

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 581 595**

51 Int. Cl.:

**C23C 2/06** (2006.01)

**C22C 18/04** (2006.01)

**C22C 18/00** (2006.01)

**B32B 15/01** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.10.2003 E 03758954 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.06.2016 EP 1557478**

54 Título: **Producto de acero galvanizado por inmersión en caliente altamente resistente a la corrosión excelente en lisura de superficie y capacidad de conformado, y procedimiento para la producción del producto de acero galvanizado por inmersión caliente**

30 Prioridad:

**28.10.2002 JP 2002313065**

**25.04.2003 JP 2003121685**

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

**06.09.2016**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HONDA, KAZUHIKO;  
HATANAKA, HIDETOSHI y  
ONOZAWA, HAJIME**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 581 595 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

Producto de acero galvanizado por inmersión en caliente altamente resistente a la corrosión excelente en lisura de superficie y capacidad de conformado, y procedimiento para la producción del producto de acero galvanizado por inmersión caliente

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a una chapa de acero chapado y, con más detalle, a un producto de acero chapado altamente resistente a la corrosión que se puede aplicar a diversas aplicaciones y, por ejemplo, a aparatos electrodomésticos, automóviles y chapas de acero para materiales de construcción.

**Antecedentes de la técnica**

10 Hay chapas de acero chapado a base de zinc que se usan a menudo como productos de acero chapado excelente en resistencia a la corrosión. Las chapas de acero chapado se usan en diversas industrias manufactureras, tales como las industrias del automóvil, de los aparatos electrodomésticos y de los materiales de construcción. Por otra parte, los productos de acero chapado se usan en otros campos diversos, tales como en los campos del alambre de acero chapado y de los productos de acero galvanizado por inmersión en caliente.

15 Con el fin de mejorar la resistencia a la corrosión de tales productos de acero chapado a base de zinc, los presentes inventores han propuesto una chapa de acero revestido de Zn-Al-Mg-Si por inmersión en caliente (véase, por ejemplo, la Publicación de Patente Japonesa de Número 3.179.446).

Además, con el fin de mejorar la resistencia a la corrosión de los productos de acero chapado a base de zinc, se ha propuesto una chapa de acero chapado a base de zinc que se hace excelente en resistencia al oscurecimiento por envejecimiento mediante la adición de Ti a la chapa de acero revestido de Zn-Al por inmersión en caliente (véase, por ejemplo, la Publicación de Patente Japonesa No Examinada (Kokai) de Número 5-125.515). Sin embargo, no se tuvo en consideración el problema de que la chapa de acero chapado resultante muestra pobre lisura de superficie y capacidad de conformado.

25 Aún más, se ha propuesto una chapa de acero chapado a base de zinc (por ejemplo, véase la Publicación de Patente Japonesa No Examinada (Kokai) de Número 2001-295015), cuya apariencia se hace buena mediante la adición de Ti, B y Si a una chapa de acero revestido de Zn-Al-Mg por inmersión en caliente. Aunque el Ti y el B se añaden con el propósito de inhibir la formación y el crecimiento de una fase de  $Zn_{11}Mg_2$  que hace que la apariencia de la chapa de acero chapado sea pobre, la propuesta no considera el problema de que la adición hace que la lisura de superficie y la capacidad de conformado de la chapa de acero revestido sean pobres, ni tampoco hace referencia a la formación de un compuesto intermetálico.

30 Sin embargo, la lisura de superficie y la capacidad de conformado no se garantizan lo suficientemente para las anteriores chapas de acero chapado y para otras chapas chapadas descritas.

35 Cuando la velocidad de solidificación de la capa de chapado se garantiza adecuadamente durante la galvanización por inmersión en caliente, la capa de chapado solidifica antes de que la fase de Al crezca de manera significativa. Como resultado, no aparece un problema de la lisura de superficie. Sin embargo, cuando la velocidad de solidificación de la capa de chapado es pequeña, las fases de Al crecen primero de manera significativa. Entonces se forman protuberancias y recovecos sobre la superficie de la capa de chapado, y la chapa de acero chapado resultante tiene el problema de que se vuelven pobres la lisura de superficie y la capacidad de conformado.

40 El Documento de Patente de Número JP 2001 355055 A describe un acero chapado de Zn-Al-Mg-Si por inmersión en caliente excelente en resistencia a la corrosión que contiene, en masa, del 5 al 15 % de Al, del 1 al 10 % de Mg y del 0,01 al 1 % de Si, y si se requieren, Pb, Ti, Mn, Sn y Ni del 0,01 al 2 %, y el resto Zn con las inevitables impurezas. La capa de chapado contiene una fase de Al, y el acero tiene una estructura metálica en la que la fase de Al coexiste en una estructura eutéctica ternaria compuesta de Zn, Al y  $Zn_2Mg$  y/o precipitados de cristales de  $Mg_2Si$  en la capa chapada.

45 El Documento de Patente de Número WO 03/076679 A1 describe un producto de acero chapado de metal por inmersión en caliente altamente resistente a la corrosión que comprende una capa de chapado de metal que comprende un 4 % en masa de Al y que contiene un compuesto intermetálico a base de Al dentro de una fase de Al o adyacente a una fase de Al. La capa de chapado de metal tiene una composición en % en masa del 4 al 20 % de Al, del 1 al 10 % de Mg y el resto Zn y las inevitables impurezas, o una composición en % en masa del 4 al 20 % de Al, del 1 al 10 % de Mg, del 0,001 al 2 % de Si y el resto Zn y las inevitables impurezas.

50 El Documento de Patente de Número WO 01/27343 A1 describe una composición de revestimiento para un producto de acero y un método de revestimiento para el producto de acero.

### Descripción de la invención

Un objeto de la presente invención es resolver los problemas anteriores, y proporcionar productos de acero chapado altamente resistente a la corrosión.

5 Este objeto se logra mediante un producto de chapa de acero galvanizado por inmersión en caliente altamente resistente a la corrosión y el procedimiento para producir dicho producto de chapa de acero como se define en las reivindicaciones.

10 Como resultado de llevar a cabo de forma intensiva investigaciones sobre el desarrollo de una chapa de acero chapado excelente en lisura de superficie y capacidad de conformado, los presentes inventores han descubierto que la lisura de superficie y la capacidad de conformado se pueden mejorar haciendo que la capa de chapado tenga una estructura metálica en la que una o al menos dos de la [fase  $Mg_2Si$ ], [fase Al], [fase  $Zn_2Mg$ ] y [fase Zn] estén presentes en una mezcla en la matriz de una [estructura eutéctica ternaria de Al/Zn/ $Zn_2Mg$ ] y haciendo que una o al menos dos de la [fase Al], [fase  $Zn_2Mg$ ] y [fase Zn] contengan un compuesto intermetálico a base de Ti-Al, y de este modo han logrado la presente invención.

### Breve descripción de los dibujos

15 La Figura 1 (a) es una microfotografía sustituida con dibujos (ampliación: 1.000 ×) de una capa de chapado del producto de acero chapado de la presente invención, y la Figura 1(b) es una vista que muestra el estado de la distribución de cada estructura en la microfotografía.

20 La Figura 2 (a) es una microfotografía sustituida con dibujos (ampliación: 3.500 ×) que agranda la [fase Al] en la Figura 1, y la Figura 2 (b) es una vista que muestra el estado de la distribución de cada estructura en la microfotografía.

### Mejor modo de llevar a cabo la invención

25 El producto de acero galvanizado por inmersión en caliente según la presente invención es una chapa de acero chapado que tiene o bien una capa de chapado compuesta del 4 al 10 % en masa de Al, del 1 al 5 % en masa de Mg, hasta el 0,1 % en masa de Ti y el resto Zn y las inevitables impurezas, o una capa de chapado compuesta del 4 al 22 % en masa de Al, del 1 al 5 % en masa de Mg, hasta el 0,1 % en masa de Ti, hasta el 0,5 % en masa de Si y el resto Zn y las inevitables impurezas, con la capa de chapado de la chapa de acero chapado que tiene una estructura metálica en la que una o al menos dos de la [fase  $Mg_2Si$ ], [fase Al], [fase  $Zn_2Mg$ ] y [fase Zn] están presentes en una mezcla en la matriz de una [estructura eutéctica ternaria Al/Zn/ $Zn_2Mg$ ], y la capa de chapado contiene un compuesto intermetálico a base de Ti-Al en la [fase Al] y en una o más de la [fase  $Zn_2Mg$ ] y [fase Zn].

30 El contenido de Al en la capa de chapado a base de Zn-Al-Mg-Ti se limita del 4 al 10 % en masa por las siguientes razones. Cuando el contenido de Al supera el 10 % en masa, disminuye la adhesión de la capa de chapado. Por consiguiente, el contenido de Al en la capa de chapado a la que no se añade Si se debe hacer al 10 % en masa o menos. Por otra parte, cuando el contenido de Al es menor del 4 % en masa, no cristaliza la fase de Al en forma de cristales primarios, y no surge el problema de la disminución de la lisura.

35 Por consiguiente, en el producto de acero galvanizado por inmersión en caliente de la invención, es esencial añadir Si a la capa de chapado para asegurar la adhesión de la capa de chapado en particular cuando la concentración del Al es tan alta como mayor del 10 % en masa.

40 Por otro lado, el contenido de Al en la capa de chapado a base de Zn-Al-Mg-Ti-Si se limita del 4 al 22 % en masa por las siguientes razones. Cuando el contenido de Al es menor del 4 % en masa, no aparece el problema de la disminución de la lisura debido a que ninguna fase de Al cristaliza en forma de cristales primarios. Cuando el contenido de Al excede del 22 % en masa, se satura el efecto de la mejora en la resistencia a la corrosión.

45 El contenido de Si se limita al 0,5 % en masa o menos (se excluye un contenido de Si del 0 % en masa) por las siguientes razones: aunque el Si tiene el efecto de mejorar la adhesión, el efecto se satura cuando el contenido supera el 0,5 % en masa. El contenido de Si es deseablemente del 0,00001 al 0,5 % en masa, y más deseablemente del 0,0001 al 0,5 % en masa.

50 La adición de Si a una capa de chapado con un contenido de Al superior al 10 % en masa es esencial. Sin embargo, incluso para una capa de chapado con un contenido de Al de hasta el 10 %, debido a que el efecto de la mejora en la adhesión de la capa de chapado también es significativo, la adición de Si a la capa de chapado de un producto de acero es eficaz cuando se requiere que el producto de acero tenga una alta adhesión de la capa de chapado, por ejemplo, cuando el producto de acero se usa como un miembro que se va trabajar de forma severa. Por otra parte, como resultado de la adición de Si, una [fase  $Mg_2Si$ ] cristaliza en la estructura de solidificación de la capa de chapado. Debido a que la [fase  $Mg_2Si$ ] tiene el efecto de mejorar la resistencia a la corrosión de una porción trabajada, es más deseable aumentar la cantidad de la adición de Si de manera que se forme una estructura metálica en la que la [fase  $Mg_2Si$ ] está presente en una mezcla en la estructura de solidificación de la capa de chapado.

55

El contenido de Mg se limita del 1 al 5 % en masa por las siguientes razones: cuando el contenido de Mg es menor del 1 % en masa, el efecto de mejorar la resistencia a la corrosión es insuficiente; cuando excede del 5 % en masa, se fragiliza la capa de chapado, y disminuye la adhesión de la misma.

5 El contenido de Ti se limita al 0,1 % en masa o menos (se excluye un contenido de Ti del 0 % en masa) por las siguientes razones. El Ti tiene el efecto de la cristalización de un compuesto intermetálico a base de Ti-Al y de la mejora de la lisura de superficie y de la capacidad de conformado. Sin embargo, cuando el contenido de Ti es superior al 0,1 % en masa, el producto de acero después del chapado tiene una superficie áspera, y tiene un aspecto pobre. Por otra parte, cuando el contenido de Ti es superior al 0,1 % en masa, se condensa un compuesto intermetálico a base de Ti-Al en la superficie de la capa de chapado para disminuir la lisura de superficie y la capacidad de conformado. El contenido de Ti es deseablemente del 0,00001 al 0,1 % en masa. El contenido de Ti es más deseablemente desde al menos 0,00001 % en masa a menos del 0,01 % en masa.

Para el producto de acero chapado según la presente invención, se forma una estructura de metal que contiene al menos una de la [fase Zn], [fase Al], [fase Zn<sub>2</sub>Mg], [fase Mg<sub>2</sub>Si] y un compuesto intermetálico a base de Ti-Al en la matriz de una [estructura eutéctica ternaria de Al/Zn/Zn<sub>2</sub>Mg] en la capa de chapado.

15 La [estructura eutéctica ternaria de Al/Zn/Zn<sub>2</sub> Mg] en la presente invención es una estructura eutéctica ternaria de una fase de Al, una fase de Zn y una fase de Zn<sub>2</sub>Mg de compuesto intermetálico. La fase de Al que forma la estructura eutéctica ternaria se corresponde, por ejemplo, a una [fase Al"] (solución sólida de Al que disuelve Zn, y que contiene una pequeña cantidad de Mg) a alta temperatura en un diagrama de estado de equilibrio ternario de Al-Zn-Mg. La fase de Al" a alta temperatura suele aparecer a temperatura ambiente como una fase de Al fina y como una fase de Zn fina en separación. Por otra parte, la fase de Zn en la estructura eutéctica ternaria disuelve una pequeña cantidad de Al y, además, disuelve en algunos casos una pequeña cantidad de Mg (solución sólida de Zn). La fase de Zn<sub>2</sub>Mg en la estructura eutéctica ternaria es una fase de compuesto intermetálico presente cerca de un contenido de Zn de aproximadamente 84 % en peso en un diagrama de estado de equilibrio binario de Zn-Mg. Al observar el diagrama de estado, se cree que el Si y el Ti no forman una solución sólida con cada fase, o que cantidades extremadamente pequeñas de Si y Ti forman una solución sólida con la misma incluso cuando se forma una solución sólida. Debido a que las cantidades no se pueden distinguir de forma definitiva por análisis convencional, la estructura eutéctica ternaria compuesta por las tres fases se representa por una [estructura eutéctica ternaria de Al/Zn/Zn<sub>2</sub>Mg].

30 Además, la [fase Al] es una fase que parece ser una isla con un límite claro en la matriz de la anterior estructura eutéctica ternaria. La fase se corresponde, por ejemplo, a una [fase Al"] (solución sólida de Al que disuelve Zn, y que contiene una pequeña cantidad de Mg) a alta temperatura en el diagrama de estado de equilibrio ternario de Al-Zn-Mg. La fase de Al" a alta temperatura disuelve Zn y Mg con cantidades diferentes y en función de las concentraciones del Al y del Mg en el baño de chapado. La fase de Al" a alta temperatura normalmente se separa en una fase de Al fina y en una fase de Zn fina a temperatura ambiente. Una forma similar a una isla observada a temperatura ambiente se puede tomar como los restos de la fase de Al" a alta temperatura. Al observar el diagrama de estado, se cree que el Si y el Ti no forman una solución sólida con la fase, o que las cantidades son extremadamente pequeñas incluso cuando forman una solución sólida con ellas. Sin embargo, debido a que el análisis convencional no puede determinar las cantidades de forma definitiva, en la presente invención se denomina [fase Al] a la fase derivada de la fase Al" a alta temperatura y con los restos de la forma de la fase Al". La [fase Al] se puede diferenciar de forma definitiva de la fase de Al que forma la anterior estructura eutéctica ternaria mediante observación microscópica.

45 Además, la [fase Zn] es una fase que parece ser una isla con un límite claro en la matriz de la anterior estructura eutéctica ternaria. En realidad, la [fase Zn] disuelve a veces una pequeña cantidad de Al y además disuelve una pequeña cantidad de Mg. Al observar el diagrama de estado, se cree que el Si y el Ti no forman una solución sólida con la fase, o que las cantidades son extremadamente pequeñas, incluso cuando forman una solución sólida con ellas. En una observación microscópica, la [fase Zn] se puede distinguir de forma definitiva de la fase de Zn que forma la anterior estructura eutéctica ternaria.

50 Además, la [fase Zn<sub>2</sub>Mg] es una fase que parece ser una isla con un límite claro en la matriz de la anterior estructura eutéctica ternaria, y en realidad disuelve una pequeña cantidad de Al, a veces. Al observar el diagrama de estado, se cree que el Si y el Ti no forman una solución sólida con la fase, o que las cantidades de Si y de Ti son extremadamente pequeñas incluso cuando forman una solución sólida con ellas. En una observación microscópica, la [fase Zn<sub>2</sub>Mg] se puede distinguir de forma clara de la fase de Zn<sub>2</sub>Mg que forma la anterior estructura eutéctica ternaria.

55 Además, la [fase Mg<sub>2</sub>Si] es una fase que parece ser una isla con un límite claro en la estructura solidificada de la capa de chapado. Al observar el diagrama de estado, se cree que el Zn, el Al y el Ti no forman una solución sólida con la fase, o que, incluso cuando forman una solución sólida con ellas, las cantidades son extremadamente pequeñas. En una observación microscópica de la capa de chapado, la [fase Mg<sub>2</sub>Si] se puede distinguir de forma claramente.

Además, el compuesto intermetálico a base de Ti-Al es una fase que parece ser una isla con un límite claro en la estructura solidificada de la capa de chapado. Al observar el diagrama de estado, se cree que el compuesto intermetálico es  $TiAl_3$ . Sin embargo, debido a que se observa Si cuando se analiza el compuesto intermetálico a base de Ti-Al en la capa de chapado al que se añade el Si, se cree que el compuesto intermetálico a base de Ti-Al en la capa de chapado es  $TiAl_3$  que disuelve Si o  $Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$  ( $X = 0$  a  $0,5$ ) en el que el Si está sustituido por parte de Al.

El compuesto intermetálico a base de Ti-Al en el producto de acero galvanizado por inmersión en caliente de la presente invención se caracteriza porque el compuesto intermetálico está presente en la [fase Al], y en al menos una de la [fase  $Zn_2Mg$ ] y [fase Zn]. La forma contenida del compuesto intermetálico a base de Ti-Al se limita a los sitios en la [fase Al], [fase  $Zn_2Mg$ ] y [fase Zn] debido a que un compuesto intermetálico a base de Ti-Al presente en sitios distintos a los sitios anteriores no puede mejorar la lisura de superficie y la capacidad de conformado. El compuesto intermetálico a base de Ti-Al presente en los sitios de la [fase Al], [fase  $Zn_2Mg$ ] y [fase Zn] se cree que mejora la lisura de superficie y la capacidad de conformado por las siguientes razones: el compuesto intermetálico a base de Ti-Al se convierte en los núcleos de la [fase Al], [fase  $Zn_2Mg$ ] y [fase Zn], promueve la cristalización de estos cristales, y se forman muchas estructuras finas. Es decir, cuando los cristales se hacen pequeños, se suprimen los recovecos y las protuberancias de la superficie de la capa de chapado. Como resultado, la superficie se vuelve lisa, y se reduce el coeficiente de fricción durante el conformado debido a una disminución en la resistencia a la deformación de la capa de chapado. Se cree que de ese modo se mejora la capacidad de conformado del producto de acero chapado.

El efecto es particularmente significativo en la [fase Al]. La superficie de la capa de chapado se alisa y se reduce el coeficiente de fricción mediante el ajuste del tamaño de la dendrita de la [fase Al] a  $500\ \mu m$  o menos. El tamaño es deseablemente hasta  $400\ \mu m$ , y más deseablemente hasta  $300\ \mu m$ .

Como resultado del examen de las estructuras metálicas en muchas capas de chapado, los inventores han observado compuestos intermetálicos cada uno con un tamaño de varios micrómetros en la mayor parte de las estructuras metálicas. La Figura 1 muestra un ejemplo de los compuestos intermetálicos presentes en una [fase Al]. La Figura 1 (a) es una microfotografía (ampliación:  $1.000\times$ ) de una capa de chapado de un producto de acero chapado en la presente invención. La Figura 1 (b) es una vista que muestra el estado de la distribución de cada estructura en la microfotografía. A partir del análisis se entiende que cada estructura se puede especificar de forma definitiva con la ayuda de una microfotografía de la capa de chapado de un producto de acero chapado en la presente invención.

En la Figura 1 (a), se observa un compuesto intermetálico a base de Ti-Al en una fase correspondiente a una [fase Al"] a alta temperatura en el diagrama de estado de equilibrio ternario de Al-Zn-Mg. La fase de Al" a alta temperatura suele aparecer a temperatura ambiente como una fase de Al fina y una fase de Zn fina en la separación mediante una reacción eutéctica que tiene lugar a  $277^\circ C$  en el diagrama de estado de equilibrio binario de Al-Zn. Cuando tiene lugar una reacción hipo-eutéctica en la presente invención, la fase Al" cristalizada a alta temperatura comienza a precipitar en una fase de Zn a partir de una temperatura eutéctica ternaria en el diagrama de estado de equilibrio ternario de Al-Zn-Mg, y la fase Al" restante forma una estructura eutéctica de una fase de Al fina y una fase de Zn fina a una temperatura correspondiente a la reacción eutéctica en el diagrama de estado de equilibrio binario Al-Zn.

La Figura 2 (a) es una microfotografía (ampliación:  $3.500\times$ ) que agranda la fase Al" en la Figura 1. La Figura 2 (b) es una vista que muestra el estado de la distribución de cada estructura en la microfotografía. A partir de la observación detallada de la fase Al" se puede concluir que las estructuras eutécticas que son fases Zn condensadas precipitadas están presentes fuera de la fase Al" y alrededor del compuesto intermetálico a base de Ti-Al.

Aunque no hay restricción específica en el tamaño del compuesto intermetálico en la presente invención, el tamaño observado por los presentes inventores es de hasta  $10\ \mu m$ . Por otra parte, no existe limitación específica sobre la proporción del compuesto intermetálico presente en la estructura de la capa de chapado. Sin embargo, es deseable que el compuesto intermetálico esté presente en una cantidad de al menos un  $10\%$  en una de la [fase Al], [fase  $Zn_2Mg$ ] y [fase Zn].

No hay restricción específica en el método de añadir el compuesto intermetálico. Se puede aplicar un método para dispersar un polvo fino del compuesto intermetálico en el baño, un método de disolver el compuesto intermetálico en el baño, y un método similar. Cuando se produce el producto de acero chapado en una línea continua en la que se usa el galvanizado por inmersión en caliente con un sistema de horno no oxidante, es adecuado un método para disolver el Ti en el baño de chapado. Como método para disolver el Ti en un baño de chapado, es eficiente un método de adición de un compuesto intermetálico a base de Ti-Zn debido a que el Ti se puede disolver a baja temperatura en un corto periodo de tiempo. Ejemplos del compuesto intermetálico a base de Ti-Zn que se añaden incluyen  $Zn_{15}Ti$ ,  $Zn_{10}Ti$ ,  $Zn_5Ti$ ,  $Zn_3Ti$ ,  $Zn_2Ti$  y  $ZnTi$ . Cuando se añade dicho compuesto intermetálico al baño de chapado por separado o en una mezcla de compuesto intermetálico y Zn, o una aleación de Zn-Al o de Zn-Al-Mg, el Ti disuelto cristaliza en la capa de chapado como un compuesto intermetálico a base de Ti-Al, y el compuesto mejora la lisura de superficie y la capacidad de conformado.

5 Ejemplos del producto de acero sustrato de la presente invención incluyen no sólo chapas de acero, sino también diversos productos de acero tales como varillas de alambre, aceros conformados, aceros en barras y tubos de acero. Las chapas de acero que se pueden usar incluyen tanto las chapas de acero laminadas en caliente y las chapas de acero laminadas en frío. Se pueden usar varios tipos de acero, tales como aceros Al-estabilizados, aceros de extra bajo contenido en carbono que contienen Ti, Nb, etc., aceros de alta resistencia que contienen elementos de refuerzo, tales como P, Si y Mn y aceros inoxidables.

10 No hay ninguna restricción específica sobre el proceso de producción de los productos de acero en la invención, y se pueden aplicar diversos procesos tales como el chapado en continuo de chapas de acero, y el galvanizado por inmersión en caliente de productos de acero y de varillas de alambre. Cuando los productos de acero son para ser pre-chapados con Ni como una capa de sustrato, se puede aplicar un proceso de pre-chapado convencional. Debido a que los productos chapados obtenidos en la presente invención tienen una capa de chapado excelente en lisura de superficie incluso cuando la velocidad de enfriamiento es pequeña, el proceso muestra un efecto significativo en la galvanización por inmersión en caliente en el que los productos chapados apenas se enfrían a una velocidad de enfriamiento grande y en la galvanización por inmersión en caliente de productos de acero gruesos.

15 La cantidad de adhesión de la capa de chapado es al menos  $10 \text{ g/m}^2$  en vista de la resistencia a la corrosión, y de hasta  $350 \text{ g/m}^2$  en vista de la trabajabilidad.

20 La capa de chapado de zinc puede contener también Fe, Sb, Pb y Sn por separado o en una mezcla en una cantidad del 0,5 % en masa o menos, además de los elementos anteriores. Además, incluso cuando la capa de chapado contiene Ca, Be, Cu, Ni, Co, Cr, Mn, P, B, Nb, Bi y elementos del grupo III en una cantidad total del 0,5 % en masa o menos, no se ve afectado el efecto de la invención, y a veces, la resistencia a la corrosión de los productos de acero chapado se mejora aún más preferiblemente, dependiendo de la cantidad.

### Ejemplos

(Ejemplo 1)

25 En primer lugar, se prepararon chapas de acero laminadas en frío de 0,85 mm de espesor. Cada chapa de acero se galvanizó por inmersión en caliente durante 3 segundos en un baño de chapado a una temperatura de 400 a 600°C. Las cantidades de los elementos de adición en el baño eran variadas. La cantidad de adhesión de una capa de chapado sobre un lado de cada chapa de acero se ajustó a  $140 \text{ g/m}^2$  mediante limpieza con  $\text{N}_2$ , y la chapa de acero chapado se enfrió a una velocidad de  $10^\circ\text{C/s}$  o menos. La Tabla 1 muestra las composiciones de chapado de las chapas de acero chapado así obtenidas. La sección transversal de cada chapa de acero se observó con un SEM (por sus siglas en inglés), y la Tabla 1 también muestra los resultados de la observación de la estructura metálica de la capa de chapado.

30

Cada chapa de acero chapado estaba inclinada en un ángulo de  $10^\circ$  con respecto al plano horizontal, y a la superficie del suelo. Posteriormente se observaron los compuestos intermetálicos a base de Ti-Al presentes en una [fase Al], una [fase  $\text{Zn}_2\text{Mg}$ ] y una [fase Zn] con un EPMA (por sus siglas en inglés).

35 El tamaño de las dendritas en las [fases Al] en la capa de chapado se determinó por el siguiente procedimiento. La superficie de cada chapa de acero chapado se mapeó mediante CMA (por sus siglas en inglés), y se midieron los ejes mayores de las dendritas en el mapa de Al obtenido de este modo en un área de  $5 \times 5 \text{ cm}$ . Se midieron los ejes mayores de cinco dendritas en orden decreciente de magnitud. Se usó la media como el tamaño de las dendritas en las [fases Al].

40 En cuanto a la lisura, se midieron  $R_a$  y  $W_{CA}$  con un aparato de medición del perfil de la rugosidad superficial (fabricado por Tokyo Seimitsu Co., Ltd.). La rugosidad superficial de cada chapa de acero (sólo solidificada mediante enfriamiento) se midió en 3 sitios opcionales bajo las condiciones explicadas a continuación, y se usó la media.

Sonda de medición: punta de aguja con una curvatura de  $5 \mu\text{m R}$

Longitud de medición: 25 mm

45 Corte:  $R_a$  0,8 mm,  $W_{CA}$  0,8 a 8 mm

Velocidad de marcha: 0,3 mm/s

Filtro: Filtro 2 CR

La lisura de cada chapa de acero se juzgó a partir de las siguientes puntuaciones. Se aceptó una chapa de acero con una puntuación de 4.

50 4:  $R_a$  hasta  $1 \mu\text{m}$ ,  $W_{CA}$  hasta  $1 \mu\text{m}$

3:  $R_a$  superior a  $1 \mu\text{m}$ ,  $W_{CA}$  hasta  $1 \mu\text{m}$

2:  $R_a$  hasta 1  $\mu\text{m}$ ,  $W_{CA}$  superior a 1  $\mu\text{m}$

1:  $R_a$  superior a 1  $\mu\text{m}$ ,  $W_{CA}$  superior a 1  $\mu\text{m}$

La capacidad de conformado de cada chapa de acero se evaluó mediante la prueba de embutido. Se usó una carga de embutido obtenida bajo las siguientes condiciones de medición, y se calculó el coeficiente de fricción aparente.

5 Molde de embutido: forma redonda de una porción proyectada de R 4 mm R, hombro de R 2 mm R

Tamaño de la muestra: 30 mm × 300 mm

Longitud de deslizamiento: 110 mm

Velocidad del embutido: 200 mm/min

Carga de presión: 600, 800, 1.000 kgf

10 La lisura de cada chapa de acero se juzgó a partir de las siguientes puntuaciones. Se aceptó una chapa de acero con una puntuación de 3.

3: menor de 0,20

2: al menos 0,20 a menor de 0,21

1: al menos 0,21

15 Cada chapa de acero se roció con agua salada al 5 % a 35°C durante 1.000 horas. Cuando no se formó óxido, se aceptó la chapa de acero. Cuando se formó óxido, se rechazó la chapa de acero.

La Tabla 1 muestra los resultados de la evaluación. Debido a que la muestra N° 14 no contenía compuesto intermetálico a base de Ti-Al, creció una fase de Al, y se rechazó debido a la lisura y la capacidad de conformado.

20 Debido a que la muestra N° 15 tenía un contenido excesivo de Ti, condensó un compuesto intermetálico a base de Al-Ti en la superficie, y se rechazó debido a la lisura y la capacidad de conformado. Debido a que la muestra N° 16 tenía contenidos de Mg, Al, Si y Ti fuera del alcance de la presente invención, se rechazó debido a la resistencia a la corrosión. Las muestras diferentes a las anteriores mostraron buena lisura, capacidad de conformado y resistencia a la corrosión.

Tabla 1

N° de muestra	Composición de la capa de revestimiento de Zn por inmersión en caliente (% en masa)				Estructura metálica					
	Mg	Al	Si	Ti	Fase $\text{Mg}_2\text{Si}$	Eutéctica ternaria	Fase Al	Fase Zn	Fase $\text{MgZn}_2$	Compuesto intermetálico a base de Ti-Al.
1	4	8	0,15	0,009	○	○	○	○	○	○
2	5	10	0,2	0,009	○	○	○		○	○
3	5	15	0,45	0,009	○	○	○		○	○
4	3	6	0,05	0,009	○	○	○	○		○
5	1	19	0,5	0,009	○	○	○		○	○
6	1	4	0,005	0,009	○	○	○	○		○
7	3	11	0,2	0,009	○	○	○		○	○
8	3	11	0,2	0,001	○	○	○		○	○
9	3	11	0,2	0,0002	○	○	○		○	○
10	3	11	0,2	0,00005	○	○	○		○	○
11	3	11	0,2	0,000001	○	○	○		○	○

ES 2 581 595 T3

12	3	11	0,0002	0,009	○	○	○		○	○
13	3	11	0,000001	0,009	○	○	○		○	○
14	3	11	0,2	0	○	○	○		○	
15	3	11	0,2	0,12	○	○	○		○	○
16	0	0,2	0	0				○		
17	3	6	0	0,01		○	○	○	○	○

Tabla 1 (Continuación)

Nº de muestra	Tamaño de la fase Al	Lisura	Capacidad de conformado	Resistencia a la corrosión	Nota
1	150 µm	4	3	Aceptada	Ejemplo
2	150 µm	4	3	Aceptada	Ejemplo
3	150 µm	4	3	Aceptada	Ejemplo
4	100 µm	4	3	Aceptada	Ejemplo
5	200 µm	4	3	Aceptada	Ejemplo
6	100 µm	4	3	Aceptada	Ejemplo
7	150 µm	4	3	Aceptada	Ejemplo
8	200 µm	4	3	Aceptada	Ejemplo
9	300 µm	4	3	Aceptada	Ejemplo
10	350 µm	4	3	Aceptada	Ejemplo
11	450 µm	4	3	Aceptada	Ejemplo
12	150 µm	4	3	Aceptada	Ejemplo
13	150 µm	4	3	Aceptada	Ejemplo
14	1.200 µm	2	2	Aceptada	Ejemplo Comparativo
15	200 µm	3	2	Aceptada	Ejemplo Comparativo
16	-	4	3	Rechazada	Ejemplo Comparativo
17	150 µm	4	3	Aceptada	Ejemplo

Ejemplo 2

5 En primer lugar, se prepararon chapas de acero laminadas en frío de 0,85 mm de espesor. Cada chapa de acero se galvanizó por inmersión en caliente durante 3 segundos en un baño de chapado a una temperatura de 520°C. Las cantidades de los elementos de adición en el baño eran variadas. La cantidad de adhesión de una capa de chapado sobre un lado de cada chapa de acero se ajustó a 140 g/m<sup>2</sup> mediante limpieza con N<sub>2</sub>, y la chapa de acero chapado se enfrió a una velocidad de 10°C/s o menos. La Tabla 2 muestra las composiciones de chapado de las chapas de  
10 acero chapado así obtenidas. La sección transversal de cada chapa de acero se observó con un SEM, y la Tabla 2 también muestra los resultados de la observación de la estructura metálica de la capa de chapado.

Cada chapa de acero chapado estaba inclinada en un ángulo de 10° con respecto al plano horizontal, y a la superficie del suelo. Posteriormente se observaron los compuestos intermetálicos a base de Ti-Al presentes en una [fase Al], una [fase Zn<sub>2</sub>Mg] y una [fase Zn] con un EPMA. Por otra parte, en cuanto a los compuestos intermetálicos a base de Ti-Al presentes en una [fase Al], se observó con un EPMA la presencia o la ausencia de los compuestos  
15



intermetálicos a base de Ti-Al en una estructura eutectoide de Zn-Al en la que se condensaba una [fase Zn] precipitada. Además, se observó si un compuesto intermetálico a base de Al-Ti contenía Si o no mediante la observación con un EPMA de un compuesto intermetálico a base de Ti-Al.

5 La adhesión de la capa de chapado se evaluó mediante el siguiente procedimiento. Se fijó una cinta de celofán adhesiva en cada chapa de acero galvanizado por inmersión en caliente con posterioridad a una prueba de impacto de Du Pont, y se arrancó la cinta de la chapa de acero. La adhesión se evaluó mediante los siguientes criterios:

○: la capa de chapado no se exfolia;

Δ: la capa de chapado se exfolia en un área de menos del 10 %; y

10 X: la capa de chapado se exfolia en un área de al menos un 10 %. En la prueba de Du Pont, se usó un molde de impacto con una redondez de 1,27 cm (½ pulgada) en la punta, y la prueba se llevó a cabo dejando caer un peso de 1 kg desde una altura de 1 m.

15 La resistencia a la corrosión de cada chapa de acero chapado con posterioridad a su mecanizado se evaluó por el siguiente procedimiento. Una muestra se sometió a 1 T de flexión (se flexiona una muestra a ensayar en un ángulo de 180° mientras se sostenía la muestra). La parte doblada de la muestra se sometió a SST (por sus siglas en inglés) durante 1.000 horas. El estado de la formación del óxido en la parte doblada se juzgó según las siguientes puntuaciones. Se aceptó una chapa de acero con una puntuación de al menos 3.

5: área de formación del óxido de menos del 5 %;

4: área de formación del óxido de desde al menos un 5 % a menos del 10 %;

3: área de formación del óxido de desde al menos un 10 % a menos del 20 %;

20 2: área de formación del óxido de desde al menos un 20 % a menos del 30 %: y

1: área de formación del óxido de al menos un 30 %.

25 La Tabla 2 muestra los resultados de la evaluación. Debido a que las cantidades de la adición del Al y del Si en la Muestra N° 2 estaban fuera del alcance de la presente invención, se rechazó la Muestra N° 2 debido a la adhesión. Las otras muestras mostraron buena adhesión de la capa de chapado y la buena resistencia a la corrosión después de su mecanizado. Las chapas de acero chapado que tenían una capa de chapado que contenía Si mostraron particularmente buena adhesión y resistencia a la corrosión después de su mecanizado.

Tabla 2

N° de Muestra	Composición de la capa de chapado de Zn por inmersión en caliente (% en masa)				Estructura metálica					
	Mg	Al	Si	Ti	Fase Mg <sub>2</sub> Si	Eutético ternario	Fase Al	Fase Zn	Fase MgZn <sub>2</sub>	Compuesto intermetálico a base de Ti-Al
1	3	12	0,2	0,009	○	○	○		○	Ti (Al <sub>0,85</sub> Si <sub>0,15</sub> ) <sub>3</sub>
2	3	12	0	0,009		○	○		○	TiAl <sub>3</sub>
3	3	6	0	0,01		○	○		○	TiAl <sub>3</sub>
4	3	6	0,002	0,01	○	○	○		○	Ti (Al <sub>0,95</sub> Si <sub>0,15</sub> ) <sub>3</sub>

Tabla 2 (Continuación)

N° de Muestra	Sitio donde estaba presente el compuesto intermetálico a base de Ti-Al en la fase de Al	Adhesión	Resistencia a la corrosión después de su mecanizado	Nota
1	En la estructura eutectoide de Zn-AL, donde se condensó la fase de Zn	○	5	Ejemplo
2	En la estructura eutectoide de Zn-AL, donde	X	3	Ejemplo

	se condensó la fase de Zn			Comparativo
3	En la estructura eutectoide de Zn-AL, donde se condensó la fase de Zn	Δ	4	Ejemplo
4	En la estructura eutectoide de Zn-AL, donde se condensó la fase de Zn	○	5	Ejemplo

**Aplicabilidad industrial**

5 Como se ha explicado anteriormente, según la presente invención, se pueden producir productos de acero chapado altamente resistentes a la corrosión que muestran excelente lisura de superficie y capacidad de conformado, sin la formación de protuberancias y recovecos en las superficies, incluso cuando era pequeña la velocidad de solidificación de las capas de chapado.

## REIVINDICACIONES

- 5 1.- Un producto de chapa de acero galvanizado por inmersión en caliente altamente resistente a la corrosión excelente en lisura de superficie y capacidad de conformado, que tiene sobre la superficie del producto de acero una capa de chapado de aleación de zinc de 10 a 350 g/m<sup>2</sup> compuesta del 4 al 10 % en masa de Al, del 1 al 5 % en masa de Mg, hasta el 0,1 % en masa de Ti y el resto Zn e inevitables impurezas,
- con la capa de chapado que tiene una estructura metálica en la que están presentes una [fase Al] y una o más de [fase Zn<sub>2</sub>Mg] y [fase Zn] en una mezcla en la matriz de una [estructura eutéctica ternaria de Al/Zn/Zn<sub>2</sub>Mg], y con la capa de chapado que contiene un 10 % en masa o más de un compuesto intermetálico a base de Ti-Al de 10 μm o menos compuesto de TiAl<sub>3</sub> en la [fase Al] y uno o más de [fase Zn<sub>2</sub>Mg] y [fase Zn],
- 10 en donde el compuesto intermetálico a base de Ti-Al contenido en la [fase Al] en la capa de chapado está presente en una estructura de reacción eutectoide de Zn-Al, en la que se condensan las fases de Zn, y el tamaño de una dentrita en la [fase Al] en la capa de chapado es de hasta 500 μm.
- 15 2.- Un producto de chapa de acero galvanizado por inmersión en caliente altamente resistente a la corrosión excelente en lisura de superficie y capacidad de conformado, que tiene sobre la superficie del producto de acero una capa de chapado de aleación de zinc de 10 a 350 g/m<sup>2</sup> compuesta del 4 al 22 % en masa de Al, del 1 al 5 % en masa de Mg, hasta el 0,1 % en masa de Ti, hasta el 0,5 % en masa de Si y el resto Zn e inevitables impurezas,
- 20 con la capa de chapado del producto de acero chapado que tiene una estructura metálica en la que está presentes una [fase Al] y una o más de una [fase Mg<sub>2</sub>Si], una [fase Zn<sub>2</sub>Mg] y una [fase Zn] en una mezcla en la matriz de una [estructura eutéctica ternaria de Al/Zn/Zn<sub>2</sub>Mg], y con la capa de chapado que contiene un 10 % en masa o más de un compuesto intermetálico a base de Ti-Al de 10 μm o menos que consiste en Ti(Al<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>)<sub>3</sub> (en donde X=0 a 0,5) en la [fase Al] y una o más de [fase Zn<sub>2</sub>Mg] y [fase Zn],
- en donde el compuesto intermetálico a base de Ti-Al contenido en la [fase Al] en la capa de chapado está presente en una estructura de reacción eutectoide de Zn-Al, en la que se condensan las fases de Zn, y el tamaño de una dentrita en la [fase Al] en la capa de chapado es de hasta 500 μm.
- 25 3.- Un producto de chapa de acero galvanizado por inmersión en caliente altamente resistente a la corrosión de la reivindicación 2,
- con la capa de chapado del producto de acero chapado que tiene una estructura metálica en la que están presentes una [fase Al], una [fase Mg<sub>2</sub>Si], y una [fase Zn<sub>2</sub>Mg] y una [fase Zn] en una mezcla en la matriz de una [estructura eutéctica ternaria de Al/Zn/Zn<sub>2</sub>Mg], y con la capa de chapado que contiene un 10 % en masa o más de un compuesto intermetálico a base de Ti-Al de 10 μm o menos que consiste en Ti(Al<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>)<sub>3</sub> (en donde X=0 a 0,5) en la [fase Al] y en la [fase Zn<sub>2</sub>Mg].
- 30 4.- Un producto de chapa de acero galvanizado por inmersión en caliente altamente resistente a la corrosión de la reivindicación 2,
- con la capa de chapado del producto de acero chapado que tiene una estructura metálica en la que están presentes una [fase Al], una [fase Mg<sub>2</sub>Si], y una [fase Zn] en una mezcla en la matriz de una [estructura eutéctica ternaria de Al/Zn/Zn<sub>2</sub>Mg], y con la capa de chapado que contiene un 10 % en masa o más de un compuesto intermetálico a base de Ti-Al de 10 μm o menos que consiste en Ti(Al<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>)<sub>3</sub> (en donde X=0 a 0,5) en la [fase Al] y en la [fase Zn].
- 35 5.- Un proceso para producir el producto de chapa de acero galvanizado por inmersión en caliente altamente resistente a la corrosión excelente en lisura de superficie y capacidad de conformado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, comprendiendo el proceso la etapa de añadir un compuestos intermetálico a base de Ti-Zn a un baño de chapado por separado o en una mezcla de compuesto intermetálico y Zn o una aleación de Zn-Al o de Zn-Al-Mg.
- 40

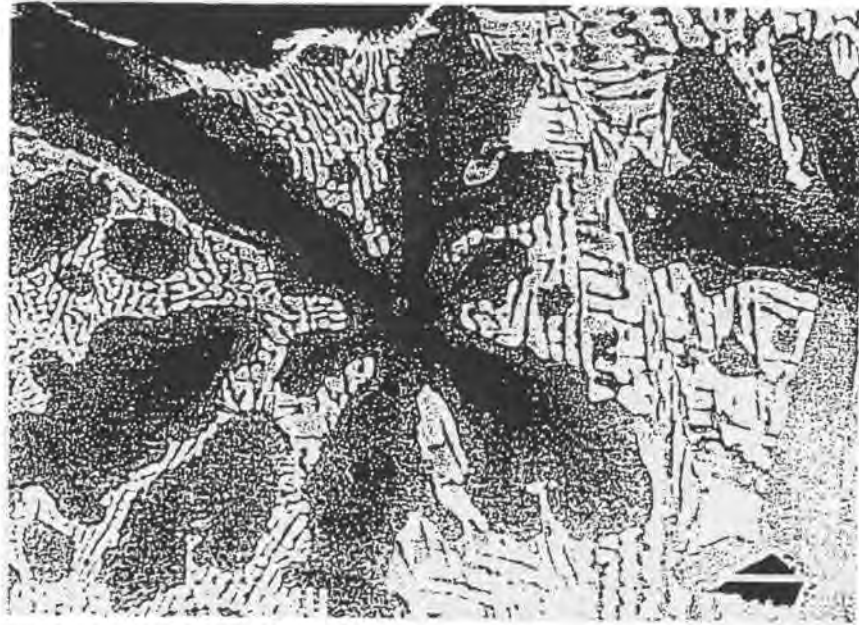


Figura 1 (a)

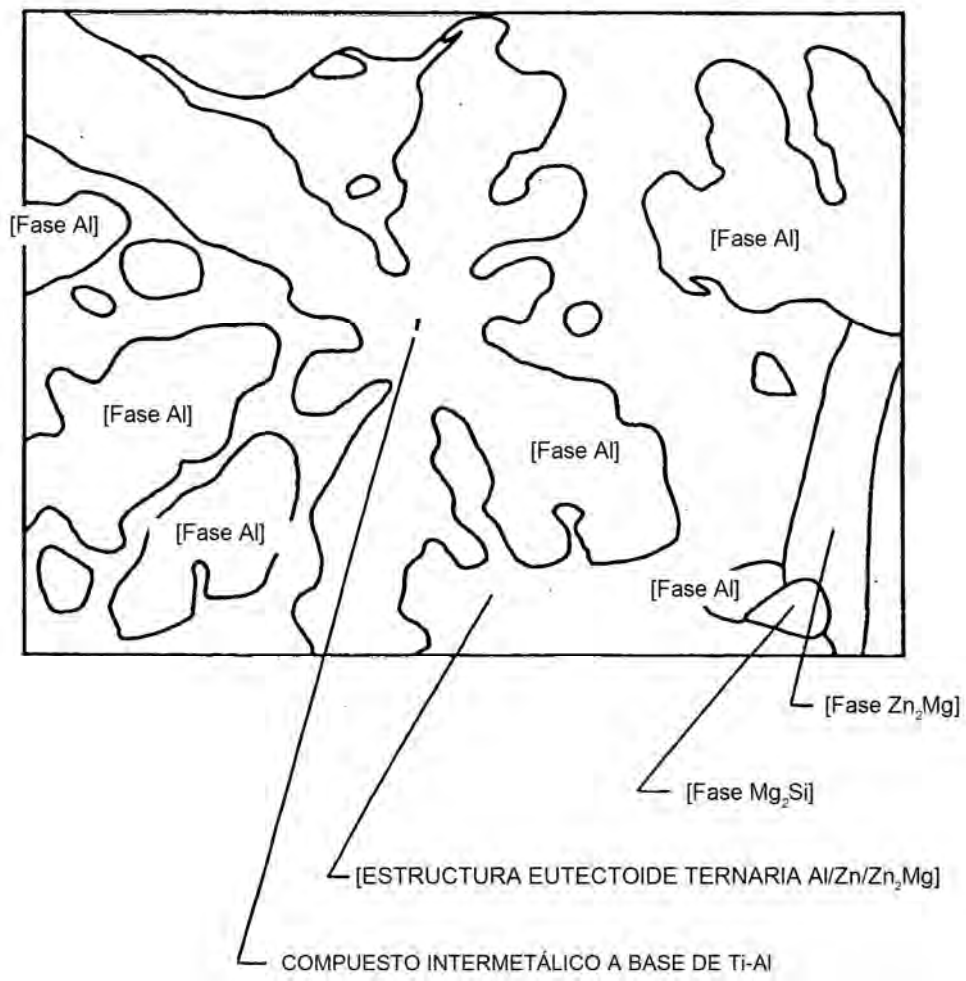


Figura 1 (b)

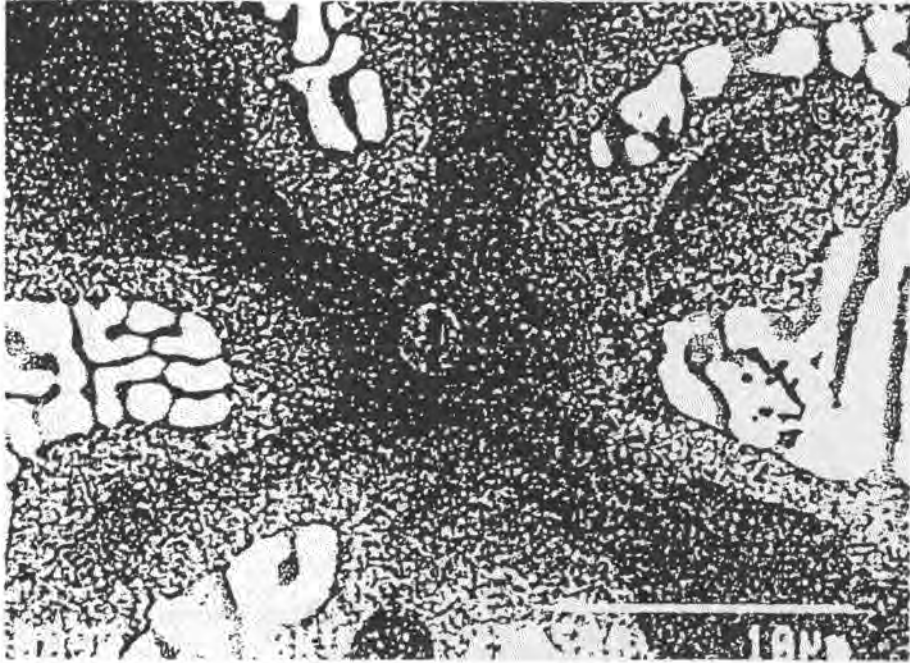


Figura 2 (a)

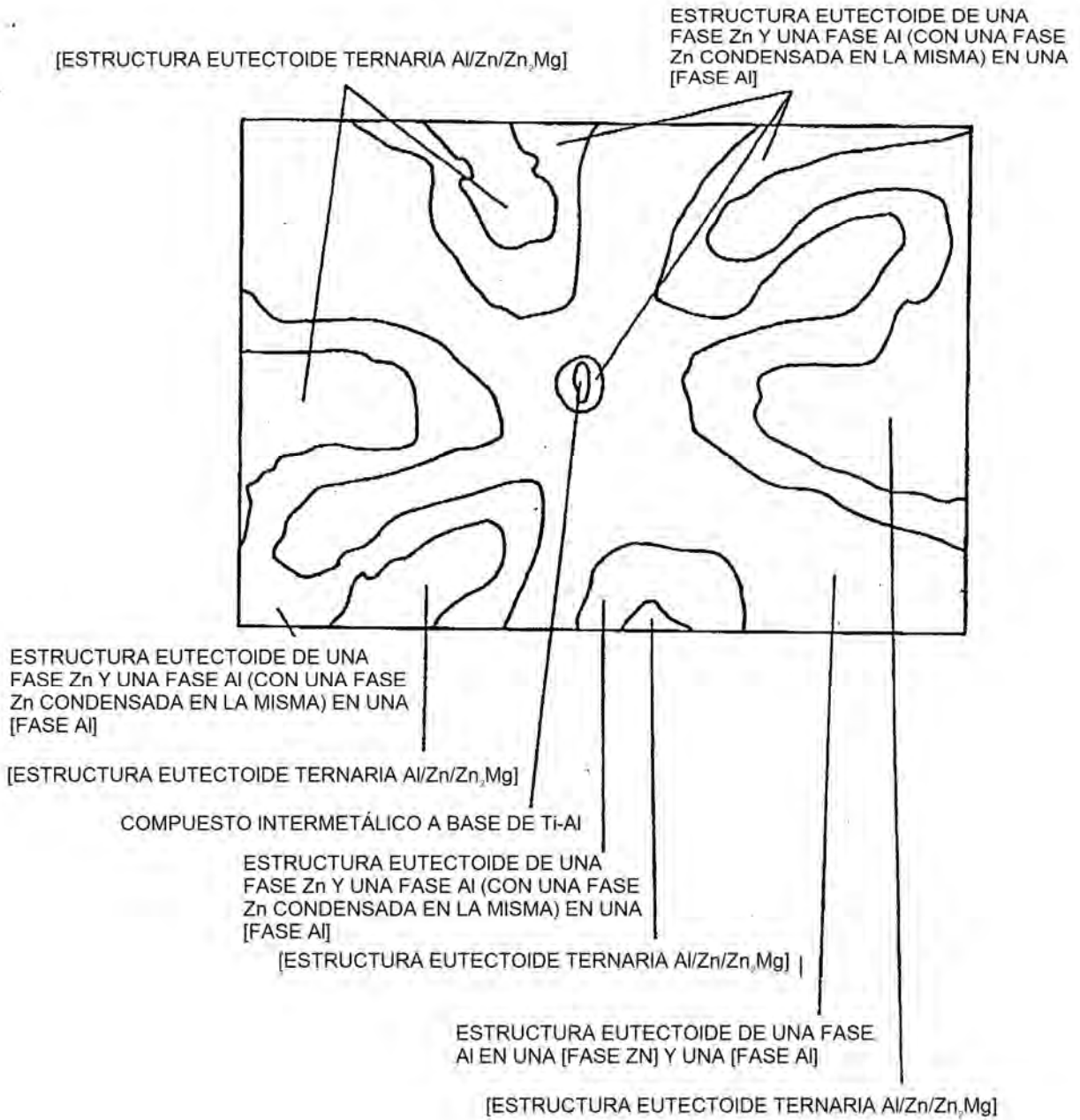


Figura 2 (b)