

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 601 392**

51 Int. Cl.:

C23C 2/06 (2006.01)

C23C 2/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.03.2007 PCT/JP2007/055778**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.09.2007 WO07108496**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.03.2007 E 07739221 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.09.2016 EP 1997927**

54 Título: **Material de acero galvanizado por inmersión en caliente de alta resistencia a la corrosión**

30 Prioridad:

20.03.2006 JP 2006076547

03.04.2006 JP 2006102108

02.02.2007 JP 2007024427

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

15.02.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

NOSE, KOICHI;
TOKUDA, KOHEI;
SATO, YUICHI y
NAKAZAWA, MAKOTO

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 601 392 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

Material de acero galvanizado por inmersión en caliente de alta resistencia a la corrosión

La presente memoria se refiere a un material de acero tratado en superficie para obtener una alta resistencia a la corrosión, más particularmente se refiere a un material de acero galvanizado por inmersión en caliente de alta resistencia a la corrosión.

El acero galvanizado se usa en una amplia diversidad de campos tales como los automóviles, aparatos electrodomésticos, materiales de construcción y similares, pero desde el objeto de garantizar un efecto de prevención de la oxidación a largo plazo, en general es eficaz la electrodeposición de un alto peso de deposición. Esto se debe a que la propia galvanización ralentiza la velocidad de corrosión en un material de acero, además, el cinc, cuyo potencial de corrosión es bajo, tiene una protección de sacrificio en lo que se refiere al material de acero en zonas en las que está expuesto el hierro metálico, y el efecto anticorrosión debido a esto se obtiene por el consumo de cinc, de modo que, a mayor cantidad de cinc por área unitaria, mayor es el efecto que puede mantenerse. Recientemente, se ha aprendido que los productos de corrosión de cinc en sí mismos también tienen el efecto de suprimir la corrosión de la capa electrodepositada y el hierro metálico, pero este efecto también está relacionado con la cantidad absoluta de cinc, de modo que, de nuevo, se desea una mayor cantidad de cinc. Por otro lado, si la cantidad de deposición de cinc aumenta, la trabajabilidad, facilidad para soldar y otras características requeridas del material de acero tienden a degradarse. Si fuera posible, se desea el uso de una menor cantidad de deposición para obtener una elevada resistencia a la corrosión.

Para impartir una resistencia a la corrosión suficiente mediante una menor cantidad de deposición de la electrodeposición se han realizado muchos intentos para elevar la resistencia a la corrosión de la galvanización añadiendo elementos de aleación. En la actualidad, se están usando ampliamente electrodeposiciones de aleación de Zn-Ni, electrodeposiciones de aleación de Zn-Fe y similares principalmente para chapas de acero para automóviles, mientras que se están usando ampliamente electrodeposiciones de aleación de Zn-Al principalmente para materiales de construcción. En particular, en electrodeposiciones de aleación de Zn-Al, se han desarrollado capas electrodepositadas con Mg o Si para mejorar adicionalmente la resistencia a la corrosión.

Sin embargo, si se usa la adición de componentes de aleación para mejorar la resistencia a la corrosión de la capa electrodepositada, dependiendo de la combinación del tipo de los componentes de aleación y entorno de corrosión, la capa electrodepositada a veces acaba pasivada. Como se ha descrito antes, en la resistencia a la corrosión en un material de acero galvanizado, son importantes tanto la pequeña velocidad de corrosión de la propia capa electrodepositada como la función de protección de sacrificio de la disolución de sacrificio de la capa electrodepositada que protege el metal de hierro cuando el metal de hierro es expuesto. Si se pasiva la capa electrodepositada, aunque la velocidad de corrosión de la propia capa electrodepositada se vuelva extremadamente pequeña, la función de la protección de sacrificio termina perdiéndose o incluso contrariamente el fenómeno se deriva de la corrosión del metal de hierro que termina promovándose si el metal de hierro está expuesto.

No se ha descrito mucho en los documentos de patente hasta ahora acerca del procedimiento de obtención ambas funciones contradictorias de mayor resistencia a la corrosión de la propia capa electrodepositada y de garantizar la protección de sacrificio cuando el hierro metálico está expuesto.

Por ejemplo, la publicación de patente japonesa (A) N.º 6-248424 describe la idea que se refiere a la electrodeposición de aleación de Zn-Mg de impartir un gradiente a la distribución de concentración de los componentes de la aleación en la capa electrodepositada en la dirección del grosor para garantizar una elevada resistencia a la corrosión en la capa de superficie y protección de sacrificio cerca del hierro metálico. Esta idea sería excelente si se pudiera conseguir mediante un procedimiento asequible, pero para impartir un gradiente a los componentes en la dirección del grosor de la capa electrodepositada, debe emplearse, electrodeposición por deposición de vapor u otros procedimientos de baja productividad relativamente costosos. El uso de electrodeposición por inmersión en caliente de mayor productividad para impartir un gradiente a los componentes en la dirección del grosor de la electrodeposición de aleación es muy difícil. La electrodeposición con componentes con gradiente empleando hierro metálico tal como el recocido por galvanoplastia con inmersión en caliente es posible, pero lo que puede controlarse mediante la aleación con hierro metálico es básicamente la proporción del elemento Fe y el resto de componentes de la electrodeposición, de modo que la resistencia a la corrosión obtenible sigue en el intervalo de componentes de la electrodeposición que en su mayoría contienen Fe, y no puede esperarse una resistencia a la corrosión suficientemente elevada.

Además, la publicación de patente japonesa (A) N.º 6-346254 describe un procedimiento de uso de una estructura de electrodeposición multicapa que comprende un metal base electrodepositado con Zn mediante deposición de vapor y además electrodepositado por Cr mediante electrodeposición de vapor de modo que se reduce la velocidad de corrosión del Zn y se mantiene la protección de sacrificio durante un período prolongado. Este también es un procedimiento de electrodeposición por deposición de vapor.

La publicación de patente japonesa (A) N.º 2001-234361 describe, aunque sin galvanización, un procedimiento de electrodeposición multicapa con Ni-Au que suprime la corrosión de la capa subyacente de Ni mediante la resistencia

5 a la corrosión del Au proporcionando la capa subyacente de Ni con una valiosa capa de Ni en la parte inferior y una capa base de Ni en la parte superior y usando la función de protección de sacrificio de la capa base de Ni superior para mejorar la resistencia a la corrosión global. Aplicando esta idea la galvanización por inmersión en caliente requeriría de nuevo una estructura multicapa, de modo que no puede evitarse un gran incremento en el coste de producción.

10 Las tecnologías descritas en dicha publicación de patente japonesa (A) N.º 6-346254 y en la publicación de patente japonesa (A) N.º 2001-234361 son ambas ideas de separación de las funciones de resistencia a la corrosión y de la protección de sacrificio por electrodeposiciones multicapa que tienen estructuras estratificadas. Puede decirse que la tecnología descrita en la publicación de patente japonesa (A) N.º 6-248424 es una idea similar en el punto de separación de funciones entre la parte de capa superior y la parte de capa inferior. Es decir, hasta ahora, la única idea ha sido la separación de las dos funciones contradictorias entre varias capas.

15 Además, uno de los problemas que se presenta cuando se mejora la resistencia a la corrosión de la capa electrodepositada mediante la adición de componentes de aleación es el defecto de que la electrodeposición es por lo general mala en la trabajabilidad. En particular, al aumentar el número de tipos de elementos añadidos, tal como un tercer elemento o cuarto elemento, más fácil es la formación de compuestos intermetálicos de baja ductilidad o solutos sobresaturados, etc., la trabajabilidad tiende a hacerse peor.

20 Además, los elementos componentes añadidos para mejorar la resistencia a la corrosión también forman compuestos intermetálicos de diferentes composiciones o provocan la precipitación de compuestos intermetálicos de diferentes composiciones a partir de la matriz en la matriz de los solutos. En dicho estado, una pareja de compuestos intermetálicos con la composición diferente o una pareja de la matriz y un compuesto intermetálico forman células de acoplamiento electroquímico de corrosión por lo que, en cambio, a veces también acaba promoviéndose la corrosión.

25 Para tratar de resolver los efectos negativos causados por la formación de estos compuestos intermetálicos, etc., si fuera posible preparar la estructura metálica de la electrodeposición de aleación amorfa, no se formarían compuestos intermetálicos, de modo que podrían eliminarse los efectos negativos y sería posible realizar una chapa de acero electrodepositado con aleación con alta resistencia a la corrosión y excelente trabajabilidad.

Sin embargo, normalmente, para producir metal amorfo, existe un gran problema de que la velocidad de enfriamiento requerida para la formación de una estructura amorfa es extremadamente grande.

30 Por ejemplo, la publicación de patente japonesa (A) N.º 2005-126795 describe un procedimiento de formación de una cobertura amorfa que comprende pulverizar a la llama un polvo metálico que tiene Mg y Zn como componentes químicos sobre un material base para dar una velocidad de enfriamiento de 100000 °C/s o más.

De este modo, en una aleación amorfa normal, cuando se solidifica desde un estado fundido, es necesaria una gran velocidad de enfriamiento.

35 En la electrodeposición por inmersión en caliente convencional la velocidad de enfriamiento en el intervalo de temperaturas cuando solidifica desde el estado fundido de la electrodeposición se dice que es de 100 °C/s o menos, la formación de una estructura amorfa en el estado de electrodeposición no es posible. Con el procedimiento de producción de pulverización a la llama, es difícil producir a gran escala de forma asequible un material uniforme.

40 La publicación de patente japonesa (A) N.º 2005-60805 describe un miembro de aleación del tipo película que contiene una fase amorfa formada preparando partículas de aleación amorfas, compuestas de un sistema de aleación de una aleación basada en Fe, Co y Ni, pero que puede incluir Zn hasta un 20 % atómico como elemento añadido selectivamente y que tiene una fase amorfa en términos de porcentaje en volumen de 50 % o más, entrando en contacto con un sustrato a una alta velocidad. Este procedimiento también es un procedimiento para producir partículas de aleación amorfa y formar una película sobre un sustrato que tiene ineficiencias similares a la pulverización a la llama y no puede decirse que sea un procedimiento adecuado para una producción a gran escala asequible.

45 Respecto a la cuestión de la velocidad de enfriamiento, en los últimos años se han descubierto y se están investigando activamente composiciones de aleación capaces de hacerse amorfas incluso con una pequeña velocidad de enfriamiento. Tales aleaciones que pueden hacerse amorfas incluso si solidifican a una pequeña velocidad de enfriamiento pueden hacerse amorfas incluso con una aleación de un tamaño relativamente grande puesto que la velocidad de enfriamiento es pequeña, por lo que se denomina "amorfa masiva". Si la velocidad de enfriamiento requerida para la formación de una estructura amorfa se hace suficientemente pequeña y podría formarse una aleación amorfa mediante una velocidad de enfriamiento susceptible de llevarse a cabo por un procedimiento de electrodeposición con inmersión en caliente convencional o menor, existiría la posibilidad de la electrodeposición amorfa mediante electrodeposición por inmersión en caliente.

55 No obstante, hasta ahora, los únicos ejemplos reportados de sistemas de aleación que forman estructuras amorfas masivas han estado basados en Zr, Mg, Fe, Pd, Co, Ca y otros elementos limitados. No ha habido ejemplos de aleaciones basadas en Zn.

5 Ha habido algunos ejemplos de Zn como elemento añadido de forma selectiva a una estructura amorfa masiva basada en otros elementos. Por ejemplo, como se ha descrito en la publicación de patente japonesa (A) N.º 2006-2252, una aleación amorfa masiva basada en Mg que contiene Zn como elemento selectivo en una cantidad de hasta 30 % atómico y, como en la publicación de patente japonesa (A) N.º 2004-149914, una aleación amorfa masiva basada en Zr/Hf que contiene Zn como elemento selectivo en una cantidad de 5 a 15 % atómico.

10 Sin embargo, no hay ejemplos de aleaciones amorfas masivas que contengan Zn, requerido para la resistencia a la corrosión de una chapa de acero electrodepositada por inmersión en caliente, como su componente principal. Además, no hay ejemplos de una combinación de elementos que considere el funcionamiento y productividad de la chapa de acero electrodepositada por inmersión en caliente. Por consiguiente, no se han descrito ejemplos o ejemplos de patentes de chapa de acero electrodepositada por inmersión en caliente basada en Zn amorfa.

El documento JP 58-133360 A describe una chapa de acero galvanizada que tiene una capa electrodepositada que contiene 70-80 % de Zn y 20-30 % de Al, y una estructura amorfa o cristalina fina que tiene una capa de óxido compuesto de ZnO y Al₂O₃ basada en una espinela de ZnO·Al₂O₃ formada sobre la superficie de la chapa de acero.

15 La presente invención tiene como objeto la provisión de un material de acero galvanizado por inmersión en caliente de alta resistencia a la corrosión que consigue tanto una mayor resistencia a la corrosión de la propia capa electrodepositada como la función de protección de sacrificio del hierro metálico mediante la capa electrodepositada o trabajabilidad exenta de degradación causada por la formación de compuestos intermetálicos por elementos añadidos.

20 Los autores de la presente invención investigaron la mayor resistencia a la corrosión de un material de acero galvanizado por inmersión en caliente y en el proceso estudiaron procedimientos para conseguir tanto una mayor resistencia a la corrosión de la propia capa electrodepositada por elementos añadidos a la capa electrodepositada como la función de protección de sacrificio que protege el hierro metálico por electrodeposición y descubrieron que en un determinado sistema específico de componentes, cuando la velocidad de enfriamiento en el momento de la solidificación de la electrodeposición es algo elevada, puede conseguirse una electrodeposición que tiende a conseguir ambos requerimientos.

25 Además, llevaron a cabo experimentos cambiando los componentes químicos y la velocidad de solidificación e investigaron las propiedades físicas de electrodeposiciones correlacionadas con la solución del problema y como resultado descubrieron que es posible conseguir una mayor resistencia a la corrosión de la propia capa electrodepositada y una función de protección de sacrificio que protegen el hierro metálico en una electrodeposición que mantiene las partes de fase de no equilibrio en la electrodeposición.

30 Además, los autores de la presente invención llevaron a cabo diversos estudios sobre el procedimiento para suprimir la degradación de la trabajabilidad y resistencia a la corrosión debida a compuestos intermetálicos a través de los elementos añadidos a la capa electrodepositada de un material de acero galvanizado por inmersión en caliente y descubrieron una solución preparando la capa electrodepositada amorfa. Además, estudiaron sistemas de componentes químicos que mejoran la agilidad para formar una estructura amorfa que contiene fundamentalmente Zn y que no contiene elementos que tienen un efecto negativo sobre la resistencia a la corrosión y trabajabilidad añadiendo únicamente elementos efectivos para la resistencia a la corrosión o elementos que no tienen un efecto negativo y finalmente descubrieron que es posible conseguir un material de acero galvanizado por inmersión en caliente de alta resistencia a la corrosión que puede producirse por el procedimiento convencional de electrodeposición por inmersión en caliente o simplemente realizando algunas mejoras en el procedimiento convencional de electrodeposición por inmersión en caliente. El objeto anterior puede conseguirse por las características definidas en las reivindicaciones.

La invención se describe con detalla en combinación con los dibujos, en los que:

45 la FIG. 1 es una vista que muestra el área para calcular el pico de DSC y la capacidad calorífica debida a la fase de no equilibrio, y

la FIG. 2 es una vista que ilustra el intervalo de composición de la reivindicación 5 para el caso de un sistema de tres vías de Zn-Mg-Al.

A continuación, la presente memoria se explicará con detalle.

50 Los autores de la presente invención descubrieron, del modo anterior, que tanto la mayor resistencia a la corrosión de la propia capa electrodepositada como la función de protección de sacrificio que protege el hierro metálico en la electrodeposición mantienen una fase de no equilibrio en la electrodeposición. En particular, se aprendió que al aumentar el grado de no equilibrio o al aumentar la proporción de la fase de no equilibrio, más mejora la función de protección de sacrificio que protege el hierro metálico manteniendo al mismo tiempo la resistencia a la corrosión de la propia capa electrodepositada por los componentes de aleación. Además, se aprendió que la contribución de la fase de no equilibrio a la función de protección de sacrificio puede analizarse por la capacidad calorífica total del pico exotérmico debido a la fase de no equilibrio de la aleación de electrodeposición que está presente en la calorimetría de barrido diferencial (DSC) en el momento de elevar la temperatura de la electrodeposición.

La presencia de una fase de no equilibrio se detecta midiendo la reacción exotérmica elevando la medición de la temperatura de DSC hasta el punto de fusión o por debajo. La fase de no equilibrio es una fase metaestable, por lo que se convierte a un estado de mayor energía que la fase de equilibrio más estable. En el momento de la transición a la fase de equilibrio, la diferencia de energía de la fase de equilibrio y la fase de no equilibrio se libera como calor generado. Por otro lado, la transformación de fase entre las fases de equilibrio desde una fase de equilibrio a baja temperatura a una fase de equilibrio a alta temperatura, fusión, u otro fenómeno son detectados como reacciones endotérmicas en DSC. No obstante, una reacción de oxidación, similar a la transformación desde la fase de no equilibrio a la fase de equilibrio, se convierte en una reacción que libera calor, de modo que es necesario elevar la temperatura en una atmósfera de gas inerte para evitar una reacción de oxidación durante la medición. Adicionalmente, si la medición del valor por análisis termogravimétrico (TG) con DSC simultáneamente o en paralelo y no hay cambio de masa a la temperatura en la que se produce la reacción exotérmica de la DSC, puede identificarse como generación de calor debido a la fase de no equilibrio, si se observa un aumento en la masa, puede identificarse como generación de calor debido a una reacción de oxidación. Si hay una disminución en la masa, aunque existe la posibilidad de descomposición oxidativa, con la aleación del ámbito de la presente invención, no se produce reacción de descomposición oxidativa.

A la misma cantidad de fase de no equilibrio, al aumentar el grado de no equilibrio, mayor es la capacidad calorífica. Si la fase de no equilibrio es igual, al aumentar el % en volumen de la fase de no equilibrio en el total, mayor es la capacidad calorífica, de modo que los dos se expresan juntos por la capacidad calorífica de DSC en el momento de un aumento de temperatura.

La reacción exotérmica se mide por medición de DSC como pico exotérmico. Si se integra el área del pico, puede calcularse cuantitativamente la capacidad calorífica.

Si se explica el procedimiento de cálculo con más detalle, la cantidad de calor por unidad de masa y unidad de tiempo medidos por DSC se designa como $W_0(t)$ (unidad: W/g). t es el tiempo (unidad: segundos). Incluso con un gráfico de la temperatura T (unidad: °C) y $W_0(T)$, es posible la conversión por $t=T/V$ por la velocidad de aumento de temperatura V durante la medición (unidad: °C/s). Si se estima la cantidad de calor $WBG(t)$ (unidad: W/g) que forma el fondo desde la parte recta antes y después del pico exotérmico y se integra $W_0(t) - WBG(t)$ en la región que incluye el pico exotérmico, la capacidad calorífica ΔH (unidad: J/g) puede calcularse a partir del pico exotérmico. El cálculo anterior se expresa por una fórmula numérica (Fórmula 9):

$$\Delta H = \int_t (W_0(t) - WBG(t))dt \quad (\text{Fórmula 9})$$

Sin embargo, el pico de DSC en el procedimiento de detección de la fase de no equilibrio según la presente invención, como un pico único, es un pico con un semivalor en unidades de temperatura de 30 °C o menos y un semivalor en unidades de tiempo de medición de 60 segundos o menor o menor en la medición de DSC de 0,5 °C/s de 60 segundos o inferior. Dependiendo del equipo de medición o el estado de la muestra, a veces el valor de los cambios de DSC por simple ondulación por el nivel de fondo. Si se usa este como pico y se integra el mismo durante un período de tiempo prolongado o un intervalo de temperatura ancho, a veces el resultado se convierte en una gran capacidad calorífica debido a la fase de no equilibrio de la esencia de la presente invención, por lo que está excluido.

Adicionalmente, cuando hay un número de picos exotérmicos con semivalores de 30 °C o inferiores, el total de sus valores integrados se usa como capacidad calorífica. Cuando se forma una capa amorfa, etc., en el procedimiento de cristalización, a veces los picos que corresponden a la relajación estructural de la fase amorfa, nucleación cristalina, crecimiento del grano del cristal y similares, están separados. Cuando se visualiza el pico del material compuesto, se integra el pico global del material compuesto. En un pico de material compuesto, el semivalor global a veces supera los 30 °C en unidades de temperatura, pero con un pico de material compuesto que aumenta su anchura mediante la combinación de picos con semivalores originalmente pequeños, los centros de los diferentes picos están separados entre sí en cierto grado, de modo que se produce una pluralidad de puntos de inflexión en el pico de material compuesto y aparece una pluralidad de picos extremos de una forma similar a un bache. Hablando de forma cuantitativa, en una curva que representa la cantidad de cambio del valor DSC por 60 segundos con respecto al tiempo o temperatura, es decir, en una curva del valor DSC diferenciado por tiempo (DDSC), los cambios en el DDSC de dos veces o más el valor de ruido del DDSC se reconocen en el pico de material compuesto. Por el contrario, con cambios en el nivel de fondo que tienen una ondulación suave, solo se observan ondulaciones de la curva escondidas en el nivel de ruido.

Adicionalmente, cuando se detecta un pico endotérmico una vez debido a la fusión o una transformación de fase normal entre fases de equilibrio, el pico exotérmico detectado en el intervalo de temperatura por encima de este es una señal que se refiere al fenómeno claramente no relacionado con la fase de no equilibrio de acuerdo con la presente invención, de modo que no se usa para el cálculo de acuerdo con la presente invención.

La FIG. 1 muestra esquemáticamente una gráfica de los datos de DSC y la parte para el cálculo de la capacidad calorífica. En la FIG. 1, 1 muestra el pico exotérmico debido a la fase de no equilibrio, 2 muestra el área para encontrar la capacidad calorífica desde el pico exotérmico debido a la fase de no equilibrio, y 3 muestra el pico

endotérmico del punto de fusión.

Este cálculo puede realizarse automáticamente por el aparato de medición de DSC disponible recientemente de forma comercial provisto de ordenador, por ejemplo, por la serie EXSTAR 6000 Series fabricada por SII NanoTechnology Inc. etc., simplemente diseñando los límites alrededor de la región de datos que incluyen el pico deseado a calcular.

Específicamente, en una electrodeposición que contiene una fase de no equilibrio con una capacidad calorífica igual o superior a 1 J/g por un DSC con una velocidad de aumento de temperatura de 0,5 °C/s, los autores de la invención descubrieron que se obtiene una función de prevención de la corrosión de sacrificio suficiente, obteniendo al mismo tiempo la mayor resistencia a la corrosión de la propia capa electrodepositada, es decir, pueden conseguirse los dos de forma simultánea. La resistencia a la corrosión de la propia capa electrodepositada casi no se ve afectada por la capacidad calorífica (capacidad calorífica por DSC) debido a la fase de no equilibrio, pero la propiedad de protección de sacrificio se hace mayor debido a la capacidad calorífica por DSC, de modo que es preferible una electrodeposición que tenga una capacidad calorífica por DSC igual o superior a 2 J/g.

Incluso en chapas de acero electrodepositado disponibles de forma comercial, con una electrodeposición de aleación que incluye dos o más tipos de componentes, hay una electrodeposición que incluye una pequeña cantidad de fase de no equilibrio. Por ejemplo, una chapa de acero electrodepositada con 55 % en masa de Al-Zn-1,5 % en masa de Si contiene solutos sobresaturados cuando se produce, de modo que puede decirse que es un tipo de electrodeposición con fase de no equilibrio, pero el grado de no equilibrio es, en términos de capacidad calorífica por DSC, de un nivel de 0,1 J/g o menor. Además, en la gama de chapas de acero electrodepositadas por inmersión en caliente disponibles de forma comercial que los autores de la invención podrían obtener, incluso con electrodeposición que incluye alguna fase de no equilibrio, este fue más o menos de 0,1 J/g como máximo en términos de capacidad calorífica por DSC. No se produjo electrodeposición por inmersión en caliente con un valor próximo a 1 J/g.

Si no se tiene idea del no equilibrio, la razón de aumentar la velocidad de enfriamiento es elevar la velocidad de producción, refinar los grados de la capa electrodepositada, tratamiento térmico para mejorar las propiedades del sustrato de chapa de acero, etc., La velocidad de enfriamiento requerida para esto es como máximo aumentar hasta más o menos 10² °C/s. Con el intervalo de componentes de la electrodeposición por inmersión en caliente convencional, probablemente podría no ser posible producir una electrodeposición con un no equilibrio suficientemente alto.

En electrodeposición que incluye una fase de no equilibrio, la razón por la cual puede obtenerse una función de protección de sacrificio todavía no se ha dilucidado, pero esta es térmicamente inestable en la fase de no equilibrio comparada con la fase de equilibrio. Del mismo modo, también en el comportamiento en disolución electroquímica, la disolución es más fácil que en la fase de equilibrio. Debido a esto, incluso con componentes de aleación que presentan una resistencia a la corrosión pasiva alta, en la fase de no equilibrio se produce parcialmente una ligera disolución. Existe la posibilidad de que pueda mantenerse una posible corrosión suficientemente baja para la protección de sacrificio sin provocar que la velocidad global de corrosión aumente mucho en absoluto. Sin embargo, para dilucidar el mecanismo de expresión exacto se requiere futura investigación detallada.

Obsérvese que para la medición de DSC de la aleación de electrodeposición depositada en un material de acero electrodepositado, la capa electrodepositada se rasca mecánicamente para obtener una muestra. En este momento, las virutas del material de acero del hierro metálico incluidas inevitablemente se pueden retirar mediante un imán. Además, si se considera que el trabajo genera calor en la muestra, dicho calor puede provocar un cambio en la fase de no equilibrio a la fase de equilibrio, por lo que hay que tener precaución. Específicamente, cuando se desbasta continuamente por una punta de fresado, etc., se prefiere obtener la muestra mientras se enfría con queroseno u otro disolvente no acuoso que no reaccione químicamente con el metal de la electrodeposición. Si la cantidad de calor es del grado de cuando se rasca mediante trabajo manual usando una cuchilla, cinceles, o similar, no se produce influencia en el estado de la aleación y no se requiere enfriamiento.

Incluso con una capa electrodepositada que incluye una gran cantidad de fase de no equilibrio, si la concentración de Zn es menor de 35 % en masa, el efecto de supresión de corrosión de la capa electrodepositada o hierro metálico por los productos de corrosión de cinc se vuelve considerablemente baja, de modo que, desde el punto de vista de la resistencia a la corrosión general, se requiere que la concentración de Zn sea igual o superior a 35 % en masa. Adicionalmente, si la concentración de Zn es menor de 40 % en masa, se hace difícil para el Zn solo garantizar la función de protección de sacrificio, de modo que la concentración de Zn es más preferiblemente 40 % en masa o mayor.

Adicionalmente, como elementos de aleación añadidos para obtener la capa electrodepositada de una alta resistencia a la corrosión, son necesarios Mg y Al. Tanto Mg como Al mejoran la resistencia a la corrosión de la propia capa electrodepositada de aleación basada en Zn y estabilizan el producto de corrosión basado en Zn que tiene una alta capacidad para proteger la chapa de acero subyacente incluso después de corrosión de la capa electrodepositada, es decir, el cloruro de cinc básico, para contribuir a una mejora adicional de la resistencia a la corrosión. La adición de Mg tiene también efecto sobre la formación de la fase de no equilibrio.

5 Cuando Mg es menor de 1 % en masa, el efecto sobre la formación de la fase de no equilibrio es insuficiente. Si es superior al 60 % en masa, se vuelve demasiado activa y la resistencia a la corrosión de la propia capa electrodepositada contrariamente se deteriora. Incluso cuando es un 60 % en masa o menor, si la cantidad de Mg es mayor de un 45 % en masa, no hay efecto de mejora de la resistencia a la corrosión acorde con el aumento de la cantidad añadida. Las escorias debidas a Mg tienden a aumentar. Desde el punto de vista del mantenimiento del baño de electrodeposición y similares, es más preferible un 45 % en masa o menor.

10 El Al se añade desde el punto de vista de garantizar la adhesión de la capa electrodepositada. Si es menor de un 0,07 % en masa, el efecto es pequeño, por lo que es más preferible añadir 0,07 % en masa o más. La resistencia a la corrosión de la propia capa electrodepositada se mejora cuando el Al es mayor, pero si supera el 59 % en masa, el equilibrio con Zn y Mg se debilita, por lo que esto no es preferible. Más preferiblemente, un 45 % en masa o menor permite garantizar la función de la protección de sacrificio incluso con una pequeña fase de equilibrio, por lo que esto es preferible.

15 Con el fin de producir una electrodeposición suficiente que contiene una fase de no equilibrio, la velocidad de enfriamiento requerida difiere dependiendo de los componentes de aleación. Por el contrario, si fuera posible suministrar una velocidad de enfriamiento extremadamente grande, sería posible producir una capa electrodepositada de aleación de material de acero de la presente invención sin seleccionar para nada los componentes de aleación.

20 Desde el punto de vista del procedimiento de producción por electrodeposición por inmersión en caliente, se prefiere una composición de electrodeposición que forme una fase de no equilibrio mediante un enfriamiento lo más lento posible. Incluso si consideramos el enfriamiento por inmersión en agua o instalar una instalación de enfriamiento por gas usando gas sobreenfriado, es preferible que la fase de no equilibrio pueda generarse por una velocidad de enfriamiento menor de 10^4 °C/s. Si consideramos la estabilidad de las instalaciones y la economía, sería más preferible si la formación fuera posible a 10^3 °C/s o menos. Lo más preferible sería si la formación fuera posible a 10^2 °C/s o menos. Si fuera así, sería posible la producción sin cambiar para nada el procedimiento de producción convencional.

30 Por otro lado, desde el punto de vista de expandir los grados de libertad de los componentes de electrodeposición, sería efectivo mejorar la velocidad de enfriamiento del procedimiento. Preferiblemente, es deseable un procedimiento que imparte una velocidad de enfriamiento de 10^2 °C/s o más. Es más deseable uno que imparte una velocidad de enfriamiento de 10^3 °C/s o más. Sería más deseable si pudiera obtenerse una velocidad de enfriamiento de 10^4 °C/s o más.

Sin embargo, en la actualidad, la velocidad de enfriamiento que sufre la capa electrodepositada en el procedimiento de solidificación cambia no solo dependiendo del procedimiento de enfriamiento, sino también del grosor del material de acero enfriado o del grosor de la electrodeposición.

35 Es decir, en general, el enfriamiento de la electrodeposición sustrae calor de la superficie externa, de modo que cuanto más cerca de la superficie, mayor se hace la velocidad de enfriamiento. Por consiguiente, la velocidad de enfriamiento de la capa electrodepositada difiere de la velocidad de enfriamiento promedio del material de acero. Por esta razón, incluso si se enfrían capas electrodepositadas de aleación con la misma capacidad de formación de la fase de no equilibrio por el mismo procedimiento de enfriamiento, la proporción de la fase de no equilibrio en la capa electrodepositada de aleación cambia dependiendo del grosor de la electrodeposición. Es decir, cuanto más cerca de la capa de superficie, mayor es la velocidad de enfriamiento, de modo que es más fácil la formación de la fase de no equilibrio. Cuanto más delgada sea la electrodeposición, mayor es la proporción de la capa de superficie, de modo que mayor es la proporción de la fase de no equilibrio. Incluso con una gruesa electrodeposición, la proporción de la capa de superficie es relativamente baja, de modo que la proporción de la fase de no equilibrio también se hace pequeña.

45 Incluso en el material de acero electrodepositado de la presente invención, con una electrodeposición de una composición de aleación en la que una fase de no equilibrio es algo difícil de formar, con el fin de obtener una fase de no equilibrio con una capacidad calorífica igual o superior a 1 J/g por DSC, es necesario preparar un grosor de electrodeposición extremadamente delgado con el procedimiento de enfriamiento habitual. Por otro lado, incluso con tal electrodeposición de una composición de aleación en la que una fase de no equilibrio es algo difícil de formar, por ejemplo, si el enfriamiento por un gas a superbaja temperatura de -150 °C usando el gas inmediatamente después de la evaporación de nitrógeno líquido, a veces es posible obtener una fase de no equilibrio con una capacidad calorífica igual o superior a 1 J/s por DSC incluso si el grosor de electrodeposición se hace mayor.

55 Cuando se produce el material de acero electrodepositado de la presente invención mediante electrodeposición por inmersión en caliente que imparte un grosor de electrodeposición mayor, al menos es necesaria agua de enfriamiento. Dependiendo de los ingredientes, se requiere enfriamiento especial tal como inmersión en nitrógeno líquido.

A partir de la discusión anterior de la velocidad de enfriamiento y el grosor de electrodeposición, con el fin de permitir la producción de un material de acero electrodepositado de la presente invención por un procedimiento más

asequible y un grosor de electrodeposición suficiente, es necesario seleccionar una aleación de un intervalo específico de componentes químicos en la que una fase de no equilibrio sea fácil de formar. En particular, los autores de la presente invención estudiaron un sistema de Zn-Al-Mg bajo su indicación como una electrodeposición de alta resistencia a la corrosión y como resultado descubrieron que, en el siguiente intervalo de componentes, es posible producir un material de acero electrodepositado que tenga una suficiente fase de no equilibrio por un procedimiento comparativamente asequible:

Los componentes de aleación se expresan por un intervalo de composición que satisface todas estas cinco fórmulas:

	$40 \leq \% \text{ de Zn} \leq 94,3$	(Fórmula 1)
10	$0,08 \leq \% \text{ de Al} \leq 20$	(Fórmula 2)
	$3 \leq \% \text{ de Mg} \leq 18$	(Fórmula 3)
	$\% \text{ de Al} \leq 2x \% \text{ de Mg}$	(Fórmula 4)
	$\% \text{ de Al} \geq 1,24x \% \text{ de Mg} - 12,32$	(Fórmula 5)

(en las que % nombre del elemento es el contenido en % en masa del elemento). El intervalo de composición para el sistema ternario sencillo de componentes Zn-Al-Mg se ilustra en la FIG. 2. El interior del polímero generado de la FIG. 2 es dicho intervalo de componentes. En la FIG. 2, 4 es una línea (% Zn en masa) = 94,3, 5 es una línea (% de Al en masa) = 0,08, 6 es una línea (% de Al en masa) = $2x(\% \text{ de Mg en masa})$, 7 es una línea (% de Al en masa) = $1,24x(\% \text{ de Mg en masa}) - 12,32$, y 8 es el intervalo de composición definida por las Fórmulas 1 a 5 (en el caso del sistema ternario Zn-Mg-Al). La razón por la cual se forma fácilmente una fase de no equilibrio en este intervalo en un sistema ternario de Zn-Mg-Al no está necesariamente clara, pero puede considerarse la posibilidad de que la fase de no equilibrio se forma fácilmente como resultado de la competencia de formación de una fase estable por la composición estable de compuestos intermetálicos y un eutéctico por la composición eutéctica en la región intermedia de la composición de los dos.

La capa electrodepositada de aleación del material de acero electrodepositado de la presente invención puede contener como elementos añadidos uno o más de los elementos seleccionados de Cr, Mn, Fe, Co, Ni y Cu en un total de 0,1 a 10 % en masa. La adición de estos elementos mejora principalmente la adhesión de la electrodeposición al material de acero. Si es menor de 0,1 % en masa, este efecto es pequeño, mientras que, si es mayor de 10 % en masa, el punto de fusión del baño de electrodeposición es posible que se eleve demasiado y la producción se vuelva difícil.

Adicionalmente, la capa puede contener como elementos añadidos uno o más elementos seleccionados de Bi, Mo, W e Y en un total de 0,1 a 10 % en masa. La adición de estos elementos mejora principalmente la adhesión de la electrodeposición al material de acero, pero además tiene el efecto de formar fácilmente la fase de no equilibrio. Si es menor de 0,1 % en masa, existe poco efecto, mientras que, si es mayor de 10 % en masa, el punto de fusión del baño de electrodeposición aumenta demasiado o se forma demasiada escoria, por lo que la producción es posible que sea dificultosa. En particular, Y tiene además el efecto de mejorar la resistencia a la corrosión.

Además, la capa puede contener adicionalmente como elementos añadidos, en % en masa, uno o más de La: 0,1 a 10 %, Ce: 0,1 a 10 %, Ca: 0,1 a 10 %, Sn: 0,1 a 10 %, P: 0,005 a 2 %, y Si: 0,02 a 7 %. La adición de estos elementos permite mejorar la ductilidad de la electrodeposición que contiene la fase de no equilibrio y un aumento de la trabajabilidad y adicionalmente tiene el efecto de mejorar la formación de una fase de no equilibrio. Si es menor de los límites inferiores de las cantidades de adición, el efecto es pequeño, mientras que, si está por encima de los límites superiores, es posible que se degrade la resistencia a la corrosión.

Los autores de la presente invención comprometidos con la I+D en especies de electrodeposición que incluyan la fase de no equilibrio descubrieron mientras tanto que incluso en fases de no equilibrio, existen especies de electrodeposición que mejoran de forma notable el efecto de la fase de no equilibrio dependiendo del contenido de la fase de no equilibrio típica, es decir, fase amorfa. Es decir, ellos descubrieron que incluso en el intervalo de electrodeposición que contiene una fase de no equilibrio de la presente invención, existe un efecto notable de mejora de la función de protección de sacrificio en una especie de electrodeposición con un porcentaje en volumen de amorfa del 5 % o más comparado con uno que tenga un porcentaje en volumen de amorfa menor de 5 %. Normalmente, si la propiedad de protección de sacrificio se mejora, la velocidad de corrosión de la electrodeposición disuelta por sacrificio aumenta comparado con el caso de que no haya protección de sacrificio. En el material de acero de la presente invención con la fase de no equilibrio, existe la propiedad superior de la propiedad de protección de sacrificio que se mantiene mientras que se mejora la resistencia a la corrosión de la electrodeposición, pero incluso así en el estado en el que el hierro metálico está expuesto y se corroe por sacrificio, se aprecia algo de aumento de la corrosión comparada con el estado de corrosión de la electrodeposición sola sin exposición del hierro metálico. Este aumento de la velocidad de corrosión mediante protección de sacrificio se suprime adicionalmente cuando la fase amorfa es de un 5 % o mayor comparada con cuando la fase amorfa es solo menor de un 5 %.

Incluso entre electrodeposiciones con una fase amorfa iguales o superiores a 5 %, en particular si los contenidos de Zn, Al y Mg están en los intervalos que satisfacen las relaciones de las siguientes (Fórmula 6) a (Fórmula 8), el efecto de supresión del aumento en la velocidad de corrosión de la electrodeposición durante la protección de sacrificio es grande:

- | | | |
|---|--------------------------------------|-------------|
| 5 | $35 \leq \% \text{ de Zn} \leq 75$ | (Fórmula 6) |
| | $0,08 \leq \% \text{ de Al} \leq 25$ | (Fórmula 7) |
| | $22 \leq \% \text{ de Mg} \leq 60$ | (Fórmula 8) |

(en las que % nombre de elemento es el contenido en % en masa del elemento)

10 Preferiblemente, hacer la concentración de Al 14 % en masa o menor da como resultado una mejor propiedad de protección de sacrificio por lo que es preferible.

15 Adicionalmente, en una especie de electrodeposición que tiene un porcentaje en volumen de amorfa igual o superior a 5 %, incluyendo en la capa electrodepositada uno o más elementos de entre Ca, Y y La en un % total en masa de 0,1 a 10 %, hay un efecto de mejora de la propia propiedad de protección de sacrificio. Con la adición de un 0,1 % en masa o menor, este efecto no es claro, mientras que, si es mayor de 10 % en masa, se forma escoria, el punto de fusión aumenta, etc., y por tanto la eficiencia de producción se deteriora.

20 Los autores de la presente invención se comprometieron en una investigación separada que estudiaba la mejora de la resistencia a la corrosión de materiales de acero galvanizado y en el proceso descubrieron que añadiendo componentes de aleación a la capa electrodepositada con el fin de mejorar la resistencia a la corrosión, Zn y los componentes de aleación añadidos juntos forman compuestos intermetálicos que provocan deterioro de la trabajabilidad y la resistencia a la corrosión de la capa electrodepositada. Incluso si no hay compuestos intermetálicos, si hay una electrodeposición de aleación con fase cristalina, la formación de un soluto supersaturado a veces causa deterioro de la trabajabilidad. En relación con esto, los autores de la presente invención plantearon la idea de preparar la capa de electrodeposición amorfa para eliminar todos los efectos perjudiciales debidos a compuestos intermetálicos o solutos sobresaturados y estudiaron esto. Como resultado, descubrieron que, si se incluye Zn en un 35 % en masa o mayor y se forma una electrodeposición con una estructura amorfa de un porcentaje en volumen igual o superior a 50 %, la resistencia a la corrosión y la trabajabilidad se mejoran de forma significativa comparadas con la electrodeposición convencional con compuestos intermetálicos y solutos sobresaturados. Una estructura amorfa es un tipo de fase de no equilibrio, por lo que la electrodeposición amorfa es un tipo de electrodeposición con fase de no equilibrio.

30 Apréciase que en general, la capacidad calorífica en DSC es proporcional al porcentaje en volumen de la estructura amorfa, pero se producen algunos cambios incluso con los mismos porcentajes en volumen de las fases amorfas dependiendo de la combinación de los elementos. Sin embargo, en la serie de experimentos realizados por los autores de la presente invención, la electrodeposición que contenía una fase amorfa de un porcentaje en volumen igual o superior a 5 % siempre exhibió una capacidad calorífica de 1 J/g o más por DSC.

35 Si el Zn es menor de 35 % en masa, en particular el efecto de supresión de corrosión del material de acero por los productos de corrosión de Zn ya no puede obtenerse. Si el Zn es menor de 40 % en masa, a veces la propiedad de protección de sacrificio requerida para un material de acero electrodepositado se vuelve insuficiente o la resistencia a la corrosión de la propia electrodeposición se vuelve insuficiente, por lo que preferiblemente el Zn está contenido en una cantidad de 40 % en masa o mayor. Si la concentración de Zn es 50 % en masa o mayor, es más preferible. Si el porcentaje en volumen de la estructura amorfa es menor de 50 %, el deterioro de la trabajabilidad debido a la fase cristalina o un efecto negativo sobre la resistencia a la corrosión debido al acoplamiento electroquímico de las fases cristalinas es posible que no puedan ser cubiertos. Es mejor el aumento del porcentaje en volumen de la estructura amorfa. Si es de un 90 % o más, casi no hay efecto perjudicial de la fase cristalina, por lo que esto es especialmente preferible.

45 La electrodeposición de aleación amorfa que contiene Al a 0,07 a 45 % en masa como componente de aleación forma una aleación de Al-Fe o aleación basada en Al-Fe-X en la interfase con el hierro metálico para así garantizar el grado mínimo de adhesión de la electrodeposición como electrodeposición por inmersión en caliente y forma una película de óxido relativamente estable en la capa de superficie del baño de electrodeposición para garantizar la formación de escoria, por lo que es preferible. Si es menor de 0,07 % en masa, el efecto es difícil que se produzca. El Al tiende a inhibir en cierto modo la capacidad de formar una estructura amorfa en una aleación basada en Zn, por lo que incluso si está incluido en más de un 45 % en masa, no puede obtenerse una capacidad suficiente para formar una estructura amorfa capaz de ser realizada por el procedimiento de electrodeposición por inmersión en caliente, por lo que el límite superior se queda en 45 % en masa. Es más preferible 25 % en masa o menor.

55 El Mg mejora la capacidad de formar una estructura amorfa de una aleación basada en Zn y contribuye también a la resistencia a la corrosión, por lo que es preferible la inclusión en una cantidad de 1 a 55 % en masa. Si es menor del 1 % en masa, este efecto es difícil que se produzca. Si es mayor del 55 % en masa, la electrodeposición se vuelve

demasiado activa y es posible que se degrade la resistencia a la corrosión. Cuando se da importancia a la resistencia a la corrosión, es preferible hacer esta un 25 % en masa o menor. Si es de un 25 % en masa o menor, se suprime mejor la formación de escoria y la operabilidad también se mejora.

5 Por otro lado, cuando se da importancia a la mejora de la capacidad para formar una estructura amorfa, el contenido de Mg se hace preferiblemente 25 a 60 % en masa. En particular, con este contenido en Mg, cuando el Zn se hace 35 a 60 % en masa y el Ca se hace 1 a 10 % en masa, la capacidad para formar una estructura amorfa es alta, la producción es posible incluso con una baja velocidad de enfriamiento, y se obtiene un porcentaje en volumen de amorfa suficiente incluso con una alta cantidad de deposición de la electrodeposición. En este intervalo de componentes, cuando se hace el contenido de Mg 34 a 55 % en masa, Zn 40 a 60 % en masa, y Ca 1 a 10 % en masa, la capacidad para formar una estructura amorfa es alta y se mejora la capacidad de producción, por lo que esto es preferible.

15 El Ca también mejora la capacidad para formar una estructura amorfa de una aleación basada en Zn y contribuye a la resistencia a la corrosión, por lo que es preferible la inclusión de 1 a 45 % en masa. Si es menor de 1 % en masa, este efecto es difícil que se produzca. Si es superior a 45 % en masa, la electrodeposición se vuelve demasiado activa y es posible que se degrade la resistencia a la corrosión. Cuando se da importancia a la resistencia a la corrosión, es preferible hacerlo 10 % en masa o menor.

20 Adicionalmente, la inclusión de Mg y Ca en un total de 5 % en masa o mayor es preferible para garantizar la capacidad mínima para formar una estructura amorfa para la producción de una electrodeposición por inmersión en caliente. La cantidad total de adición de Mg y Ca es preferiblemente grande hasta un cierto grado desde el punto de vista de la capacidad para formar una estructura amorfa, pero ambos son elementos activos, por lo que cuando se da importancia a la resistencia a la corrosión, es preferible un total de 60 % en masa o menor. Es más preferible un total de 35 % en masa o menor.

25 Como elementos añadidos, la inclusión de uno o más elementos seleccionados de Cr, Mn, Fe, Co, Ni y Cu en un total de 0,1 a 10 % en masa es posible. La adición de estos elementos mejora principalmente la adhesión de la electrodeposición al material de acero. Si es menor de 0,1 % en masa, este efecto es difícil que se produzca, mientras que, si es mayor de 10 % en masa, el punto de fusión del baño de electrodeposición aumenta demasiado y la producción es posible que se vuelva difícil.

30 Como elementos añadidos, la inclusión de uno o más de elementos seleccionados de Bi, Mo, W, Si, Ti, V y Ag en un total de 0,1 a 10 % en masa es posible. Estos elementos tienen los efectos combinados de mejorar la capacidad para formar una estructura amorfa y mejorar la adhesión de la electrodeposición al material de acero.

35 Estos elementos tienen los efectos combinados de mejorar la capacidad para formar una estructura amorfa y mejorar la adhesión de la electrodeposición del material de acero. Si es menor de 0,1 % en masa, este efecto es difícil que se produzca, mientras que, si es mayor de 10 % en masa, el punto de fusión del baño de electrodeposición aumenta demasiado, se produce una gran cantidad de escoria y la producción es posible que se vuelva difícil.

40 Adicionalmente, como elementos añadidos, la inclusión de uno o más de La: 0,1 a 10 % en masa, Sn: 0,1 a 10 % en masa, y P: 0,005 a 2 % en masa es posible. La adición de estos elementos puede mejorar la ductilidad de la fase amorfa y aumentar adicionalmente la trabajabilidad y tiene también el efecto de mejorar la capacidad para formar una estructura amorfa. Si es menor que los límites inferiores de las cantidades añadidas, el efecto es difícil que se produzca, mientras que, si es mayor que los límites superiores, la resistencia a la corrosión es posible que se degrade.

45 Apréciase que un material de acero galvanizado por inmersión en caliente de alta resistencia a la corrosión de la presente invención puede tener la capa electrodepositada de aleación antes citada sobre la superficie de las localizaciones del material de acero que requieren una alta resistencia a la corrosión. No es necesario proporcionar la capa electrodepositada sobre la totalidad de la superficie del material de acero.

50 El material de acero galvanizado por inmersión en caliente de alta resistencia a la corrosión de la presente invención puede usarse como material de acero subyacente de un material de acero tratado en superficie usado pintado. En este punto, es posible suprimir el avance de ampollas de corrosión en el caso de que el daño producido alcance el hierro metálico después de pintar. Debido a las características de pocas fisuras en la capa electrodepositada incluso después del trabajo, se mejora particularmente la resistencia a la corrosión de una pieza trabajada después de pintar.

55 El material del material de acero usado como sustrato del material de acero de la presente invención no está particularmente limitado. Puede usarse un acero desoxidado con Al, acero con pequeñísima porción de carbono, acero con alta porción de carbono, diversos aceros de alta resistencia, aceros que contienen Ni, Cr, etc. El procedimiento de elaboración del acero, la resistencia del acero, el procedimiento de laminado en caliente, el procedimiento de decapado, el procedimiento de laminado en frío y otros pretratamientos del material de acero tampoco están particularmente limitados.

En relación con el procedimiento de producción de la electrodeposición, la presente tecnología puede aplicarse a todos los tipos de procedimientos de electrodeposición por inmersión en caliente independientemente del tipo de Sendzimir, tipo de flujo, tipo de electrodeposición previa, u otro procedimiento de producción. No obstante, incluso en el intervalo del material de acero de la presente invención, dependiendo de los ingredientes, a veces es necesario seleccionar el procedimiento de enfriamiento o el grosor de la electrodeposición de acuerdo con la velocidad de enfriamiento requerida en el momento de la solidificación de la aleación de electrodeposición.

En el material de acero de la presente invención, además, con el fin de obtener una estructura amorfa de un porcentaje en volumen igual o superior al 50 % en una electrodeposición de una composición de aleación con una capacidad algo baja para formar una estructura amorfa, el grosor de electrodeposición tiene que hacerse pequeño. Esto se debe a que, con el procedimiento de enfriamiento habitual, cuanto más cerca de la superficie, mayor es la velocidad de enfriamiento, por lo que un grosor de electrodeposición más fino significa un mayor porcentaje en volumen de amorfa. Por otro lado, incluso en el caso de una aleación de una composición de aleación con una capacidad algo baja para formar una estructura amorfa, por ejemplo, si se usa un gas a temperatura ultrabaja de $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ usando el gas inmediatamente después de la evaporación de nitrógeno líquido para enfriar o usando enfriamiento por neblina, incluso si el grosor de electrodeposición es más grueso, se obtiene una estructura amorfa de un porcentaje en volumen igual o superior a 50 %.

Cuando se produce el material de acero de la presente invención mediante electrodeposición por inmersión en caliente el grosor de electrodeposición se hace grueso, a veces se requiere enfriamiento especial tal como inmersión en nitrógeno líquido. De forma alternativa, cuando la trabajabilidad no se requiere especialmente, usando como aleación de electrodeposición una aleación que contiene una gran cantidad de Hf o Zr para mejorar la capacidad para formar una estructura amorfa, es posible la electrodeposición por inmersión en caliente de un porcentaje en volumen de amorfa que está en el intervalo de la presente invención mediante una velocidad de enfriamiento del grado del enfriamiento normal con agua o incluso enfriamiento con aire dependiendo de la combinación de componentes. Preferiblemente se incluyen Hf y Zr en un intervalo, como un total de 2 % en masa a 35 % en masa. Si es menos de 2 % en masa, el efecto de mejora de la capacidad para formar una estructura amorfa es insuficiente, mientras que, si es mayor de 35 % en masa, del mismo modo que con el Ca, se produce el efecto de actividad en la capa electrodepositada que se hace demasiado grande y es posible que se degrade la resistencia a la corrosión de la capa electrodepositada.

El porcentaje en volumen de la estructura amorfa puede medirse cortando una sección transversal del material de acero electrodepositado, puliendo y atacando con ácido el mismo, luego observando la capa electrodepositada de la superficie mediante un microscopio óptico (en lo sucesivo abreviado como "microscopio óptico"). En la parte que se vuelve amorfa, no podría observarse textura en absoluto por ataque ácido, pero en el resto de la pieza de la fase cristalina, se observa textura debida a límites de granos, límites de subgranos, precipitados y similares. Debido a esto, las regiones que se vuelven partes amorfas y partes cristalinas son claramente distinguibles, por lo que es posible convertirlas a una fracción en volumen por el procedimiento del segmento lineal o análisis de imagen. Cuando la textura es demasiado fina y la medición por el microscopio óptico se hace difícil, se fabrica una pieza delgada a partir de la sección transversal de la capa electrodepositada y se observa por microscopio electrónico de transmisión para permitir la medición del mismo modo. En el caso de un microscopio electrónico de transmisión, en la región de la textura no observada, el patrón de halo del patrón de difracción de electrones puede usarse para confirmar la estructura amorfa. En el caso en que no pueda observarse textura en toda la superficie en observación por un microscopio óptico o en el caso en el que incluso cuando hay partes en las que no se observa textura, existe una cuestión sobre sus granos gruesos libres de manchas, es preferible obtener una pieza delgada para un microscopio electrónico y confirmar la fase amorfa por ausencia de manchas de difracción en la imagen de difracción de haz de electrones y observación del patrón halo. Tanto con un microscopio óptico como con un microscopio electrónico, es preferible encontrar las proporciones de áreas por procesamiento de imagen mediante un ordenador en 10 o más campos diferentes, obtener la media de la proporción de área y usar esta como fracción en volumen.

EJEMPLOS (Ejemplo 1)

Se preparó cada material de acero tratado en superficie mostrado en la Tabla 1 y la Tabla 2 (continuación de la Tabla 1) usando chapa de acero laminado en frío de un grosor de chapa de 0,8 mm, acero de ángulos iguales de un grosor de 10 mm y una longitud de un lado de 10 cm, o chapa de acero laminada en caliente de un grosor de chapa de 10 mm como material base.

La chapa de acero laminado en frío se cortó hasta 10 cm x 10 cm, luego de sometió a electrodeposición mediante un aparato de prueba de electrodeposición por inmersión en caliente por lotes de Resca Co., Ltd. La temperatura del baño de electrodeposición se normalizó al punto de fusión de la composición de electrodeposición, $+50\text{ }^{\circ}\text{C}$ de acuerdo con la composición de electrodeposición. El peso de recubrimiento se ajustó por limpieza con aire, luego se enfrió el material según se necesitaba mediante enfriamiento con nitrógeno gas de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, enfriamiento por neblina a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, o se enfrió mediante nitrógeno gas a baja temperatura a $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ para ajustar la velocidad de enfriamiento.

El acero de ángulos iguales se cortó en una longitud de 10 cm en la dirección longitudinal, mientras que la chapa de acero laminado en caliente se cortó en un cuadrado de 10 cm x 10 cm. Cada uno se sometió a electrodeposición por inmersión en caliente por el procedimiento de flujo usando un horno de mufla. Este se enfrió a continuación según se

necesitaba mediante enfriamiento con agua o enfriamiento con nitrógeno líquido. La pieza de prueba de electrodeposición anterior se usó para cada prueba de evaluación mostrada a continuación.

5 En lo que se refiere a la facilidad de formación de la fase de no equilibrio, el material de acero electrodepositado que produce una fase de no equilibrio de una capacidad calorífica por DSC de 1 J/g o más se consideró como “velocidad de enfriamiento requerida” por el procedimiento de enfriamiento y la deposición de electrodeposición y la capacidad calorífica por DSC en dicho punto.

10 Para la chapa de acero laminado en frío, una muestra que produce una fase de no equilibrio de una capacidad calorífica de 1 a 2 J/g por una combinación del procedimiento de enfriamiento de 20 g/m² o menor por enfriamiento por gas nitrógeno, 35 g/m² o menos por enfriamiento por neblina, o 60 g/m² o menos por enfriamiento con gas nitrógeno a temperatura ultrabaja usando el gas evaporado en nitrógeno líquido y el grosor de electrodeposición se consideró como “velocidad de enfriamiento requerida: B (buena)” y una que produce una fase de no equilibrio de una capacidad calorífica por DSC mayor de 2 J/g bajo estas condiciones o una capacidad calorífica por DSC de 1 J/g o más por un grosor de electrodeposición de las condiciones o más como “velocidad de enfriamiento requerida: MB (muy buena)”. Por otro lado, una con una capacidad calorífica por DSC menor de 1 J/g se consideró como “que requiere velocidad de enfriamiento: M (mala)”.

20 La chapa de acero laminada en caliente y el acero de ángulos iguales producido por electrodeposición por inmersión en caliente son difíciles de controlar en lo que se refiere al grosor de electrodeposición, por lo que todos los materiales de acero electrodepositado que producen una fase de no equilibrio con una capacidad calorífica por DSC de 1 J/g o más se consideraron como “velocidad de enfriamiento requerida: MB”. Por otro lado, un material de acero electrodepositado con una capacidad calorífica por DSC menor de 1 J/g se consideraron como “que requieren velocidad de enfriamiento: M”.

25 El grosor de cada electrodeposición se midió por una disminución en la masa debida a disolución por ácido de la capa electrodepositada. Los componentes de aleación en la electrodeposición se determinaron ensayando una solución que disuelve la capa electrodepositada por ácido por análisis de espectroscopía ICP (plasma de acoplamiento inductivo).

Para ensayar la fase de no equilibrio de la capa electrodepositada, la capa electrodepositada se rectifica en máquina incluyendo el hierro metálico, el contenido de hierro metálico se retira por un imán, luego se usa el polvo de rectificado para medir la curva DSC desde la temperatura ordinaria al punto de fusión a una velocidad de incremento de temperatura de 0,5 °C/s y se calcula la capacidad calorífica a partir del área del pico exotérmico.

30 En la prueba de corrosión, se evaluaron simultáneamente la propiedad de protección de sacrificio y la resistencia a la corrosión de la propia capa electrodepositada durante la acción de protección de sacrificio preparando una muestra con una parte de hierro metálico expuesta y evaluando tanto la generación de óxido en la parte de hierro metálico expuesta como la pérdida de electrodeposición por una prueba de corrosión cíclica (CCT) que repite ciclos de secado y humectación.

35 La superficie evaluada de la muestra se preparó como un rectángulo de 50 mm x 70 mm. El resto de las partes se protegieron por un sello de cinta. Se rectificó una parte rectangular de 1 mm x 50 mm del centro de la superficie evaluada 0,5 mm desde la superficie por una fresa radial para exponer el hierro metálico. El fresado radial se realizó mientras se enfriaba la parte procesada. Se tuvo cuidado de modo que la fase de no equilibrio en la capa electrodepositada alrededor de la parte procesada no cambiaba a una fase de equilibrio.

40 Las condiciones de CCT usadas fueron [pulverización de sal: 35 °C, 5 g/l de solución acuosa de NaCl, 2 horas] → [secado: 60 °C, 20 a 30 % HR, 4 horas] → [humectación: 50 °C, 95 % HR, 2 horas] (el tiempo de transición entre condiciones es de 30 minutos, incluidos en las condiciones). Las 8 horas anteriores se designaron como 1 ciclo. La prueba se llevó a cabo durante 21 ciclos.

45 Después de la prueba CCT, primero, se confirmó la presencia de formación de óxido de la parte de hierro metálico que había sido expuesta en el centro de la superficie evaluada. Se observó una muestra en la que no se formó óxido en la parte metálica de hierro expuesto y se consideró como que tenía una propiedad de protección de sacrificio de “B”, una muestra en la que se observó formación de óxido con una proporción de área de óxido igual o inferior a 5 % con respecto al área de la parte expuesta se consideró como “P (pasable)”, y una muestra en la que se formó óxido sobre un área mayor de 5 % se consideró como “M”. A continuación, los productos de corrosión se retiraron por decapado de cada muestra después de la evaluación de la formación de óxido, se usó el cambio en la masa antes y después de la prueba para medir la pérdida por corrosión de la capa electrodepositada. Una muestra con una pérdida por corrosión menor de 2 g/m² se designó como “MB”, una de 2 a 5 g/m² como “B”, y una de 5 g/m² o más como “M”.

55 Para la parte de los materiales de acero electrodepositados con una propiedad de protección de sacrificio “B”, como otro tipo de pieza de prueba de corrosión, se rectificó una parte rectangular de 3 mm x 50 mm en el centro de la superficie de evaluación 0,5 mm desde la superficie mediante una fresa radial para exponer el hierro metálico. La muestra se usó como una “pieza de prueba de promoción de la protección de sacrificio”. Esta “pieza de prueba de promoción de la protección de sacrificio” se usó para la misma CCT que antes. Después de la prueba CCT, primero,

se confirmó la presencia de formación de óxido de la parte de hierro metálico que había sido expuesta en el centro de la superficie de evaluación. Una muestra en la que no se observó formación de óxido en la parte de hierro metálico expuesta se consideró que tenía una propiedad de protección de sacrificio "MBMB", mientras que una muestra en la que se observó formación de óxido con una proporción de área de óxido igual o inferior a 5 % con respecto al área de la parte expuesta se consideró como "MB". Incluso con una muestra en la que se formó óxido sobre un área mayor de 5 % se evaluó como "B" puesto que la evaluación original era "B".

A continuación, para las "piezas de prueba de promoción de la protección de sacrificio" también, se retiraron los productos de corrosión de cada muestra después de la evaluación de óxido por decapado y se usó el cambio en la masa antes y después de la prueba para medir la pérdida por corrosión de la capa electrodepositada. Usando la pérdida por corrosión en la muestra con una superficie de hierro metálico expuesta de un tamaño de 1 mm x 50 mm como CR1 y la pérdida por corrosión en la "pieza de prueba de promoción de la protección de sacrificio" como CR2, se evaluó el valor de CR2 dividido por CR1 (CR2/CR1) como la capacidad de supresión de la aceleración de corrosión por protección de sacrificio. Un valor de CR2/CR1 de 1,05 o menor se expresó como "MB", un valor superior a 1,05 a 1,15 se expresó como "B", y un valor de 1,15 se expresó como "P". Una propiedad de protección de sacrificio originalmente inferior se consideró fuera del ámbito de evaluación.

La adhesión de la electrodeposición se evaluó para una chapa de acero laminado en frío doblando la pieza de prueba electrodepositada 180° con la capa electrodepositada en la cara externa, llevando a cabo lo que se denomina prueba de doblado de la adhesión OT, luego pelando la capa electrodepositada de la parte doblada mediante una cinta adhesiva. Se evaluó una muestra sin pelado como "MB", una muestra con pelado, pero sin pieza pelada con una longitud máxima mayor de 0,1 mm alrededor de 10 mm de longitud de la parte doblada y con cinco o menos piezas peladas con una longitud máxima de 0,1 mm o menor se evaluó como "B", e igualmente una muestra con una o más piezas peladas de un tamaño mayor de 0,1 mm o más de seis piezas peladas de un tamaño de 0,1 mm o menor se evaluó como "M".

Para la adhesión de la electrodeposición de acero de ángulos iguales y la chapa de acero laminado en caliente, la capa electrodepositada se sometió a una prueba de pelado mediante cinta adhesiva sin doblado y se evaluó de forma similar. Es decir, se evaluó una muestra sin pelado como "MB", una muestra con pelado, pero sin pieza pelada con una longitud máxima mayor de 0,1 mm en la región cuadrada de 10mm x 10 mm y con cinco o menos piezas peladas con una longitud máxima de 0,1 mm o menor se evaluó como "B", e igualmente una muestra con una o más piezas peladas de un tamaño mayor de 0,1 mm o más de seis piezas peladas de un tamaño de 0,1 mm o menor se evaluó como "M". Con la chapa de acero laminado en frío y acero de ángulos iguales o chapa de acero laminado en caliente, la comparación directa no es posible, pero es posible una comparación relativa en estos tipos de aceros.

La trabajabilidad de la capa electrodepositada se evaluó por el diámetro del círculo inscrito máximo en el que no se observan fisuras en la capa electrodepositada por una prueba de doblado de 180°. Sin embargo, cuando se usa como la unidad del diámetro del círculo inscrito el grosor de la chapa, T, una muestra con un diámetro del círculo inscrito máximo sin fisuras de OT, es decir, sin fisuras observadas incluso con doblado de la adhesión, se evaluó como "MB", una muestra con un diámetro del círculo inscrito máximo de 1T a 3T se evaluó como "B", y una muestra con 4T o más se evaluó como "M". El acero de ángulos iguales y la chapa de acero laminado en caliente no son materiales que requieran esta evaluación, por lo que no se evaluaron como se indica como "-".

Adicionalmente, parte de los tipos de acero que exhiben una propiedad de sacrificio suficiente en la Tabla 1 y la Tabla 2 (continuación de la Tabla 1), específicamente las muestras números 1 a 10, 29, 47 a 51, y 54, se midieron para determinar el porcentaje en volumen de estructura amorfa de la capa electrodepositada. El porcentaje en volumen de la estructura amorfa de la capa electrodepositada se determinó obteniendo dos piezas delgadas para uso en un microscopio electrónico de transmisión en cada una de las posiciones dividiendo el grosor de la capa electrodepositada de la pieza de prueba en cinco partes iguales, midiendo la proporción de área de la región amorfa de cada campo por análisis de imagen usando un ordenador, y tomando el valor medio de las proporciones de área de las regiones amorfas de todos los campos como el porcentaje en volumen de la estructura amorfa.

La Tabla 3 muestra el porcentaje en volumen de la estructura amorfa en la capa electrodepositada, la propiedad de protección de sacrificio bajo condiciones severas usando una pieza de prueba de promoción de la protección de sacrificio" (propiedad de protección de sacrificio acelerada), y supresión de la aceleración de la corrosión en el momento de la protección de sacrificio (CR2/CR1).

Tabla 1

	Nº.	Material de acero	Composición de electrodeposición [% en masa]				Procedimiento de enfriamiento *1	Deposición g/m ²	Cap. calor. DSC J/g	Resistencia a la corrosión	Protección de sacrificio	Adhesión	Velocidad de enfriamiento requerida*2	Trabajabilidad
			Zn	Mg	Al	Otro								
Ejemplo Invención	1	Chapa de acero laminado en frío	50	43	5	2La	B	24	1,3	MB	B	B	B	MB
	2		41	43	16		B	33	1,8	MB	B	B	B	B
	3		67	28	5		B	33	1,6	MB	B	B	B	B
	4		44	28	25	3Ce	B	33	1,5	MB	B	B	B	MB
	5		82,9	17	0,1		C -	15	1,1	MB	B	B	B	B
	6		78	17	5		B	30	1,2	MB	B	B	B	B
	7		72	17	11		B	45	3,6	MB	B	B	MB	B
	8		67,8	17	15	0,2Fe	B	30	2,3	MB	B	MB	MB	B
	9		65	17	18		C	70	4,7	MB	B	B	MB	B
	10		56	17	25	2Ni	B	32	1,7	MB	B	MB	B	B
	11		41	17	42		A	15	1,4	MB	B	B	B	B
	12		87,9	12	0,1		C	20	1	MB	B	B	B	B
	13		83	12	5		C	55	3,2	MB	B	B	MB	B
	14		77	12	11		C	75	1,6	MB	B	B	MB	B
	15		68,5	12	18	1Mn, 0,5Ca	B	30	5,3	MB	B	MB	MB	MB
	16		62	12	25	1Sn	C	55	1,4	MB	B	B	B	MB
	17		43	12	45		B	30	1,3	MB	B	B	B	B
	18		91,9	8	0,1		C	70	1,1	MB	B	B	MB	B
	19		89	8	3		B	45	2,2	MB	B	B	MB	B
	20		87	8	5		B	60	1,8	MB	B	B	MB	B
	21		81	8	11	0,2Si	C	70	2,5	MB	B	B	MB	MB
	22		77	8	15		B	55	4,3	MB	B	B	MB	B
	23		74	8	18		B	30	1,8	MB	B	B	B	B
	24		67	8	25		B	25	1,6	MB	B	B	B	B
	25		47	8	45	0,5Co	B	25	1,1	MB	B	MB	B	B
	26		94,9	5	0,1		C	15	1,1	MB	B	B	B	B
	27		92	5	3		B	40	1,5	MB	B	B	MB	B
	28		90	5	5		C	55	3,5	MB	B	B	MB	B
	29		88	5	7		B	30	2,8	MB	B	B	MB	B
	30		84	5	11		B	33	1,6	MB	B	B	B	B
	31		70	5	25	1Cu	B	30	1,4	MB	B	MB	B	B
	32		41	5	54		B	30	1,2	MB	B	B	B	B
	33		96,9	3	0,1		C	15	1,1	MB	B	B	B	B
	34		94	3	3		B	30	2,6	MB	B	B	MB	B
	35		92	3	5		B	45	1,8	MB	B	B	MB	B
	36		86	3	11		B	30	1,5	MB	B	B	B	B
	37		69,9	3	25	2Ni, 0,1P	B	30	1,8	MB	B	MB	B	MB

Tabla 2 (continuación de la Tabla 1)

	Nº.	Material de acero	Composición de electrodeposición (% en masa)				Procedimiento de enfriamiento *1	Deposición g/m ²	Capac. calorífica DSC J/g	Resistencia a la corrosión	Protección de sacrificio	Adhesión	Veloc. de enfriamiento requerida*2	Trabajabilidad	
			Zn	Mg	Al	Otro									
Ejemplo Invención	38	Chapa de acero laminado en frío	41	3	56		B	20	1,6	MB	B	B	B	B	
	39		98,9	1	0,1		B	15	1	MB	B	B	B	B	B
	40		94	1	5		B	20	1,5	MB	B	B	B	B	B
	41		88	1	11		B	30	1,7	MB	B	B	B	B	B
	42		43	1	56		B	34	1,3	MB	B	B	B	B	B
	43		37	46	17		B	30	2,5	B	B	B	B	B	B
	44		37	51	12		C	55	3,4	B	B	B	B	B	B
	45		37	58	5		B	24	1,3	B	B	B	B	B	B
	46		65,8	28	5	1Bi, 0,2W	B	33	2,8	MB	B	MB	MB	MB	B
	47		44	28	27	1Bi	B	42	2,2	MB	B	MB	MB	MB	B
	48		77,5	17	5	0,5Mo	B	46	1,9	MB	B	MB	MB	MB	B
	49		61,5	12	25	0,5W	C	75	2,1	MB	B	MB	MB	MB	B
	50		66,5	8	25	0,5Y	B	38	2,8	MB	B	MB	MB	MB	B
	51		Chapa de acero laminado en caliente	87	8	5		D	150	1,5	MB	B	B	MB	-
52	Acero de ángulos iguales	87	8	5		E	220	1,3	MB	B	B	MB	-		
Ejemplo Comparativo	53	Chapa de acero laminado en frío	85,8	3	12	0,2Si	A	90	0	MB	M	MB	M	M	
	54		40,5	3	55	1,5Si	A	60	0,1	MB	M	B	M	M	
	55		20	15	60	5Ca	B	45	5,2	MB	M	B	MB	B	
	56	Chapa de acero laminado en caliente	87	8	5		F	150	0	MB	M	B	M	-	

*1: A: Enfriamiento con gas (nitrógeno 25 °C), B: Enfriamiento por neblina (25 °C), C: Gas sobreenfriado (nitrógeno a -150 °C), D: Enfriamiento con agua, E: Enfriamiento con nitrógeno líquido, F: Enfriamiento natural *2: Combinación del Procedimiento de enfriamiento (*1) y deposición de electrodeposición capaz de conseguir una capacidad calorífica por DSC de 1 J/g o más

MB (muy bueno): Con A, más de 25 g/m², con B, más de 35 g/m², y con C, más de 60 g/m² (si la condición de B, 2 J/g o más)

B (bueno): Con A, más de 25 g/m² o menos, con B, 35 g/m² o menos, y con C, 60 g/m² o menos

M (malo): Capacidad calorífica por DSC menor de 1 J/g

Tabla 3

	Nº.	Material de acero	Composición de electrodeposición [% en masa]				Procedimiento de enfriamiento *1	Deposición g/m ²	Capacidad calorífica DSC J/g	% en Volumen de amorfa (%)	Resistencia a la corrosión	Protección acelerada	Supresión de la aceleración de la corrosión
			Zn	Mg	Al	Otros							
Ejemplo invención	1	Chapa de acero laminado en frío	50	43	5	2La	B	24	1,3	5	MB	MBMB	MB
	2		41	43	16		B	33	1,8	7	MB	B	MB
	3		67	28	5		B	33	1,6	6	MB	MB	MB
	4		44	28	25	3Ce	B	33	1,5	6	MB	B	MB
	5		82,9	17	0,1		C	15	1,1	4	MB	B	F
	6		78	17	5		B	30	1,2	5	MB	MB	B
	7		72	17	11		B	45	3,6	14	MB	MB	B
	26		94,9	5	0,1		C	15	1,1	4	MB	B	F
	43		37	46	17		B	30	2,5	10	B	B	MB
	44		37	51	12		C	55	3,4	14	B	MB	MB
	45		37	58	5		B	24	1,3	5	B	MB	MB
	46		65,8	28	5	1Bi, 0,2W	B	33	2,8	11	MB	MB	MB
	47		44	28	27	1Bi	B	42	2,2	9	MB	B	MB
50	66,5	8	25	0,5Y	B	38	2,8	11	MB	B	B		
Ejemplo comparativo	53	Chapa de acero laminado en frío	85,8	3	12	0,2Si,	A	90	0	0	MB	P	-
	54		40,5	3	55	1,5Si	A	60	0,1	0	MB	P	-
	55		20	15	60	5Ca	B	45	5,2	21	MB	P	-

*1: A: Enfriamiento con gas (nitrógeno 25 °C), B: Enfriamiento por neblina (25 °C), C: Gas sobreenfriado (nitrógeno a -150 °C), D: Enfriamiento con agua, E: Enfriamiento con nitrógeno líquido, F: enfriamiento natural

5 Como se muestra en la Tabla 1 y la Tabla 2 (continuación de la Tabla 1), el material de acero de la presente invención es superior en resistencia a la corrosión y mantiene una función suficiente en términos de adhesión de la electrodeposición, trabajabilidad, formación de escoria, etc. En particular, el material de acero de la presente invención que contiene Mg en una cantidad de 1 a 55 % en masa y Al en una cantidad de 0,07 a 45 % en masa es además superior en términos de resistencia a la corrosión. Entre estos, el material de acero de la presente invención con un equilibrio de Zn-Al-Mg de una composición del intervalo mostrado en la FIG. 2 requiere solo una pequeña velocidad de enfriamiento para la producción, de modo que podría producirse incluso con enfriamiento usando enfriamiento por neblina. Además, un material que contiene uno o más elementos seleccionados de Cr, Mn, Fe, Co, Ni y Cu tenía una adhesión particularmente mejorada, mientras que uno que contiene uno o más elementos seleccionados de La, Ce, Ca, Sn y P tenía una trabajabilidad particularmente mejorada. Adicionalmente, con Zn de 40 % en masa o menor, a veces la propiedad de prevención de corrosión de sacrificio se hace algo inferior, pero con la electrodeposición que incluye Mg y Al, se garantiza una propiedad de protección de sacrificio suficiente. Un material que contiene Bi, Mo, W o Y es superior simultáneamente tanto en el comportamiento de adhesión como de la velocidad de enfriamiento requerida.

10 Un material que no está en un intervalo de componentes químicos del material de acero electrodepositado de la presente invención o con una capacidad calorífica por DSC debida a la fase de no equilibrio menor de 1 J/g es insuficiente en resistencia a la corrosión incluso si la resistencia a la corrosión de la propia capa electrodepositada es buena, es insuficiente en la propiedad de protección de sacrificio y adolece de óxido en una proporción de área de 5 % o más en la parte del hierro metálico expuesta.

20 Como se muestra en la Tabla 3, el material de acero de la presente invención con un porcentaje en volumen de amorfa de 5 % o mayor está suprimido en la aceleración de la corrosión en el momento de la protección de sacrificio

comparado con otros tipos de acero. Este efecto se hace más notable en el intervalo de componentes definidos en la (Fórmula 6) a (Fórmula 8). Adicionalmente, el material de acero de la presente invención con Al de 14 % en masa o menor fue superior en la propiedad de protección de sacrificio comparado con otro el material de acero de la presente invención.

5 (Ejemplo 2)

Se preparó cada uno de los materiales de acero tratado en superficie mostrado en la Tabla 4 y la Tabla 5 (continuación de la Tabla 4) usando chapa de acero laminado en frío de un grosor de chapa de 0,8 mm, acero de ángulos iguales de un grosor de 10 mm y una longitud de un lado de 10 cm, o chapa de acero laminada en caliente de un grosor de chapa de 10 mm como material base.

- 10 La chapa de acero laminado en frío se cortó hasta 10 cm x 10 cm, luego de sometió a electrodeposición mediante un aparato de prueba de electrodeposición por inmersión en caliente por lotes de Resca Co., Ltd. La temperatura del baño de electrodeposición se normalizó al punto de fusión de la composición de electrodeposición, +50 °C de acuerdo con la composición de electrodeposición. El peso de recubrimiento se ajustó por limpieza con aire, luego se enfrió el material según se necesitaba mediante enfriamiento con nitrógeno gas de 25 °C, enfriamiento por neblina a 25 °C, o se enfrió mediante nitrógeno gas a baja temperatura a -150 °C para ajustar la velocidad de enfriamiento.

15 El acero de ángulos iguales se cortó en una longitud de 10 cm en la dirección longitudinal, mientras que la chapa de acero laminado en caliente se cortó en un cuadrado de 10 cm x 10 cm. Cada uno se sometió a electrodeposición por inmersión en caliente por el procedimiento de flujo usando un horno de mufla. Este se enfrió a continuación según se necesitaba mediante enfriamiento con agua o enfriamiento con nitrógeno líquido. La pieza de prueba de electrodeposición anterior se usó para cada prueba de evaluación mostrada a continuación.

20 En lo que se refiere a la velocidad de enfriamiento crítica requerida que muestra la facilidad de formación de una estructura amorfa, la estructura amorfa se forma por la capa electrodepositada de la superficie del material de acero, por lo que no siempre corresponde a la velocidad de enfriamiento masiva del material de acero. Debido a esto, el procedimiento de enfriamiento y la deposición de la electrodeposición y el porcentaje en volumen de amorfa en dicho momento se usaron para la valoración. La capacidad para formar una estructura amorfa depende poco de la composición de aleación del baño de electrodeposición. Dependiendo del procedimiento de enfriamiento, materiales que requieren reducción de la deposición de electrodeposición hasta 25 g/m² o menos con enfriamiento con nitrógeno gas, 35 g/m² o menos con enfriamiento por neblina, y 60 g/m² o menos incluso con enfriamiento por nitrógeno gas a temperatura ultrabaja que utiliza gas evaporado de nitrógeno líquido para obtener un porcentaje en volumen de amorfa de 50 % o más se consideraron como "B". Los materiales que no consiguieron un porcentaje en volumen de amorfa del 50 % incluso bajo estas condiciones se consideraron como "M". Adicionalmente, entre los materiales con una alta capacidad para formar una estructura amorfa de "B", aquellos que permiten un aumento en la deposición de la electrodeposición hasta menos de 30 g/m² por enfriamiento con nitrógeno gas, hasta menos de 45 g/m² por enfriamiento por neblina, y hasta 80 g/m² por enfriamiento con nitrógeno gas a temperatura ultrabaja que utiliza gas evaporado de nitrógeno líquido para obtener un porcentaje en volumen de amorfa no menor de 50 % se consideraron como "MB", mientras que aquellos que producen un porcentaje en volumen de amorfa de 50 % o más incluso bajo condiciones de 30 g/m² o más por enfriamiento con nitrógeno gas, 45 g/m² o más por enfriamiento por neblina, y 80 g/m² o más por enfriamiento por nitrógeno gas a temperatura ultrabaja que utiliza gas evaporado de nitrógeno líquido se consideraron como "MBMB".

35 40 El estado de la escoria en el momento de la producción de electrodeposición se observó visualmente. Un material con una gran cantidad de escoria y difícil electrodeposición se consideró como "M", uno con una cantidad relativamente grande de escoria y posible electrodeposición se consideró como "P", uno con una pequeña cantidad de escoria y fácil producción de electrodeposición se consideró como "B", y uno con una cantidad extremadamente pequeña de escoria, fácil producción de electrodeposición y propiedades relativamente buenas de la superficie de electrodeposición se consideró como "MB".

45 La deposición de electrodeposición se midió por la pérdida de masa debida a la disolución por ácido de la capa electrodepositada. Los componentes de aleación en la electrodeposición se determinaron por análisis de una solución en la que se disolvió la capa electrodepositada por un ácido por análisis de espectroscopía ICP (plasma de acoplamiento inductivo).

50 El porcentaje en volumen de la estructura amorfa de la capa electrodepositada se determinó obteniendo dos piezas delgadas para su uso en microscopio electrónico de transmisión en cada una de las posiciones dividiendo el grosor de la capa electrodepositada de la pieza de prueba en cinco partes iguales, midiendo la proporción de área de la región amorfa de cada campo por análisis de imagen usando un ordenador, y tomando el valor medio de las proporciones de área de las regiones amorfas de todos los campos como el porcentaje en volumen de la estructura amorfa.

55 La prueba de corrosión se llevó a cabo basándose en la prueba de pulverización de sal (SST) descrita en JIS-Z-2371. Sin embargo, para la evaluación se usó la pérdida por corrosión después de realizar una prueba usando una concentración de agua salada de 10 g/l durante 3000 horas. Un material con menos de 2 g/m² se consideró como

ES 2 601 392 T3

“MB”, 2 a 5 g/m² como “B”, 5 a 10 g/m² como “P”, y más de 10 g/m² como “M”.

5 La adhesión de la electrodeposición se evaluó para una chapa de acero laminado en frío doblando la pieza de prueba electrodepositada 180° con la capa electrodepositada en la cara externa, llevando a cabo lo que se denomina prueba de doblado de la adhesión 0T, luego pelando la capa electrodepositada de la parte doblada mediante una cinta adhesiva. Se evaluó una muestra sin pelado como “MB”, una muestra con pelado, pero sin pieza pelada con una longitud máxima mayor de 0,1 mm alrededor de 10 mm de longitud de la parte doblada y con cinco o menos piezas peladas con una longitud máxima de 0,1 mm o menor se evaluó como “B”, igualmente una muestra con seis a 10 piezas peladas de un tamaño de 0,1 mm o menor se evaluó como “P”; y una muestra con una o más piezas peladas de un tamaño mayor de 0,1 mm o más de 10 piezas peladas de un tamaño de 0,1 mm o menor se evaluó como “M”.

10 Para la adhesión de la electrodeposición de acero de ángulos iguales y la chapa de acero laminado en caliente, la capa electrodepositada se sometió a una prueba de pelado por cinta adhesiva sin doblar y se evaluó de forma similar. Es decir, se evaluó una muestra sin pelado como “MB”, una muestra con pelado, pero sin pieza pelada con una longitud máxima mayor de 0,1 mm en la región cuadrada de 10mm x 10mm y con cinco o menos piezas peladas con una longitud máxima de 0,1 mm o menor se evaluó como “B”, igualmente una muestra con seis a 10 piezas peladas de un tamaño mayor de 0,1 o más de seis piezas peladas mayores de 0,1 mm o más de 10 piezas peladas de un tamaño de 0,1 mm o menor se evaluó como “P”. Con la chapa de acero laminado en frío y acero de ángulos iguales o chapa de acero laminado en caliente, la comparación directa no es posible, pero es posible una comparación relativa en estos tipos de aceros.

15 La trabajabilidad de la capa electrodepositada se evaluó por el diámetro del círculo inscrito máximo en el que no se observan fisuras en la capa electrodepositada por una prueba de doblado de 180°. Sin embargo, cuando se usa como la unidad del diámetro del círculo inscrito el grosor de la chapa, T, una muestra con un diámetro del círculo inscrito máximo sin fisuras de 0T, es decir, sin fisuras observadas incluso con doblado de la adhesión, se evaluó como “MB”, una muestra con un diámetro del círculo inscrito máximo de 1T se evaluó como “B”, una muestra con un diámetro del círculo inscrito máximo de 2T a 3T se evaluó como “P”, y una muestra con 4T o más se evaluó como “M”. El acero de ángulos iguales y la chapa de acero laminado en caliente no son materiales que requieran esta evaluación, por lo que no se evaluaron como se indica como “-”.

20
25

Tabla 4

	Nº.	Material de acero	Composición de electrodeposición % en masa					Deposición g/m ²	Procedimiento de enfriamiento*1	% en Volumen de amorfa (%)	Resistencia a la corrosión	Adhesión de la electrodeposición	Velocidad de enfriamiento requerida*2	Trabajabilidad	Escoria	
			Zn	Mg	Ca	Al	Otro									
Ejemplo. Invención	61	Acero laminado en frío	41,9	52	6	0,1		80	A	100	B	B	MBMB	B	B	
	62		46,4	52	1,5	0,1		50	A	100	B	B	MBMB	B	B	
	63		51,7	40	8	0,1	0,2Mn	60	A	100	B	MB	MBMB	B	B	
	64		41	40	8	11		60	A	100	B	B	MBMB	B	B	
	65		54,7	40	5	0,1	0,2Sn	90	A	100	B	B	MBMB	MB	B	
	66		61,9	35	1,5	0,1	1Mn, 0,5Sn	45	A	100	B	MB	MBMB	MB	B	
	67		52,2	35	1,5	11	3Sn	50	A	100	B	B	MBMB	MB	B	
	68		63,9	30	6	0,1		55	C	80	B	B	B	B	B	
	69		67,7	30	2	0,1	0,2La	30	A	70	B	B	MBMB	MB	B	
	70		70,9	20	9	0,1		50	C	70	MB	B	B	B	MB	
	71		66	20	9	5		50	C	70	MB	B	B	B	MB	
	72		60	20	9	11		50	C	70	MB	B	B	B	MB	
	73		48	20	9	23		50	C	70	MB	B	B	B	MB	
	74		74,7	20	5	0,1	0,2Co	45	C	70	MB	MB	B	B	B	MB
	75		70	20	5	5		50	C	70	MB	B	B	B	B	MB
	76		77,9	20	2	0,1		50	C	60	MB	B	B	B	B	MB
	77		76,9	14	9	0,1		30	C	80	MB	B	B	B	B	MB
	78		42	14	9	35		25	C	80	B	B	B	B	B	B
	79		80,9	14	5	0,1		30	C	80	MB	B	B	B	B	MB
	80		78	14	5	3		40	C	70	MB	B	B	B	B	MB
	81		76	14	5	5		45	C	65	MB	B	B	B	B	MB
	82		83,9	14	2	0,1		60	C	70	MB	B	B	B	B	MB
	83		82,9	8	9	0,1		60	C	90	MB	B	B	B	B	MB
	84		80	8	9	3		35	C	80	MB	B	B	B	B	MB
	85		86,9	8	5	0,1		40	C	80	MB	B	B	B	B	MB

Tabla 5 (continuación de la Tabla 4)

	Nº.	Material de acero	Composición de electrodeposición % en masa					Deposición g/m ²	Procedimiento de enfriamiento*1	% en volumen de amorfa (%)	Resistencia a la corrosión	Adhesión de la electrodeposición	Velocidad de enfriamiento requerida*2	Trabajabilidad	Escoria
			Zn	Mg	Ca	Al	Otro								
Ejemplo Invención	86	Chapa de acero laminado en frío	89,9	8	2	0,1		45	C	70	MB	B	B	B	MB
	87		87,9	3	9	0,1		45	C	90	MB	B	B	B	MB
	88		85	3	9	3		40	C	80	MB	B	B	B	MB
	89		82,7	3	9	5	0,3Cu	40	C	70	MB	MB	B	B	MB
	90		91,9	3	5	0,1		35	C	70	MB	B	B	B	MB
	91		88,8	3	5	3	0,2La	30,	A	60	MB	B	MBMB	MB	MB
	92		93,9	3	3	0,1		35	C	60	MB	B	B	B	MB
	93		89,4	1,5	9	0,1		35	C	80	MB	B	B	B	MB
	94		86,5	1,5	9	3		40	C	70	MB	B	B	B	MB
	95		93,4	1,5	5	0,1		40	C	60	MB	B	B	B	MB
	96		35,9	58	6	0,1		40	B	100	P	B	MB	B	B
	97		38,9	56	5	0,1		75	C	100	P	B	MB	B	B
	98		38	56	5	1		40	B	100	P	B	MB	B	B
	99		57	27	8	8	70	70	C	100	B	B	MB	B	B
	100		59	31	1,5	8,5		65	C	100	B	B	MB	B	B
	101		40,9	52	6	0,1	1Mo	40	A	100	B	MB	MBMB	B	B
102	63,4	30	6	0,1	0,5V	50	B	80	B	MB	MBMB	B	B		
103	68,9	20	9	0,1	2Ag	95	C	70	MB	MB	MBMB	B	MB		
104	59,5	20	9	11	0,5Y	55	B	70	MB	MB	MBMB	B	MB		
	105	Chapa de acero laminado en caliente	51,7	40	8	0,1	0,2Mn	150	D	100	B	MB	MBMB	-	B
	106	Acero de ángulos iguales	55,7	38	6	0,1	0,2Ni	220	E	100	B	MB	MBMB	-	B
Ejemplo comparativo	107	Chapa de acero laminado en frío	84,5	3	0,5	12		55	A	0	M	P	M	M	B
	108		97,5	0,5	2	0,1		60	A	0	M	P	M	M	P
	109		43,5		-	55	1,5Si	60	A	0	B	B	M	M	B
	110		30,5	8,5	61	-		100	A	100	M	M	MBMB	M	M

*1: A: Enfriamiento con gas (nitrógeno 25 °C), B: Enfriamiento por neblina (25 °C), C: Gas sobreenfriado (nitrógeno a -150 °C), D: Enfriamiento con agua, E: Enfriamiento con nitrógeno líquido,
*2: Combinación del Procedimiento de enfriamiento (*1) y deposición de electrodeposición capaz de conseguir un porcentaje en volumen de amorfa de 50 % o más

MBMB: Con A, más de 30 g/m², con B, más de 45 g/m², y con C, más de 80 g/m²
MB: Con A de 25 a 30 g/m², con B, 35 a 45 g/m², y con C, 60 a 80 g/m²
B: Con A, 25 g/m² o menos, con B, 35 g/m² o menos, y con C, 60 g/m² o menos
M: Porcentaje en volumen de amorfa de 50 % o menos incluso bajo las condiciones B

Como se muestra en la Tabla 4 y la Tabla 5 (continuación de la Tabla 4), el material de acero de la presente invención es superior en resistencia a la corrosión y mantiene una función suficiente en términos de adhesión de la

- electrodeposición, trabajabilidad, formación de escoria, etc. En particular, el material de acero de la presente invención que contiene Mg en una cantidad de 1 a 55 % en masa, Ca en 1 a 45 % en masa, y Al en una cantidad de 0,07 a 45 % en masa es además superior en términos de adhesión de la electrodeposición y trabajabilidad. Entre estos, un material que contiene Mg en 1 a 25 % en masa, Ca en 1 a 10 % en masa, y Al en 0,07 a 25 % en masa es además superior en resistencia a la corrosión. De forma alternativa, un material que especifica el Mg como 25 a 60 % en masa, en particular 34 a 55 % en masa, y que contiene Ca en 1 a 10 % en masa y Al en 0,07 a 25 % en masa exhibió una resistencia a la corrosión en los materiales de acero de la presente invención, pero fue particularmente alta en la capacidad para formar una estructura amorfa y permitió la producción de material de acero electrodepositado de una gran deposición con una buena eficiencia mediante un aparato de enfriamiento asequible.
- Adicionalmente un material que contiene uno o más elementos seleccionados de Cr, Mn, Fe, Co, Ni y Cu tenía una adhesión particularmente mejorada, mientras que un material que contenía uno o más elementos seleccionados de La, Sn y P tenía una trabajabilidad particularmente mejorada. Adicionalmente, un material que contenía uno o más elementos seleccionados de Bi, Mo, W, Si, Ti, V, Ag e Y tenía mejoradas tanto la adhesión como la capacidad para formar una estructura amorfa.
- El material de acero comparativo que no tiene el intervalo de componentes del material de acero electrodepositado de la presente invención o con un pequeño porcentaje en volumen de amorfa fue insuficiente en la resistencia a la corrosión o incluso si fue bueno en la resistencia a la corrosión, fue insuficiente en la trabajabilidad.
- El material de acero galvanizado por inmersión en caliente de alta resistencia a la corrosión de la presente invención puede producirse por un procedimiento de electrodeposición por inmersión en caliente convencional y tiene una alta resistencia a la corrosión y es superior en la propiedad de protección de sacrificio. Además, el material de acero que tiene una fase amorfa de la presente invención es superior en resistencia a la corrosión y trabajabilidad comparado con una electrodeposición por inmersión en caliente cristalina. Esto puede aplicarse ampliamente a automóviles, edificaciones y residencias, y similares y mejora el tiempo de vida de los miembros y contribuye en gran medida a la utilización efectiva de recursos, a la reducción de la carga medioambiental, y a disminuir la mano de obra y los costes de mantenimiento mientras que mantiene una capacidad de producción similar a la del pasado.

REIVINDICACIONES

1. Un material de acero galvanizado por inmersión en caliente de alta resistencia a la corrosión caracterizado por tener una capa electrodepositada de aleación que tiene una composición que consiste en, en % en masa,
- Zn en una cantidad de 35 % o más,
- 5 Mg: 1 a 60 %,
Al: 0,07 a 59 %, y
opcionalmente uno o más elementos seleccionados de entre Cr, Mn, Fe, Co, Ni y Cu en un total de 0,1 a 10 %,
opcionalmente uno o más elementos seleccionados de Bi, Mo, W e Y en un total de 0,1 a 10 %,
opcionalmente uno o más de La: 0,1 a 10 %, Ce: 0,1 a 10 %, Ca: 0,1 a 10 %, Sn: 0,1 a 10 %, P: 0,005 a 2 %, y Si:
- 10 0,02 a 7 %, adicionalmente opcionalmente Hf y Zr en un total de 2 a 35 % y por que dicha capa electrodepositada de aleación contiene una fase de no equilibrio con una capacidad calorífica por calorimetría de barrido diferencial de una velocidad de aumento de temperatura de 0,5 °C/s de 1 J/g o más.
- 15 2. Un material de acero galvanizado por inmersión en caliente de alta resistencia a la corrosión según la reivindicación 1 en el que dicho Zn es 40 % o más.
3. Un material de acero galvanizado por inmersión en caliente de alta resistencia a la corrosión según la reivindicación 1 en el que dicha capa electrodepositada contiene, en % en masa, Zn: 40 % o más, Mg: 1 a 45 %, y Al: 0,07 a 59 %.
- 20 4. Un material de acero galvanizado por inmersión en caliente de alta resistencia a la corrosión según las reivindicaciones 1 a 3 en el que los contenidos de Mg y Al en dicha capa electrodepositada de aleación satisfacen las relaciones de las siguientes (Fórmula 1) a (Fórmula 5):
- | | | |
|----|--|-------------|
| | $40 \leq \% \text{ en masa de Zn} \leq 94,3$ | (Fórmula 1) |
| | $0,08 \leq \% \text{ en masa de Al} \leq 20$ | (Fórmula 2) |
| | $3 \leq \% \text{ en masa de Mg} \leq 18$ | (Fórmula 3) |
| 25 | $\% \text{ de Al} \leq 2x \% \text{ en masa de Mg}$ | (Fórmula 4) |
| | $\% \text{ de Al} \geq 1,24x \% \text{ en masa de Mg}$ | (Fórmula 5) |
- 30 5. Un material de acero galvanizado por inmersión en caliente de alta resistencia a la corrosión según la reivindicación 1 en el que dicha capa electrodepositada contiene una fase amorfa en un % en volumen de 5 % o más y opcionalmente uno o más de Ca, Y, La en un total de, en % en masa, 0,1 a 10 %.
6. Un material de acero galvanizado por inmersión en caliente de alta resistencia a la corrosión según la reivindicación 5 en el que dicha capa electrodepositada contiene Al y Mg y los contenidos de Zn, Al y Mg satisfacen las relaciones de las siguientes (Fórmula 6) a (Fórmula 8):
- | | | |
|----|--|-------------|
| | $35 \leq \% \text{ en masa de Zn} \leq 75$ | (Fórmula 6) |
| | $0,08 \leq \% \text{ en masa de Al} \leq 25$ | (Fórmula 7) |
| 35 | $22 \leq \% \text{ en masa de Mg} \leq 60$ | (Fórmula 8) |
7. Un material de acero galvanizado por inmersión en caliente de alta resistencia a la corrosión según la reivindicación 5 o 6 en el que un contenido de Al en dicha capa electrodepositada de aleación es 14 % en masa o menor.
- 40 8. Un material de acero galvanizado por inmersión en caliente de alta resistencia a la corrosión según la reivindicación 1 caracterizado por que 50 % o más en % en volumen en dicha capa electrodepositada de aleación es una fase amorfa.
9. Un material de acero galvanizado por inmersión en caliente de alta resistencia a la corrosión según la reivindicación 8 en el que dicha capa electrodepositada de aleación contiene, en % en masa, Zn: 35 a 60 %, Mg: 25 a 60 %, Ca: 1 a 10 %, y Al: 0,07 a 25 % y tiene un resto de impurezas inevitables.
- 45 10. Un material de acero galvanizado por inmersión en caliente de alta resistencia a la corrosión según una

cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 que contiene dicha capa electrodepositada de aleación al menos en parte de la superficie del material de acero.

FIG. 1

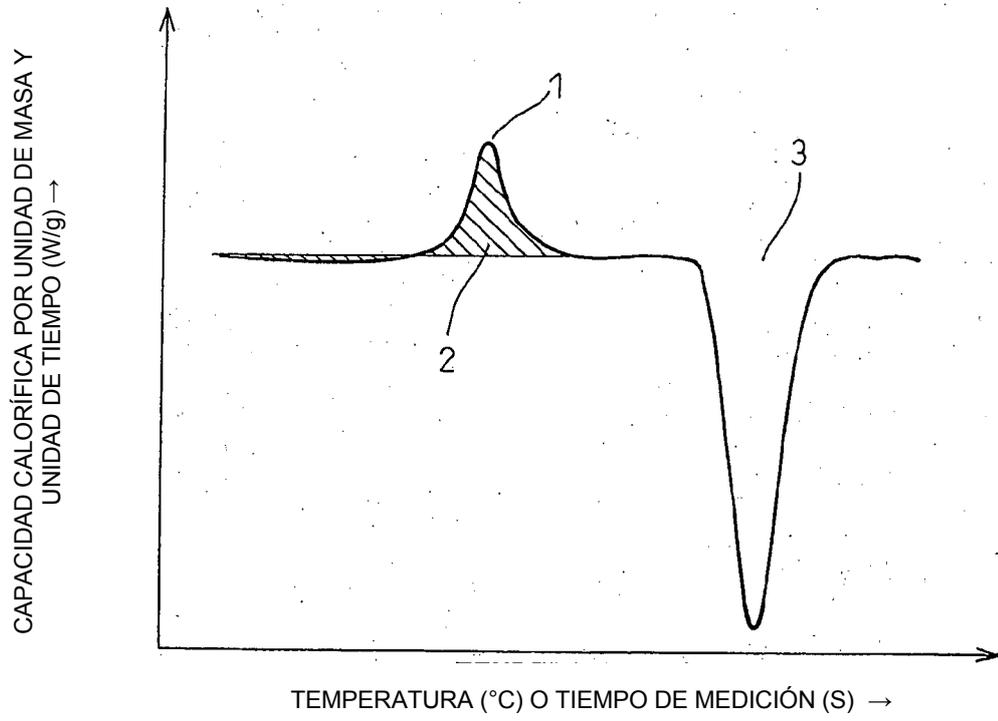


FIG. 2

