acero, constando la capa de de revestimiento de Al de, en % en masa, Si: 4 a 11%, opcionalmente uno o más de Zn: menos del 30%, y Mg: menos del 5%, siendo el resto Al y las inevitables impurezas, y que tiene una dureza Knoop de 90 a 110, y
20 una capa de aleación de Al-Fe-Si en una interfase entre la capa de revestimiento de Al y la chapa de acero, teniendo la capa de aleación de Al-Fe-Si un espesor inferior a 5 μm ,
en la que el AlN está presente en una interfase de dicha chapa de acero y dicha capa de aleación de Al-Fe-Si, dicha capa de aleación de Al-Fe-Si tiene una estructura de cristales hexagonales, y dicha chapa de acero revestida de Al por inmersión en caliente no es posteriormente recocida.
25 2. Un método de producción de una chapa de acero revestida de Al por inmersión en caliente, según la reivindicación 1, y con excelente resistencia al ennegrecimiento por calor, que comprende revestir una chapa de acero que tiene los ingredientes del acero que se exponen en la reivindicación 1, como chapa base, aplicar un revestimiento con Al durante el cual se hace que la cantidad de Si en el baño de revestimiento de Al sea del 4 al 11%, y en la que se hace que la temperatura del baño sea de 610 a 650°C, y luego no se realiza un recocido posterior antes de someterla a un trabajo.
30

Fig.1

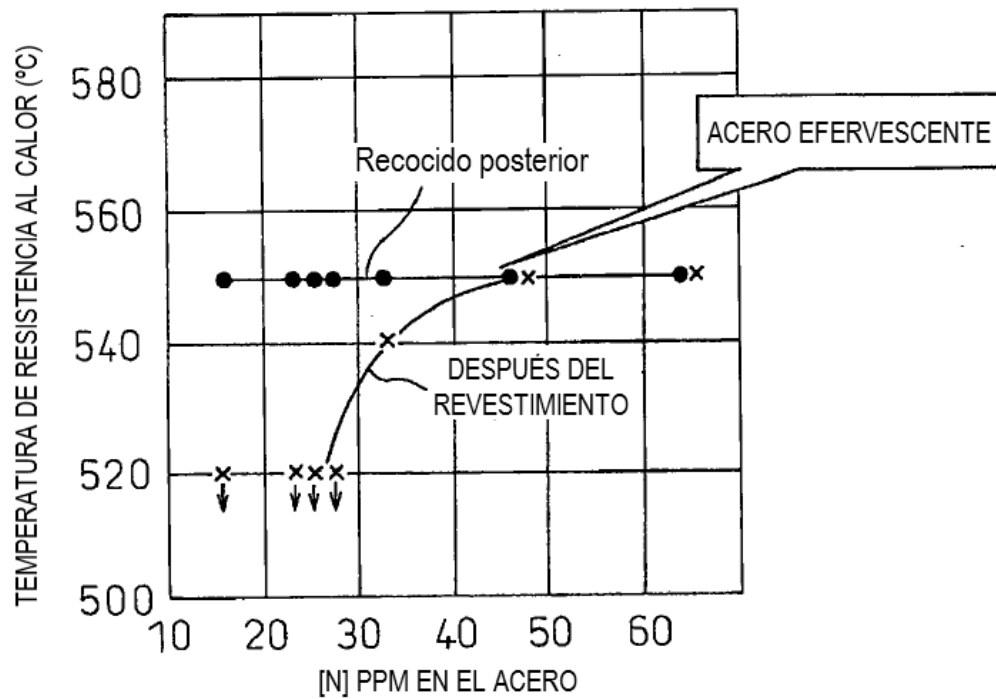


Fig.2

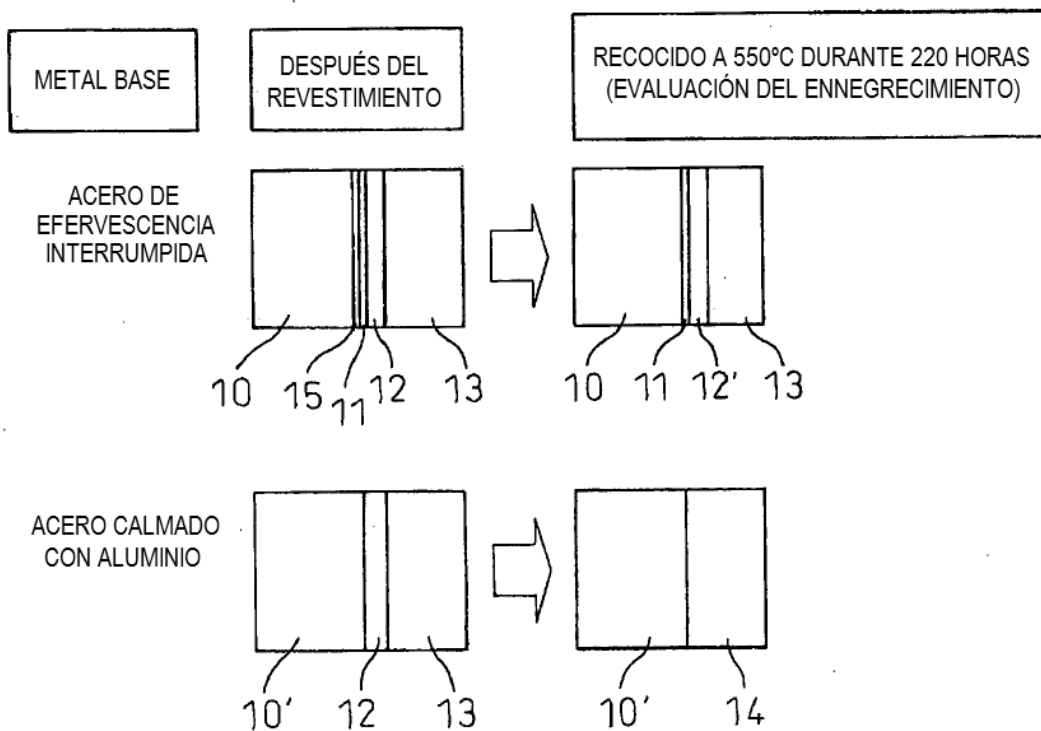


Fig.3

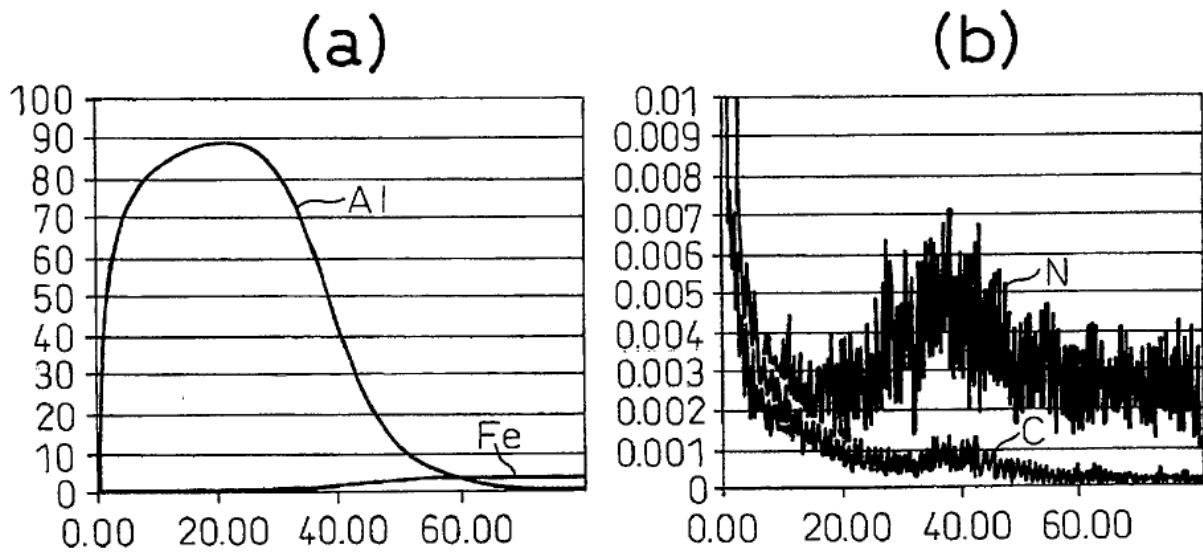


Fig.4

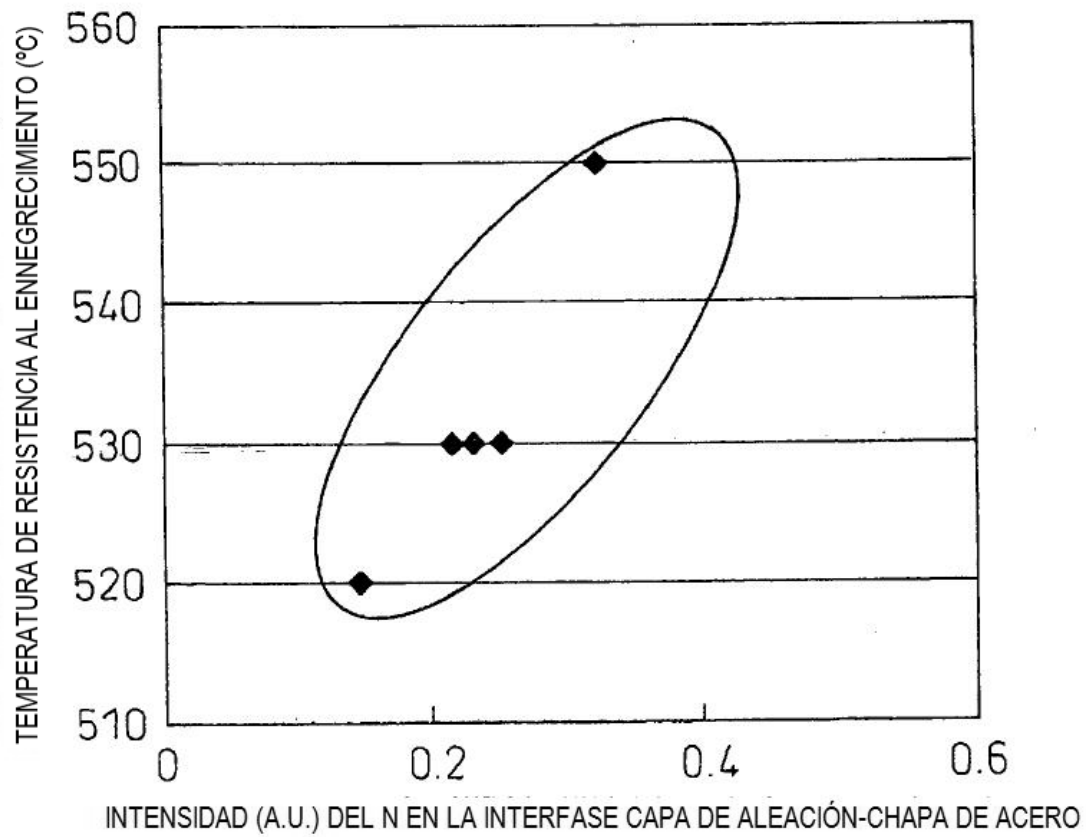


Fig.5

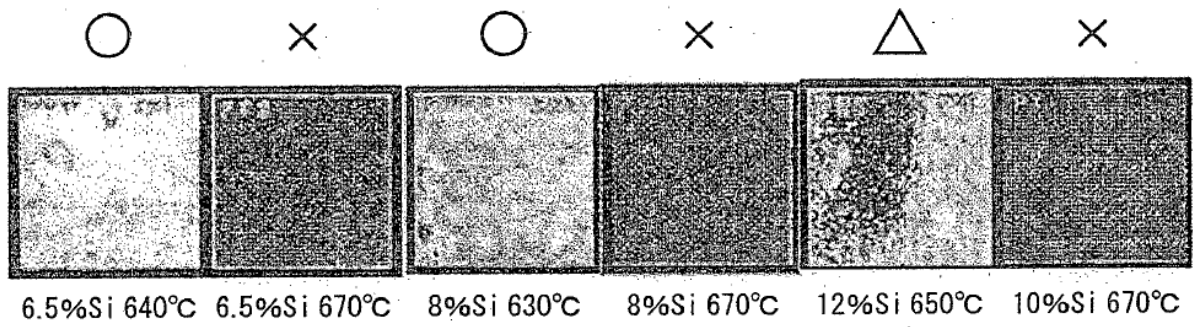


Fig.6

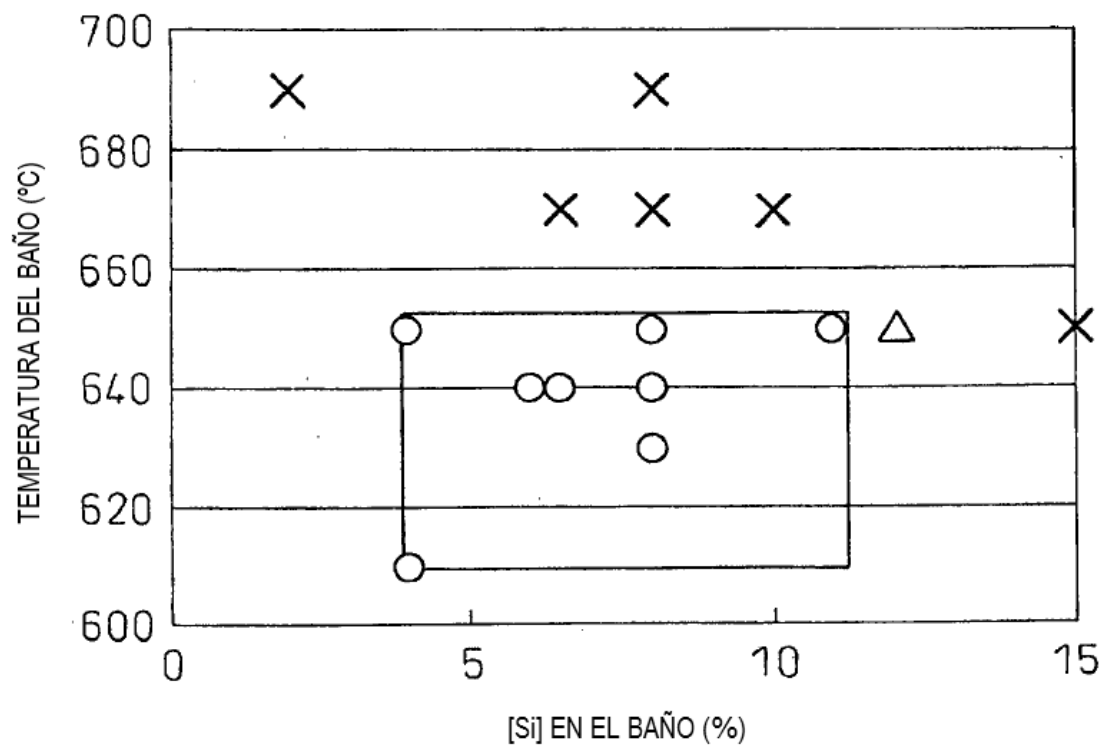


Fig.7

