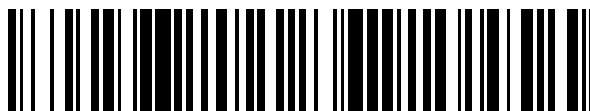


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 632 618**

51 Int. Cl.:

B32B 15/01	(2006.01) C22C 38/16	(2006.01)
B32B 15/20	(2006.01) C22C 38/32	(2006.01)
C23C 2/02	(2006.01) C22C 38/38	(2006.01)
C23C 2/06	(2006.01) C23C 28/00	(2006.01)
C23C 2/40	(2006.01)	
C25D 3/20	(2006.01)	
C25D 3/38	(2006.01)	
C22C 38/02	(2006.01)	
C22C 38/04	(2006.01)	
C22C 38/06	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.02.2014** **PCT/EP2014/000380**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.08.2014** **WO14124749**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.02.2014** **E 14705976 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.06.2017** **EP 2956296**

54 Título: **Acero recubierto adecuado para galvanización por inmersión en caliente**

30 Prioridad:

12.02.2013 EP 13000713

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

14.09.2017

73 Titular/es:

TATA STEEL IJMUIDEN BV (100.0%)
Wenckebachstraat1
NL-1951 JZ VELSEN-NOORD, NL

72 Inventor/es:

BLEEKER, ROBERT y
ZUIJDERWIJK, MARGA JOSINA

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 632 618 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

Acero recubierto adecuado para galvanización por inmersión en caliente

5 La invención se refiere a un sustrato de lámina recubierto adecuado para galvanización por inmersión en caliente y a un método para la fabricación del mismo.

10 Los aceros de alta resistencia tal como los aceros de fase doble (DP), los aceros de alta resistencia avanzados (AHSS) o aceros de ultra alta resistencia (UHSS) se caracterizan por tener un límite elástico muy alto y una alta capacidad de alargamiento. Por esta razón, el uso de dichos aceros en la fabricación de vehículos automotores ha aumentado en años recientes en respuesta a las demandas colocadas a la industria automotriz para reducir el peso de los vehículos automotores sin sacrificar la seguridad de los pasajeros.

15 Con el fin de proteger dichos aceros de alta resistencia de la corrosión, normalmente se aplica un recubrimiento de zinc o de aleación de zinc mediante galvanización por inmersión en caliente. En razón a que los aceros de alta resistencia normalmente contienen un alto contenido de elementos de aleaciones, por ejemplo, Al, Si, Cr y Mn, se sabe que se forman óxidos metálicos en la superficie del acero durante el tratamiento de recocido que procede a la galvanización por inmersión en caliente. Desafortunadamente, estos óxidos metálicos reducen la adhesión del zinc y/o humectación del zinc en una medida en que el recubrimiento galvanizado obtenido es de un nivel inaceptable.

20 Un método para reducir la formación de óxidos metálicos en la superficie del acero es controlar la atmósfera en el horno de recocido. Esto se puede alcanzar al controlar primero la atmósfera dentro de un horno de fuego directo (DFF) con el fin de obtener una capa de óxido de hierro adyacente a la superficie del acero que sea capaz de inhibir la segregación de los elementos de aleación. La capa de óxido de hierro puede luego ser reducida en un horno de tubos radiantes (RTF) para promover la formación de una capa metálica de hierro que esté substancialmente libre de óxidos metálicos, y que presente características de adhesión de zinc y/o humectación de zinc mejoradas. Sin embargo, este proceso es difícil de implementar y el éxito del proceso depende en gran medida del tipo de acero de alta resistencia que se utilice.

25 Otro método es decapar el acero recocido para retirar los óxidos metálicos antes de galvanización por inmersión en caliente. Esto generalmente implica las etapas de sumergir el acero en una solución de decapado ácido y después calentar el acero decapado a una temperatura justo por encima de la temperatura del baño de zinc. El acero caliente y decapado se galvaniza en caliente. Aunque este método resulta en general en un recubrimiento galvanizado de un nivel de calidad aceptable, este proceso de "calor para recubrir" es laborioso y costoso.

30 Un método adicional para reducir la ocurrencia de óxidos metálicos en la superficie del acero es aplicar electrolíticamente una capa (tenue) de estaño de Fe adyacente al acero de alta resistencia antes de recocido. Este método ha mostrado reducir la ocurrencia de óxidos de Mn, Al y Si en la superficie del acero, pero sólo cuando se aplica la capa tenue de Fe como una capa gruesa, haciendo este método prohibitivamente costoso. Más aún, este método no es adecuado para evitar que los óxidos metálicos se formen en todos los tipos de acero de alta resistencia. Las capas tenues de Fe son menos adecuadas para reducir la ocurrencia de óxidos Mn en la superficie del acero.

35 También se sabe proporcionar capas tenues de cobre sobre láminas de alta resistencia para reducir la segregación de Al, Mn y Si, pero este método tiene la desventaja de que el cobre se puede disolver en el baño de zinc. Esto no sólo conduce a la contaminación del baño propiamente dicho, sino que el cobre también puede impedir la formación de una capa inter metálica de Fe-Al que se forma durante la galvanización por inmersión en caliente, y que normalmente es necesaria para obtener buena adhesión del zinc. Adicionalmente, se sabe que las capas tenues de cobre que son recocidas antes de galvanización por inmersión en caliente presentan pobre humectación de zinc.

40 El documento US 2012/100391 A1 divulga aceros de alta resistencia galvanizados por inmersión en caliente.

50 Es un objeto de la invención proporcionar un acero recubierto que evite o por lo menos reduce la disolución de capas tenues metálicas tal como cobre durante galvanización por inmersión en caliente.

55 Es otro objeto de la invención proporcionar un acero recubierto para evitar o por lo menos reducir la segregación de elementos de aleación durante la galvanización por inmersión en caliente.

Aun es otro objeto de la invención proporcionar un sustrato de acero galvanizado por inmersión en caliente que tiene propiedades de soldabilidad mejoradas.

60 Es un objeto adicional de la invención evitar o por lo menos reducir el alcance de contaminación de un baño de galvanización durante la galvanización por inmersión en caliente de sustratos de aceros recubiertos.

También es un objeto de la invención proporcionar un acero recubierto que presente humectación en zinc mejorada durante galvanización por inmersión en caliente.

65

Uno o más de estos objetivos se alcanzan de acuerdo con un primer aspecto de la invención en el que se proporciona un sustrato de acero recubierto adecuado para galvanización por inmersión en caliente, que comprende una banda de acero, sustrato blanco o lamina que contiene uno o más de Al, Si, Cr y Mn como elementos de aleación y una capa tenue metálica sobre esta, caracterizado porque la capa tenue metálica comprende:

- una primera capa tenue adyacente al sustrato de acero para reducir la segregación de elementos de aleación, la primera capa tenue comprende Cu como el constituyente principal

y

- una segunda capa tenue para retener la primera capa tenue durante galvanización por inmersión en caliente, la segunda capa tenue contiene Fe como el constituyente principal.

Se ha encontrado que el sustrato de acero recubierto de la invención es muy adecuado para galvanización por inmersión en caliente debido a que la presencia de la primera capa tenue reduce la segregación de superficie de los elementos de aleación en el acero que reduce la adhesión del zinc y/o humectación de zinc, mientras que la segunda capa tenue permite la retención mejorada de la primera capa tenue de tal manera que se puede reducir la contaminación del baño de zinc fundido con uno o más metales de la primera capa tenue. También se obtiene buena humectación de zinc. La contribución de la segunda capa tenue en la reducción de la segregación de óxido es solamente marginal.

Cuando el sustrato de acero recubierto solo comprende la segunda capa tenue por ejemplo una capa tenue de Fe, los óxidos que se forman después de recocidos sobre la capa tenue de Fe o en la superficie del sustrato de acero no se retiran durante galvanización por inmersión en caliente, lo que resulta en reducción de adhesión y/o humectación de zinc. Cuando la primera capa, por ejemplo, una capa tenue de Cu se proporciona adyacente a la superficie de sustrato de acero, los óxidos se forman aun sobre la capa tenue de Fe pero no como una capa homogénea. De esta manera, durante la galvanización por inmersión en caliente el zinc fundido reacciona con Cu mediante difusión a través de partes no oxidadas de la capa tenue de Fe. El Zinc fundido también reacciona con Cu al difundirse a través de los poros de la capa tenue de Fe en regiones en donde el alcance de la oxidación de la superficie de capa tenue de Fe es baja. Como consecuencia, la capa tenue de Fe y los óxidos sobre esta se tomarán como partículas pequeñas en el recubrimiento de zinc, lo que permite que el Fe en el acero reaccione con Al en zinc para proporcionar una capa de inhibición que comprende Fe y Al que tiene muy buenas propiedades de adhesión de zinc y/o humectación de zinc.

En una realización preferida la primera capa tenue comprende Cu como el constituyente principal. Se ha encontrado que la primera capa tenue es particularmente efectiva en reducir la segregación de superficie de Al y Si cuando la primera capa tenue comprende Cu como un constituyente principal. El término constituyente principal significa una capa tenue que tiene un contenido de más de 50% en peso de un metal por ejemplo Cu o Fe. También se ha encontrado que la segunda capa tenue reduce la disolución de Cu en zinc, lo que se atribuye al hierro en la segunda capa tenue que inhibe el índice de reacción entre Cu y zinc en el baño de zinc. Esto tiene la ventaja de que la primera capa tenue es retenida en una mayor medida. La segunda capa tenue también resulta en buena humectación de zinc.

Preferiblemente la primera capa tenue contiene por lo menos 90% en peso de Cu.

En una realización preferida la primera capa tenue consiste de Cu. Cuando la primera capa tenue consiste de Cu, la superficie de segregación de Al y Si se reduce aún más con relación a las primeras capas tenues que contienen cobre y otro metal.

En una realización preferida la segunda capa tenue se proporciona adyacente a la primera capa tenue. Preferiblemente la segunda capa tenue consiste de Fe.

En una realización preferida la primera capa tenue tiene un peso de recubrimiento entre 0.5 y 6.0 g/m². Las primeras capas tenues que tienen un peso de recubrimiento de menos de 0.5 g/m² se encuentran que son menos efectivas en la prevención de la segregación de superficie de los elementos de aleación tal como Al, Si, Cr y Mn, mientras que un primer recubrimiento de capa tenue pesa por encima de 6.0 g/m² lo que es menos preferido en vista de los costes adicionales implicados en la producción de dichas capas. Preferiblemente la primera capa tenue tiene un peso de recubrimiento entre 1.0 y 3.0 g/m².

En una realización preferida la segunda capa tenue tiene un peso de recubrimiento entre 1.0 y 6.0 g/m². Se encontró que un segundo peso de recubrimiento de capa tenue de menos de 1.0 g/m² era menos adecuado para retener la primera capa tenue, particularmente cuando la primera capa tenue comprende o consiste de Cu. Se prefiere no exceder un segundo peso de recubrimiento de capa tenue de 6.0 g/m² de otra forma los costes asociados con proporcionar dichas capas son muy altos. Preferiblemente la primera capa tenue tiene un peso de recubrimiento entre 1.0 y 3.0 g/m².

En una realización preferida de la invención el sustrato de acero se selecciona de acero de fase doble (DP), acero de plasticidad inducida por transformación (TRIP), acero de fase doble asistida por TRIP (TADP), acero de plasticidad inducida por Maclaje (TWIP), acero eléctrico y sustratos de acero de boro.

- En una realización preferida el sustrato de acero contiene en porcentaje en % peso:: 0.01-1 % C, 0.15-15 % Mn, 0.005-3.5 % Si, 0.01-2 % Al, 0.01-2 % Cr, 0.01-0.5 % Mo, 5 a 1000 ppm N, a lo sumo 0.1 % P, a lo sumo 0.15 % S, opcionalmente uno o más de 0.01-0.1% Nb, 0.002-0.15 % Ti, 0.02-0.2 % V, 0.1-60 ppm B, el resto es hierro e impurezas inevitables. Dicho sustrato de acero es adecuado para el recubrimiento tenue.
- En una realización de la invención el sustrato de acero contiene por lo menos un 1.0 % en peso de Si, preferiblemente entre 1.0 y 2.0% en peso de Si.
- En otra realización de la invención el sustrato de acero contiene por lo menos 10% de Mn, preferiblemente entre 12 y 15% en peso de Mn.
- En una realización preferida de la invención el sustrato de acero contiene 0.01-2% en peso de Al.
- En una realización preferida el sustrato de acero está en una condición completamente dura.
- En una realización preferida el sustrato de acero recubierto comprende adicionalmente un recubrimiento galvanizado o galvanizado recocido. El recubrimiento con zinc o aleación de zinc proporcionado por la galvanización por inmersión en caliente o por galvanización recocido protege el sustrato de acero de la corrosión durante almacenamiento y/o uso posterior. Dichos sustratos de acero galvanizados o galvanizados recocidos también presentan propiedades de soldabilidad mejoradas con relación a los sustratos de acero galvanizados o galvanizados recocidos sin la primera capa tenue. Para las primeras capas tenues que contienen Cu, la mejora en la soldabilidad se atribuye a una capa inter metálica de FeAl que contiene Cu que se forma en la superficie del acero, que extiende la vida del electrodo y promueve mejor la transferencia de calor. Esto reduce el efecto negativo de las partículas de zinc en la degradación de los electrodos.
- En una realización preferida el recubrimiento galvanizado o galvanizado recocido comprende una aleación de zinc, comprende una aleación de zinc 0.3-6% en peso de Al y 0.3-5% en peso de Mg, el resto es zinc e impurezas inevitables. Se encuentra que dichos recubrimientos exhiben muy buenas propiedades de protección contra la corrosión y son compatibles con el sustrato de acero con recubrimiento tenue. La adición de aluminio y magnesio también mejora la dureza del recubrimiento galvanizado, lo que significa mejores propiedades anti grietas y por lo tanto menos contaminación de las herramientas.
- Preferiblemente el recubrimiento de aleación de zinc comprende 1.0-3.5% en peso de Al y 1.0-3.5 % en peso de Mg. Dichos recubrimientos presentan buena compatibilidad con el sustrato con recubrimiento tenue. Estas cantidades también resultan en un recubrimiento de aleación de zinc que presenta buena resistencia a la corrosión y soldabilidad. Al proporcionar un recubrimiento de aleación de zinc que comprende 1.4-2.2% en peso de Al y 1.4-2.2% en peso de Mg, se obtiene buena protección contra la corrosión mientras que se puede mejorar la soldabilidad del recubrimiento de aleación de zinc. Adicionalmente, más aún dichos recubrimientos son menos costosos de fabricar.
- El recubrimiento de aleación de zinc Zn-Al-Mg también puede comprender uno o más elementos adicionales seleccionados del grupo que consiste Pb, Sb, Ti, Ca, Mn, Sn, La, Ce, Cr, Ni, Zr, Bi, Si y Fe. Preferiblemente la cantidad total del elemento es a lo sumo 0,2% en peso.
- De acuerdo con un segundo aspecto de la invención se proporciona un método para fabricar un sustrato de lámina recubierto, que comprende las etapas de proporcionar una banda de acero, lámina o sustrato blanco que contiene uno o más de Al, Si, Cr y Mn como elementos de aleación y proporciona una capa tenue metálica sobre esta, en el que la capa tenue metálica se proporciona al:
- depositar una primera capa tenue metálica adyacente al sustrato de acero para reducir la segregación de los elementos de aleación, la primera capa tenue metálica comprende Cu como el constituyente principal
- y
- depositar una segunda capa tenue metálica para retener la primera capa tenue metálica durante la galvanización por inmersión en caliente, la segunda capa tenue metálica contiene la Fe como el constituyente principal.
- Preferiblemente la primera capa tenue metálica y/o la segunda capa tenue metálica se depositan utilizando deposición electrolítica en razón a que dichas capas presentan muy buena adherencia y baja porosidad haciéndolos adecuados a los sustratos para etapas de procesamiento posterior.
- En una realización preferida la primera capa tenue metálica y/o la segunda capa tenue metálica se depositan utilizando técnicas de deposición no electrolítica tal como deposición de vapor física o deposición de vapor químico. El uso de técnicas de deposición no electrolíticas en lugar de deposición electrolítica resulta en un proceso de fabricación menos costoso. También es posible proporcionar una primera capa tenue por inmersión, pero generalmente resulta en recubrimientos más gruesas que son menos preferidos.

En una realización preferida el método comprende la etapa adicional de galvanizar en caliente o galvanización recosido del sustrato de acero con recubrimiento tenue. Preferiblemente, el sustrato de acero con recubrimiento tenue está provisto con un recubrimiento por inmersión en caliente de aleación zinc, más preferiblemente un recubrimiento de aleación de zinc que comprende 0.3-6% en peso de Al y 0.3-5% en peso de Mg, el resto es zinc e impurezas inevitables.

Ejemplos

La invención se aclarará ahora por vía de ejemplo. Estos ejemplos están destinados a permitir a aquellos expertos en la técnica practicar la invención y no limitar el alcance de la invención en ninguna forma como se define por las reivindicaciones.

Ejemplo 1: Composición de acero

Se galvaniza en calor una variedad de aceros que tienen alto contenido de elementos de aleación. Estos aceros y sus composiciones se muestran en la tabla 1 adelante.

Tabla 1: Composiciones de acero

	Elemento (% en peso)								
Acero	C	Mn	Si	Al	Cr	Cu	Ni	Ti	B
Eléctrico	0.07	0.26	3.2	0.02	0.02	0.16	0.05	0.03	-
TWIP	0.4	14	0.25	1.9	0.1	0.04	0.08	-	-
Boro	0.1	0.06	1.2	0.06	0.3	0.05	-	-	0.003

Ejemplo 2: Preparación de un acero recubierto que comprende una capa tenue de Cu no electrolítica y una capa tenue de Fe sobre esta.

Se proporciona un sustrato de acero que tiene un alto contenido de elementos de aleación (véase tabla 1) y posteriormente se sumerge en una solución de decapado ácido por 15 segundos a 80° C. Para aplicar la capa tenue de Cu, el acero de decapado se enjuaga con agua desmineralizada y luego se sumerge en una solución de CuSO₄·5H₂O (25 g/l; pH2) a presión y temperatura ambiente. Finalmente, el acero con recubrimiento tenue Cu se enjuaga con etanol y se seca utilizando aire caliente. Para aplicar la capa tenue de Fe electrolítica, se sumerge el acero con recubrimiento tenue Cu en una solución de H₂SO₄ (98%, 50 g/l), se enjuaga con agua desmineralizada y luego se sumerge en una solución de FeSO₄·7H₂O (240 g/l; pH3, 50° C). Se aplica una densidad de corriente de 500 A/dm² durante 7 o 21 segundos para proporcionar una capa tenue de Fe electrolítico de 1 o 3 g/m² respectivamente. Finalmente, el acero recubierto se enjuaga con etanol y se seca utilizando aire caliente.

Ejemplo 3: La preparación de un acero recubierto que comprende una capa tenue de Cu electrolítica y una capa tenue de Fe electrolítica sobre esta.

Un sustrato de acero que tiene un alto contenido de elementos de aleación se sumerge en una solución de H₂SO₄ (98%, 50 g/l), se enjuaga con agua desmineralizada y luego se sumerge en una solución de CuSO₄·5H₂O (190 g/l) que contiene 80 g/l H₂SO₄(98%). Se aplica una densidad de corriente de 500 A/dm² durante 6 o 18 segundos para proporcionar una capa tenue de Cu aplicada electrolíticamente de 1 o 3 g/m² sobre el sustrato de acero respectivamente. Este sustrato se enjuaga con agua desmineralizada y luego se sumerge en una solución de FeSO₄·7H₂O (240 g/l; pH3, 50° C). Se aplica una densidad de corriente de 500 A/dm² durante 7 o 21 segundos para proporcionar una capa tenue de Fe aplicada electrolíticamente de 1 o 3 g/m² respectivamente sobre la capa tenue de Cu. Finalmente, el acero recubierto se enjuaga con etanol y se seca utilizando aire caliente.

Ejemplo 4: Galvanización por inmersión en caliente

Para proporcionar un recubrimiento galvanizado por inmersión en caliente sobre el sustrato de acero con recubrimiento tenue de acuerdo con el ejemplo 2 o el ejemplo 3, se somete un sustrato de acero con recubrimiento tenue al siguiente tratamiento:

Etapas 1: El sustrato de acero con recubrimiento tenue se calienta de RT a 670° C en 168 segundos en atmósfera HNX que contiene 83% N₂ y 7% de gas H₂;

Etapas 2: En 67 segundos se calienta el sustrato de acero con recubrimiento tenue de 670° C a 820° C en la misma atmósfera;

Etapa 3: En 48 segundos se enfría el sustrato de acero con recubrimiento tenue de 820° C a 680° C en la misma atmósfera que en la etapa 3;

5 Etapa 4: En 55 segundos se enfría el sustrato de acero con recubrimiento tenue de 680° C a la temperatura de entrada de banda (SET), usualmente 465° C, en la misma atmósfera que en la etapa 1;

10 Etapa 5: Sumergir el sustrato de acero con recubrimiento tenue en una aleación de zinc líquida que contiene 1.6% en peso de Mg, 1.6% en peso de Al y zinc, usualmente a 460° C durante 2 segundos y limpiar la capa de zinc en el panel de acero con 100% N₂ para regular el peso del recubrimiento;

Etapa 6: enfriar del sustrato de acero galvanizado en 60 segundos a 80° C en 100% de N₂.

15 El espesor del recubrimiento galvanizado estaba entre 5 y 10 µm.

Ejemplo 5: Análisis GDOES

20 Se utiliza espectroscopia de emisión óptica de descarga de brillo (GDOES) para analizar los sustratos de acero tratados con capa tenue con el fin de investigar la composición química de las capas tenues aplicadas como una función del espesor de capa de recubrimiento después de galvanización por inmersión en caliente (figuras 1-4) y después de recocido (figuras 5-8). Los sustratos se analizan utilizando un espectrómetro de descarga de brillo JY 5000 RF (30 W, 3.0 mbar).

25 La figura 1 muestra el perfil Cu GDOES de una lámina de boro tratada con capa tenue después de galvanizado por inmersión en caliente. En este ejemplo se proporciona una capa tenue de Cu (3 g/m²) sobre el acero de boro y se proporciona una capa tenue de Fe (3 g/m²) sobre la capa tenue de Cu. La capa tenue de Cu se proporciona mediante deposición sin electrolisis, mientras que la capa tenue de Fe se proporciona mediante deposición electrolítica. De la figura 1 se puede observar que ~ 0.35% en peso de Cu permanece en la capa tenue de Cu después de galvanización por inmersión en caliente y que la capa tenue de Fe es muy adecuada para retener Cu en la capa tenue de Cu.

30 La figura 2 muestra el perfil Cu GDOES de un acero al boro tratado con capa tenue después de galvanizado por inmersión en caliente. En este ejemplo se proporciona una capa tenue de Cu (1 g/m²) sobre un acero de boro utilizando una técnica de deposición sin electrolisis y después de eso se proporciona una capa tenue de Fe (3 g/m²) mediante deposición electrolítica. De la figura 2, se puede observar que ~ 0.2% en peso de Cu permanece en la capa tenue de Cu después galvanizado por inmersión en caliente.

35 La figura 3 muestra el perfil Cu GDOES de un acero de boro tratado con capa tenue de Cu después de galvanizado por inmersión en caliente. En este ejemplo se proporciona la capa tenue de Cu (1 g/m²) sobre el acero de boro utilizando una técnica de deposición no electrolítica. De la figura 3 se puede observar que ~ 0.1% en peso de Cu permanece en la capa tenue de Cu después de galvanización por inmersión en caliente.

Los resultados mostrados en la figura 1 y 2 demuestran el efecto beneficioso de proporcionar la capa tenue de Fe sobre la capa tenue de Cu en la reducción de la disolución de Cu en zinc y la captación de Cu en el baño de zinc.

45 La figura 4 muestra un perfil de Al GDOES de un acero de boro tratado con capa tenue después galvanización por inmersión en caliente. En este ejemplo se proporciona el acero de boro con una capa tenue de Cu (3 g/m²) y una capa tenue de Fe (3 g/m²) sobre esta. Tanto las capas tenues Cu como Fe están provistas por deposición electrolítica. De la figura 4 se puede observar que algo del Cu se capta en la capa de inhibición rica en Al que forma una superficie de acero durante la galvanización por inmersión en caliente. Como consecuencia, se reduce la resistencia eléctrica de la capa de inhibición Fe-Al durante procedimiento de soldadura. Una reducción en la resistencia eléctrica tiene el efecto de reducir la cantidad de calor que se acumula en la superficie del acero durante procedimiento de la soldadura. Más aún, al reducir la acumulación de calor, en la que se reduce el electrodo se reduce debido a una disminución en el índice de reacción entre el electrodo y el zinc que permanece en la capa de inhibición.

55 La figura 5 muestra un perfil Si GDOES de acero eléctrico tratado con capa tenue después de recocido. En este ejemplo el acero eléctrico, que contiene 3.2% en peso de Si, está provisto de una capa tenue de Cu no electrolítica (1 g/m²) y una capa tenue de Fe electrolítica (3 g/m²) sobre esto. De la figura 5 se puede observar que la combinación de la capa tenue de Cu y la capa tenue de Fe es particularmente efectiva en reducir la segregación de Si durante recocido. (~ 2% en peso de Si). Del mismo modo, la figura 6 muestra el perfil Si GDOES de un acero eléctrico tratado con capa tenue que comprende una capa tenue de Cu aplicada electrolíticamente (3 g/m²) y una capa tenue de Fe aplicada electrolíticamente (3 g/m²). El acero tratado con capa tenue de la figura 6 también es muy efectivo en reducir la segregación Si durante recocido (~ 1% en peso de Si).

65 Una comparación de la figura 6 y la figura 5 muestra que el acero eléctrico tratado de la figura 6, que tiene un espesor (3 g/m²), aplica electrolíticamente la capa tenue de Cu, exhibe una nueva reducción adicional en la segregación de Si con relación al acero tratado de la figura 5 que tiene una capa tenue de Cu más delgada (1 g/m²) que se aplica utilizando

una técnica de deposición no electrolítica. La reducción adicional en la segregación de Si se entiende que es en grande debido a la naturaleza más homogénea de la capa tenue de Cu aplicada electrolíticamente con relación a la capa tenue de Cu más porosa que se obtiene cuando se utilizan técnicas de deposición no electrolíticas como se muestra en las figuras 9A y 9B.

La figura 7 y la figura 8 muestran perfiles GDOES de Si y Al respectivamente para aceros TWIP tratados con capa tenue que contiene 0.25% de Si y 1.9% de Al. Para ambos ejemplos, se proporciona una capa tenue de Cu (1 g/m^2) utilizando deposición no electrolítica, mientras que se proporciona la capa tenue de Fe (1 g/m^2) utilizando una técnica de deposición electrolítica. Tanto la figura 7 y como la figura 8 muestran que el acero tratado con capa tenue de Cu/Fe es muy adecuado para reducir segregación de Si y Al, incluso cuando las capas tenues se caracterizan por pesos de recubrimiento relativamente bajos por ejemplo (1 g/m^2).

Las figuras 9A y 9B muestran fotografías de contraste de material de una capa tenue de Cu que se deposita utilizando una técnica de deposición no electrolítica sobre acero (9A) eléctrico y una capa tenue de Cu que se deposita en el acero eléctrico mediante deposición electrolítica (9B). Las fotografías muestran que la capa tenue de Cu depositada mediante deposición electrolítica tiene menos superficie no cubierta con relación a la capa tenue de Cu proporcionada por la deposición no electrolítica.

La figura 10A y 10B muestran respectivamente la humectación de zinc del acero electro de placas Cu no electrolítico Cu (1 g/m^2) y de acero eléctrico Cu no eléctrico (1 g/m^2) que se trató adicionalmente con una capa tenue de Fe (3 g/m^2). Se puede observar de la figura 10A y 10B que la humectación pobre en zinc se aprecia cuando se proporciona zinc en una capa tenue de Cu. En contraste, la figura 10 muestra una buena humectante de zinc cuando se aprecia que se proporciona sobre un sustrato tratado con capa tenue que comprende tanto la capa tenue de Cu como la capa tenue de Fe.

REIVINDICACIONES

1. Un sustrato de acero recubierto para galvanización por inmersión en caliente, que comprende una banda de acero, lámina o sustrato blanco que contiene uno o más de Al, Si, Cr y Mn como elementos de aleación y una capa tenue metálica en esta, en el que la capa tenue metálica comprende:
5
 - una primera capa tenue adyacente al sustrato de acero para reducir segregación de elementos de aleación, la primera capa tenue comprende Cu como el constituyente principal, y
 - 10• una segunda capa tenue para retener la primera capa tenue durante galvanización por inmersión en caliente, la segunda capa tenue contiene Fe como el constituyente principal.
2. El sustrato de acero recubierto de acuerdo con la reivindicación 1 o reivindicación 2, en el que la primera capa tenue consiste de Cu.
15
3. El sustrato de acero recubierto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que la primera capa tenue tiene un peso de recubrimiento de entre 0.5 y 6.0 g/m², preferiblemente entre 1.0 y 3.0 g/m².
4. El sustrato de acero recubierto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la segunda capa tenue tiene un peso de recubrimiento de entre 1.0 y 6.0 g/m², preferiblemente entre 1.0 y 3.0 g/m².
20
5. El sustrato de acero recubierto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el sustrato de acero contiene por lo menos 1% en peso de Si.
256. El sustrato de acero recubierto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que el sustrato de acero contiene por lo menos 10% en peso de Mn.
7. El sustrato de acero recubierto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el sustrato de acero contiene en % en peso: 0.01-1% C, 0.15-15% Mn, 0.005-3.5% Si, 0.01-2% Al, 0.01-2% Cr, 0.01-0.5% Mo, 5 a 1.000 ppm N, a lo sumo 0.1% P, a lo sumo 0.15% S, opcionalmente uno o más de 0.01-0.1% Nb, 0.002-0.15% de Ti, 0.02-0.2% V, 0.1-60 ppm B, el resto es hierro e impurezas inevitables.
30
8. El sustrato de acero recubierto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el sustrato de acero está en una condición completamente dura.
35
9. El sustrato de acero recubierto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el sustrato de acero recubierto comprende adicionalmente un recubrimiento galvanizado o galvanizado recocido.
10. El sustrato de acero recubierto de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el recubrimiento galvanizado o galvanizado recocido comprende una aleación de zinc y la aleación de zinc comprende 0.3 -6 % en peso de Al y 0.3-5% en peso de Mg, el resto es zinc e impurezas inevitables.
40
11. Método para fabricar un sustrato de acero recubierto, que comprende las etapas de proporcionar una banda de acero, lamina o sustrato blanco que contiene uno o más de Al, Si, Cr y Mn como elementos de aleación y proporcionar una capa tenue metálica sobre esta, en el que la capa tenue metálica se proporciona al:
45
 - depositar una primera capa tenue metálica adyacente al sustrato de acero para reducir la segregación de los elementos de aleación, la primera capa tenue comprende Cu como el constituyente principal, y
 - 50• depositar una segunda capa tenue metálica para retener la primera capa tenue metálica durante galvanización por inmersión en caliente, la segunda capa tenue metálica contiene Fe como el constituyente principal.
12. El método de acuerdo con la reivindicación 11, en el que la primera capa tenue metálica y/o la segunda capa tenue metálica se depositan utilizando deposición electrolítica.
55
13. Método de acuerdo con la reivindicación 11 o reivindicación 12, en el que la primera capa tenue metálica y/o la segunda capa tenue metálica se depositan utilizando técnicas de deposición no electrolítica tal como deposición de vapor físico o deposición de vapor químico.
6014. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11-13, que comprende la etapa adicional de galvanización por inmersión en caliente o galvanización recocido del sustrato de acero recubierto.

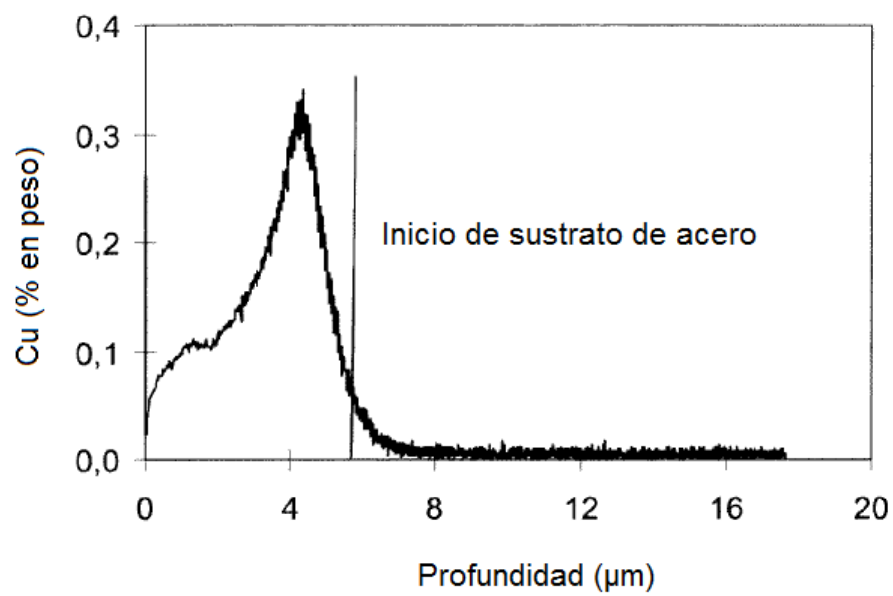


Figura 1

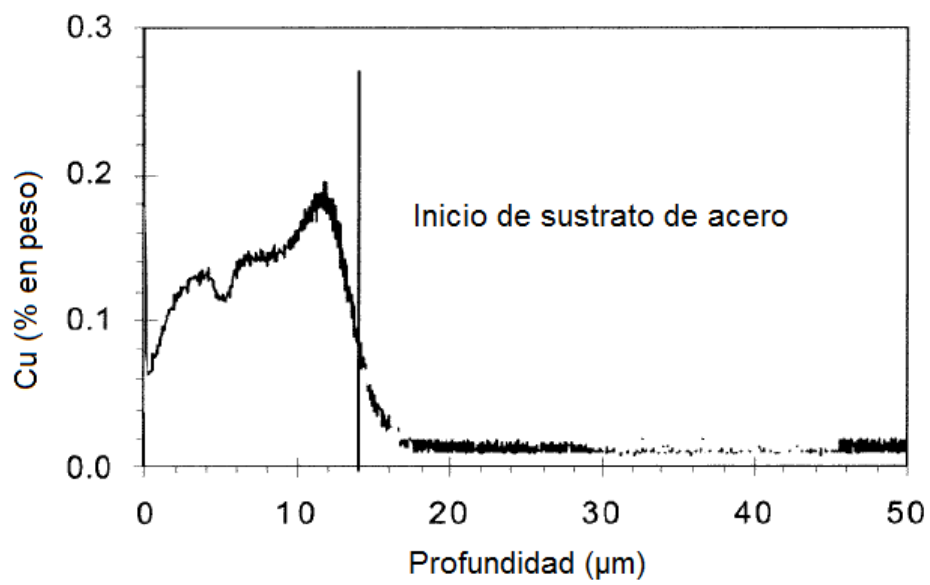


Figura 2

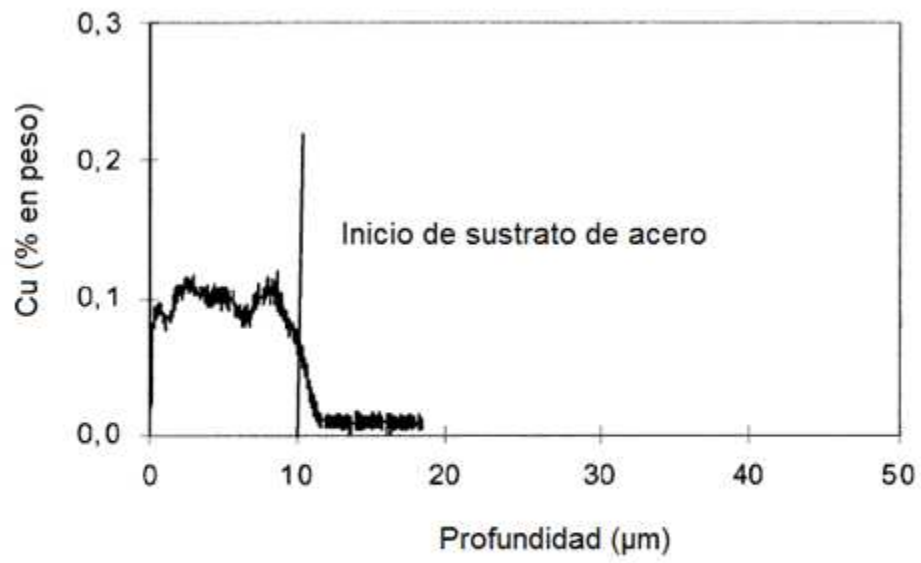


Figura 3

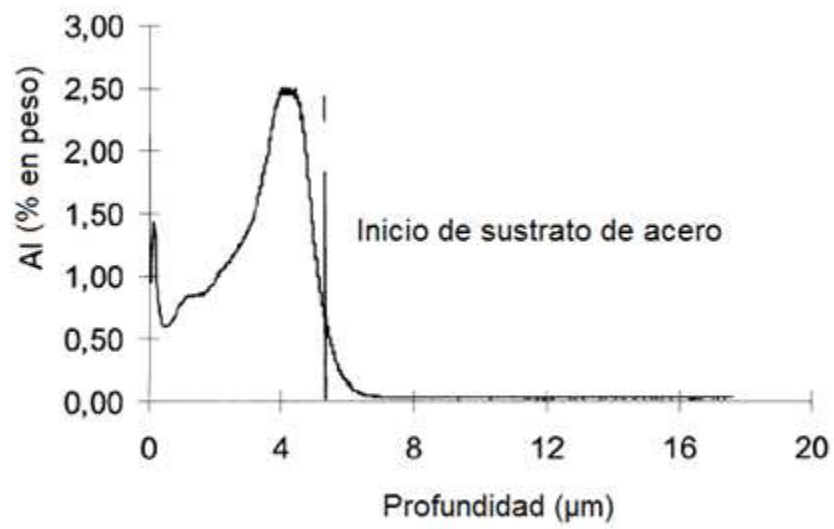


Figura 4

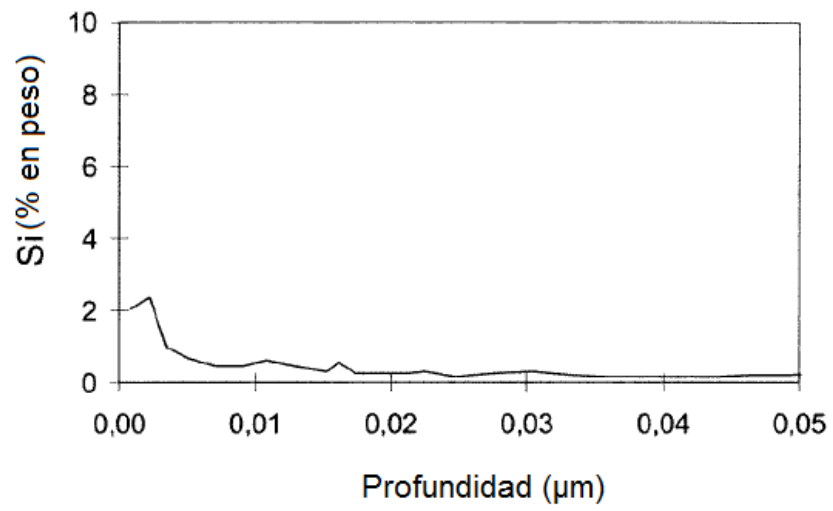


Figura 5

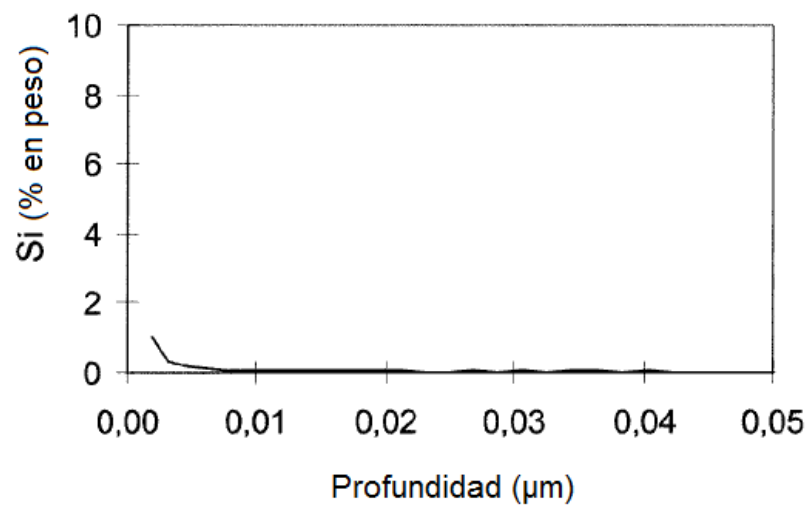


Figura 6

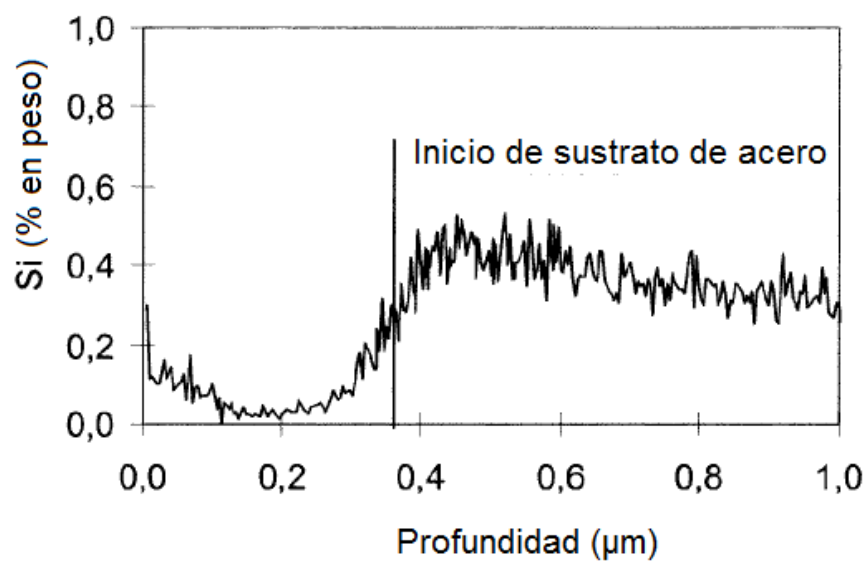


Figura 7

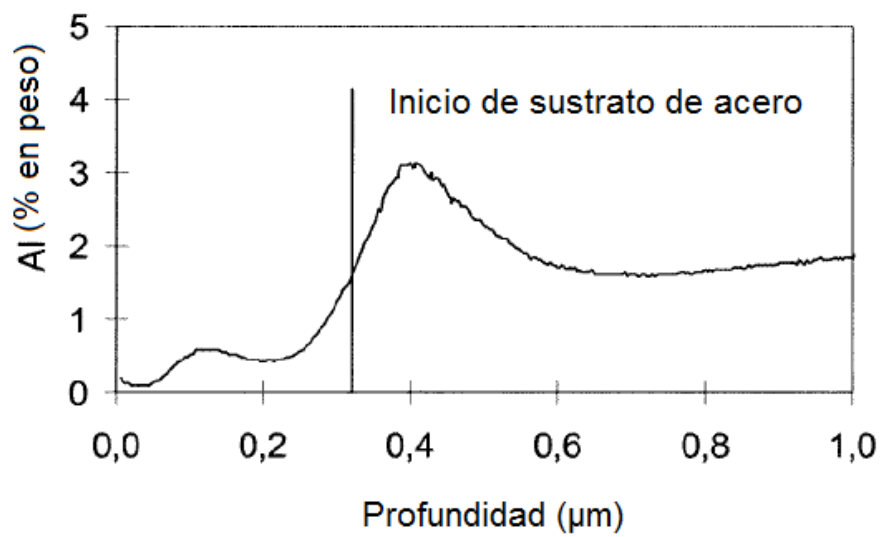


Figura 8

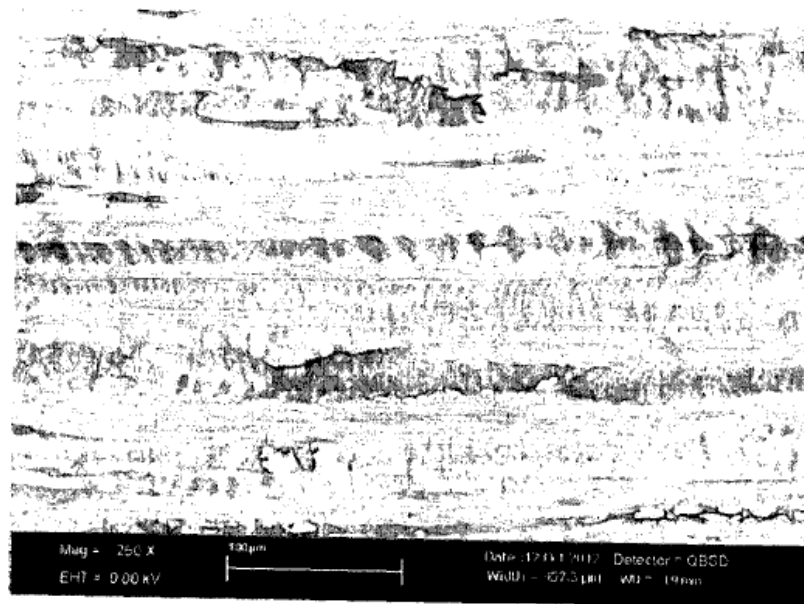


Figura 9A

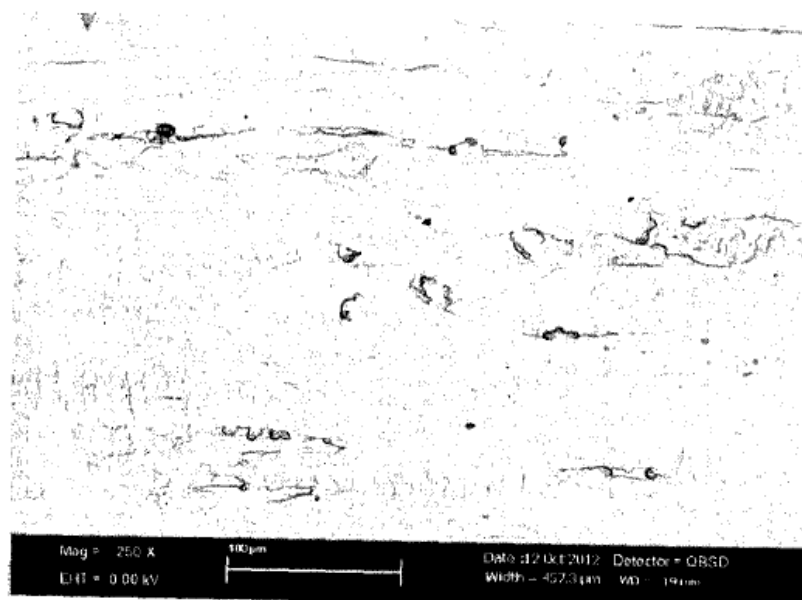


Figura 9B

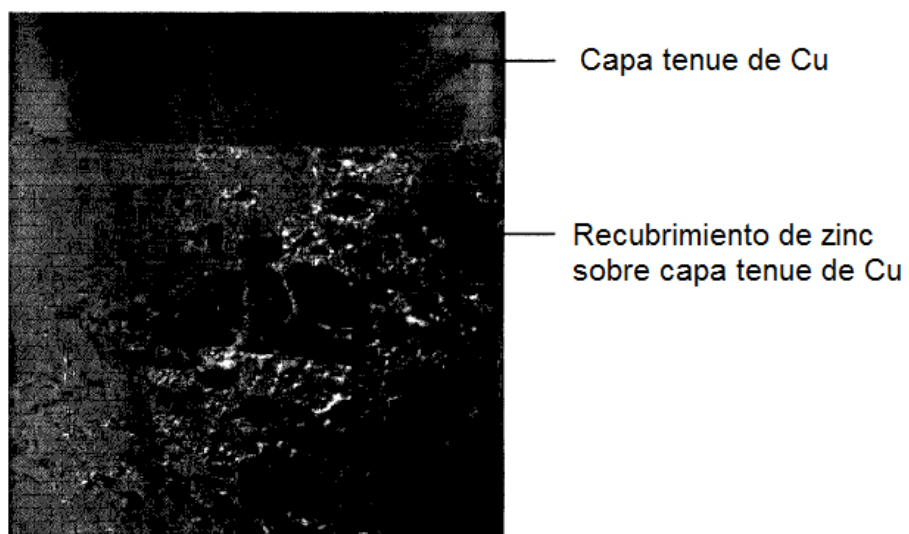


Figura 10A

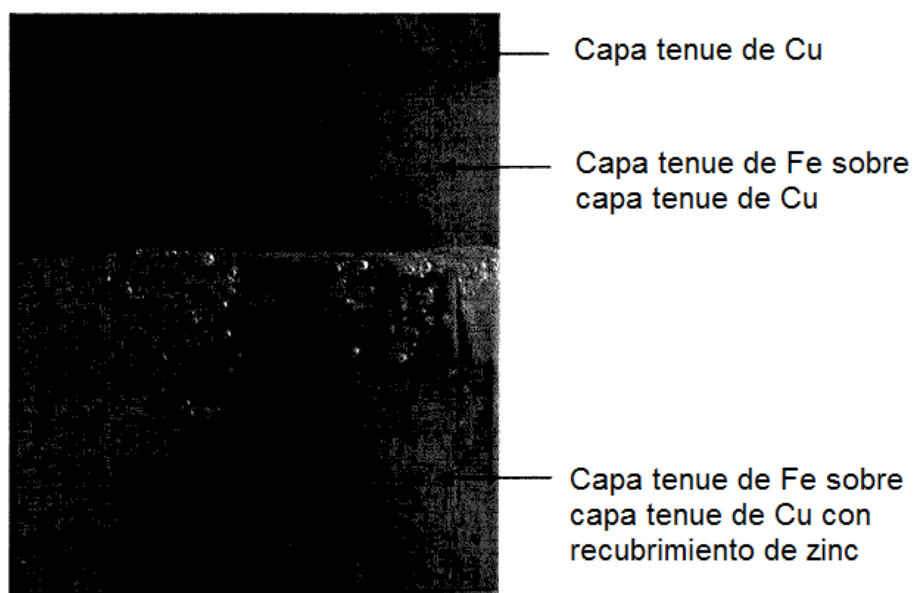


Figura 10B