



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 657 614

51 Int. Cl.:

C23C 2/06 (2006.01) C23C 2/12 (2006.01) B05D 1/18 (2006.01)

12 TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: 17.02.2011 PCT/JP2011/053426

(87) Fecha y número de publicación internacional: 25.08.2011 WO11102434

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 17.02.2011 E 11744720 (1)

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 01.11.2017 EP 2537954

(54) Título: Material de acero metalizado por inmersión en caliente y método para producir el mismo

(30) Prioridad:

18.02.2010 JP 2010033502

Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: **06.03.2018**

(73) Titular/es:

NIPPON STEEL & SUMIKIN COATED SHEET CORPORATION (50.0%) 1-5-6, Nihombashi-homchou Chuou-ku Tokyo 1030023, JP y NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION (50.0%)

(72) Inventor/es:

FUJII, SHIRO; YAMANAKA, YOSHIKAZU; SHIRAGAKI, NOBUKI; KANAI, HIROSHI; SHIMODA, NOBUYUKI; MORIMOTO, YASUHIDE; SUEMUNE, YOSHIHIRO Y OOHASHI, TOORU

(74) Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

DESCRIPCIÓN

Material de acero metalizado por inmersión en caliente y método para producir el mismo

5 Campo técnico

15

20

La presente invención se refiere a un acero metalizado por inmersión en caliente y a un método de producción del mismo.

10 Antecedentes en la técnica

El acero metalizado con Zn-Al por inmersión en caliente se ha usado ampliamente de forma convencional en aplicaciones tales como materiales de construcción, materiales para automóviles y materiales para aplicaciones domésticas. En particular, dado que una lámina de acero metalizada con aleación de alto contenido en aluminio (de un 25 % a un 75 % en peso)-cinc, que está representada por una lámina de acero metalizada con aleación de aluminio al 55 %-cinc (lámina de acero Galvalume™), tiene una resistencia a la corrosión superior en comparación con una lámina de acero metalizada por inmersión en caliente ordinaria, su demanda continúa en aumento. Además, en respuesta a la reciente demanda creciente de mejora adicional de resistencia a la corrosión y trabajabilidad de los materiales de construcción en particular, se ha mejorado la resistencia a la corrosión del acero basado en Zn-Al metalizado por inmersión en caliente a través de la adición de Mg y similar a la capa de metalización (véanse los documentos PTL 1 a 4). El documento de Patente EP 1225246 Al describe un material de acero metalizado con aleación de Zn-Al-Mg-Si. El documento de Patente JP 2007284718 A se refiere un acero metalizado por inmersión en caliente con aleación de Zn-Al.

- Sin embargo, en el caso de una lámina de acero metalizada con aleación de alto contenido en aluminio-cinc que contiene Mg, se forman fácilmente arrugas en la superficie de la capa de metalización dando como resultado el problema de un mal aspecto de la superficie metalizada. Sin embargo, dado que se producen protrusiones marcadas en la superficie de la capa de metalización debido a esta formación de arrugas, en el caso de formar una capa de tratamiento de conversión química llevando a cabo una conversión química en la capa de metalización o la formación de una capa de revestimiento por aplicación de un material de revestimiento y similar, el espesor de la capa de conversión química o la capa de revestimiento se vuelve fácilmente irregular. En consecuencia, existe el problema de un revestimiento y similar que es incapaz de demostrar adecuadamente la mejora de la resistencia a la corrosión de la lámina de acero metalizada.
- Por ejemplo, PTL 1 desvela una lámina de acero metalizada con Al-Si-Mg-Zn basada en Al por inmersión en caliente que tiene sobre la superficie de la misma una capa de metalización por inmersión en caliente que contiene, en porcentajes en peso, de un 3 % a un 13 % de Si, de un 2 % a un 8 % de Mg y de un 2 % a un 10 % de Zn, consistiendo el resto en Al e impurezas inevitables. PTL 1 desvela que la capa de metalización por inmersión en caliente contiene además de un 0,002 % a un 0,08 % de Be y de un 0 % a un 0,1 % de Sr, contiene de un 3 % a un 13 % de Si, de un 2 % a un 10 % de Zn, de un 0,003 % a un 0,05 % de Be y de un 0 % a un 0,1 % de Sr, contiene de un 3 % a un 13 % de Si, de un 2 % a un 8 % de Mg, de un 2 % a un 10 % de Zn, de un 0 % a un 0,003 % de Be y de un 0,07 % a un 1,7 % de Sr, contiene de un 3 % a un 13 % de Si, de un 2 % a un 8 % de Mg, de un 2 % a un 10 % de Zn, de un 3 % a un 13 % de Si, de un 2 % a un 10 % de Sr, contiene de un 3 % a un 1,7 % de Sr, contiene de un 3 % a un 1,7 % de Sr, contiene de un 3 % a un 1,7 % de Sr, contiene de un 3 % a un 1,7 % de Sr, contiene de un 3 % a un 1,7 % de Sr, contiene de un 3 % a un 1,7 % de Sr, contiene de un 3 % a un 1,7 % de Sr, contiene de un 3 % a un 1,7 % de Sr, contiene de un 3 % a un 1,7 % de Sr, contiene de un 3 % a un 1,7 % de Sr, contiene de un 3 % a un 1,7 % de Sr, contiene de un 3 % a un 1,7 % de Sr, contiene de un 3 % a un 1,7 % de Sr, contiene de un 3 % a un 1,7 % de Sr, contiene de un 3 % a un 1,0 % de Sr, de un 2 % a un 1,0 % de Sr.

En la tecnología que se desvela en este documento PTL 1, aunque se consigue mejorar la resistencia a la corrosión de un acero metalizado por inmersión en caliente por adición de Mg a la capa de metalización, se forman fácilmente arrugas en la capa de metalización debido a la adición de Mg. Aunque también se describe en el documento PTL 1 que la formación de arrugas se inhibe como resultado de la inhibición de la oxidación del Mg por adición de Sr o Be a la capa de metalización, la inhibición de la formación de arrugas no es adecuada.

Las arrugas formadas de este modo en la capa de metalización son difíciles de retirar de forma adecuada incluso mediante tratamiento de laminado templado y similar, y hace que se deteriore el aspecto del acero metalizado por inmersión en caliente.

Lista de referencias

60 BIBLIOGRAFÍA DE PATENTE

- PTL 1: documento de Publicación de Solicitud de Patente Japonesa n.º H11-279735
- PTL 2: documento de Publicación de Patente Japonesa n.º 3718479
- PTL 3: documento de Patente WO 2008/025066
- 65 PTL 4: documento de Publicación de Solicitud de Patente Japonesa n.º 2007-284718
 - PTL5 (=documento de Patente EP 1 225 246 A1) describe un material de acero metalizado con aleación de Zn-

Al-Mg-Se.

PTL4 (=documento de Patente JP2007-284718) describe un acero metalizado por inmersión en caliente con aleación de Zn-Al.

Sumario de la invención

PROBLEMA TÉCNICO

En vista de lo expuesto anteriormente, un objetivo de la presente invención es proporcionar un acero metalizado por inmersión en caliente, que demuestre resistencia a la corrosión y trabajabilidad favorables, y que tenga un aspecto favorable de la capa de metalización, y un método para producir el mismo.

SOLUCIÓN AL PROBLEMA

45

50

55

60

- La presente invención se refiere a un acero metalizado por inmersión en caliente que comprende un sustrato de acero con una capa de metalización de aleación de aluminio-cinc formada sobre el mismo de acuerdo con las reivindicaciones anexas, y a un método de producción de acero metalizado por inmersión en caliente de acuerdo con las reivindicaciones anexas.
- Los inventores de la presente invención discutieron las siguientes cuestiones en lo que se refiere a los problemas 20 mencionados anteriormente. Durante el tratamiento de metalización por inmersión en caliente usando un baño de metalización por inmersión en caliente que contiene Mg, dado que el Mg se oxida fácilmente en comparación con los demás elementos que componen el baño de metalización, el Mg reacciona con el oxígeno del aire en la capa superficial del metal de metalización por inmersión en caliente adherida al sustrato de acero, dando como resultado la formación de óxidos basados en Mg. Además de esto, el Mg se concentra en la capa superficial del metal de metalización por inmersión en caliente, y acelera la formación de una película de óxido basado en Mg (película 25 compuesta por óxidos metálicos que incluyen Mg) en la capa superficial de este metal de metalización por inmersión en caliente. A medida que el metal de metalización por inmersión en caliente se enfría y solidifica, dado que la película de óxido basado en Mg se forma antes de que se complete la solidificación del interior del metal de metalización por inmersión en caliente, se produce una diferencia de fluidez entre la capa superficial del metal de 30 metalización por inmersión en caliente y el interior del mismo. En consecuencia, incluso aunque el interior del metal de metalización por inmersión en caliente esté aún fluido, ya no se puede conseguir que fluya la película de óxido de basado en Mg de la capa superficial, y se piensa que se produce formación de arrugas y corrimiento como resultado de lo mismo.
- Por lo tanto, los inventores de la presente invención realizaron estudios exhaustivos para inhibir las diferencias de fluidez en el metal de metalización por inmersión en caliente durante el tratamiento de metalización por inmersión en caliente que se ha descrito anteriormente mientras que se aseguraba una resistencia a la corrosión y una trabajabilidad favorables del acero metalizado por inmersión en caliente, conduciendo de ese modo a la consecución de la presente invención.

El acero metalizado por inmersión en caliente de acuerdo con la presente invención incluye un sustrato de acero conformado sobre su superficie con una capa de metalización de aleación de aluminio-cinc de acuerdo con las reivindicaciones anexas. La capa de metalización de aleación de aluminio-cinc contiene Al, Zn, Si y Mg como elementos constitutivos de la misma y el contenido de Mg es de un 0,1 % en peso a un 10 % en peso. La capa de metalización de aleación de aluminio-cinc contiene de un 0,2 % a un 15 % en volumen de fase de Si-Mg. La proporción en peso del Mg en la fase de Si-Mg con respecto al peso total de Mg es de un 3 % o más.

En el acero metalizado por inmersión en caliente de acuerdo con la presente invención, es preferente que la capa de metalización de aleación de aluminio-cinc incluya menos de un 60 % en peso de Mg en cualquier región que tenga un tamaño de 4 mm de diámetro y una profundidad de 50 nm en la capa más exterior de la capa de metalización de aleación de aluminio-cinc que tiene una profundidad de 50 nm.

En concreto, independientemente de la región que tiene un tamaño de 4 mm de diámetro y una profundidad de 50 nm en cualquier ubicación en la capa más exterior que se seleccione, el valor medio del contenido de Mg en esta región es preferentemente menos de un 60 % en peso.

En el acero metalizado por inmersión en caliente de acuerdo con la presente invención, la capa de metalización de aleación de aluminio-cinc contiene además de un 0,02 % a un 1,0 % en peso de Cr como elemento constitutivo de la misma.

Preferentemente, la capa de metalización de aleación de aluminio-cinc tiene una capa más exterior de 50 nm de profundidad en la que están contenidas de 100 ppm a 500 ppm en peso de Cr.

En el acero metalizado por inmersión en caliente de la presente invención, una capa de aleación que contiene Al y Cr está preferentemente interpuesta entre la capa de metalización de aleación de aluminio-cinc y el sustrato de acero. La capa de aleación tiene una proporción en peso de Cr que da una relación de 2 a 5 con respecto a la

proporción en peso de Cr en la capa de metalización de aleación de aluminio-cinc.

En el acero metalizado por inmersión en caliente de acuerdo con la presente invención, preferentemente, la capa de metalización de aleación de aluminio-cinc contiene la fase de Si-Mg en su superficie con una proporción de área superficial de un 30 % o menos.

En el acero metalizado por inmersión en caliente de acuerdo con la presente invención, la capa de metalización de aleación de aluminio-cinc contiene de un 25 % a un 75 % en peso de Al, y de un 0,5 % a un 10 % en peso, basado en Al, de Si. La proporción en peso de Si con respecto a Mg está entre 100:50 y 100:300.

En el acero metalizado por inmersión en caliente de acuerdo con la presente invención, es preferente que la capa de metalización de aleación de aluminio-cinc contenga además de 1 ppm a 1000 ppm en peso de Sr.

En el acero metalizado por inmersión en caliente de acuerdo con la presente invención, la capa de metalización de aleación de aluminio-cinc contiene además preferentemente al menos uno de Ti y B en un intervalo de un 0,0005 % a un 0,1 % en peso.

El método de producción de acero metalizado por inmersión en caliente de acuerdo con la presente invención es como se define en las reivindicaciones anexas y comprende:

preparar un baño de metalización por inmersión en caliente que tiene una composición de aleación que contiene,

de un 25 % a un 75 % en peso de Al,

de un 0,1 % a un 10 % en peso de Mg,

de un 0,02 % a un 1,0 % en peso de Cr,

de un 0,5 % a un 10 % en peso, basado en Al, de Si,

25 de 1 ppm a 1000 ppm en peso de Sr,

de un 0,1 % a un 1,0 % en peso de Fe,

siendo el resto Zn, y

5

10

30

40

estando contenido el Si en una proporción en peso de 100:50 a 100:300 con respecto al Mg;

hacer pasar un sustrato de acero a través de este baño de metalización por inmersión en caliente para depositar un metal de metalización por inmersión en caliente sobre la superficie del mismo; y

solidificar el metal de metalización por inmersión en caliente para formar una capa de metalización de aleación de aluminio-cinc sobre la superficie del sustrato de acero.

En el método de producción de acero metalizado por inmersión en caliente de acuerdo con la presente invención, el baño de metalización por inmersión en caliente contiene preferentemente de 100 ppm a 5000 ppm en peso de Ca.

En el método de producción de acero metalizado por inmersión en caliente de acuerdo con la presente invención, el baño de metalización por inmersión en caliente contiene preferentemente además al menos uno de Ti y B en un intervalo de un 0,0005 % a un 0,1 % en peso.

En el método de producción de acero metalizado por inmersión en caliente de acuerdo con la presente invención, el baño de metalización por inmersión en caliente se mantiene a una temperatura que no excede de 40 °C por encima de la temperatura de inicio de solidificación de la composición de aleación.

En el método de producción de acero metalizado por inmersión en caliente de acuerdo con la presente invención, el sustrato de acero se transfiere preferentemente desde el baño de metalización por inmersión en caliente a una atmósfera no oxidativa o una atmósfera poco oxidativa, después de que se realice un proceso de eliminación de gas para ajustar la cantidad de metal de metalización por inmersión en caliente depositado sobre el sustrato de acero en la atmósfera no oxidativa o la atmósfera poco oxidativa antes de que se solidifique el metal de metalización por inmersión en caliente.

El método de producción de acero metalizado por inmersión en caliente de acuerdo con la presente invención incluye preferentemente una etapa de mantener el sustrato de acero revestido con la capa de metalización de aleación de aluminio-cinc a una temperatura t (°C) durante un tiempo de retención y (h) definidos por la siguiente fórmula (1).

$$5.0 \times 10^{22} \times t^{-10.0} \le y \le 7.0 \times 10^{24} \times t^{-10.0}$$
 (1) (donde $150 \le t \le 250$)

60 EFECTOS VENTAJOSOS DE LA INVENCIÓN

De acuerdo con la presente invención, se obtiene un acero metalizado por inmersión en caliente que demuestra una resistencia a la corrosión favorable y un aspecto favorable para la superficie de la capa de metalización por inhibición de la formación de arrugas sobre la misma.

65

55

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 es un diagrama esquemático que muestra un ejemplo de un equipo de metalización por inmersión en caliente en una realización de la presente invención;

- 5 la Figura 2 es un diagrama esquemático parcial que muestra otro ejemplo de un equipo de metalización por inmersión en caliente;
 - la Figura 3 es un diagrama esquemático que muestra un ejemplo de un aparato de calentamiento y un recipiente aislante que se usan para el tratamiento de sobreenvejecimiento en una realización de la presente invención;
- la Figura 4(a) es una imagen obtenida fotografiando una superficie en sección transversal de la lámina de acero metalizado por inmersión en caliente obtenida en el Ejemplo 5 con un microscopio electrónico, y la Figura 4(b) es un gráfico que indica los resultados del análisis elemental de una fase de Si-Mg en el Ejemplo 5:
 - la Figura 5(a) es un gráfico que indica los resultados del análisis de la dirección de la profundidad de la capa de metalización con un espectrómetro de emisión óptica de descarga luminiscente para el Ejemplo 5, y la Figura 5(b) indica los resultados para el Ejemplo 44:
- 15 la Figura 6 es una imagen obtenida fotografiando la superficie de una capa de metalización en una lámina de acero metalizado por inmersión en caliente obtenida en el Ejemplo 5 con un microscopio electrónico;
 - la Figura 7(a) muestra una fotografía del aspecto de la capa de metalización para el Ejemplo 5, y la Figura 7(b) muestra lo mismo para el Ejemplo 9;
- la Figura 8(a) muestra una fotografía obtenida con un microscopio óptico del aspecto de una capa de metalización para el Ejemplo 56, y la Figura 8(b) muestra lo mismo para el Ejemplo 5;
 - la Figura 9 muestra una fotografía del aspecto de una capa de metalización para el Ejemplo 44; y
 - la Figura 10 es un gráfico que indica los resultados de la evaluación del tratamiento de sobreenvejecimiento para una lámina de acero metalizado por inmersión en caliente del Ejemplo 5.

25 Descripción de realizaciones

30

35

40

45

Lo expuesto a continuación proporciona una explicación de las realizaciones de la presente invención.

[Acero metalizado por inmersión en caliente]

El acero metalizado por inmersión en caliente de acuerdo con la presente realización se obtiene por formación de una capa de metalización de aleación de aluminio-cinc (que se denominará capa de metalización) sobre la superficie de un sustrato 1 de acero. Algunos ejemplos del sustrato 1 de acero incluyen diversos miembros tales como una lámina delgada de acero, una lámina gruesa de acero, un troquel de acero, tubería de acero o cable de acero. En otras palabras, no existe ninguna limitación particular para la forma del sustrato 1 de acero. La capa de metalización se forma mediante tratamiento por inmersión en caliente.

La capa de metalización contiene Al, Zn, Si y Mg como elementos constitutivos de la misma. El contenido de Mg de la capa de metalización es de un 0,1 % a un 10 % en peso. Por lo tanto, además de mejorarse la resistencia a la corrosión de la superficie de la capa de metalización con el Al, debido a la acción protectora sacrificial de la corrosión del Zn, se inhibe la deformación por fluencia lenta de los bordes en los extremos cortados del acero metalizado por inmersión en caliente, impartiendo de ese modo un alto nivel de resistencia a la corrosión al acero metalizado por inmersión en caliente. Además, la aleación excesiva entre el Al y el sustrato de acero se inhibe con el Si, previniendo de ese modo que una capa de aleación (que se describirá posteriormente) interpuesta entre la capa de metalización y el sustrato de acero perjudique la trabajabilidad del acero metalizado por inmersión en caliente. Además, como resultado de la capa de metalización que contiene Mg, que es un metal menos noble que el Zn, la acción preventiva sacrificial de la corrosión de la capa de metalización mejora, mejorando además de ese modo la resistencia a la corrosión del acero metalizado por inmersión en caliente.

La capa de metalización contiene de un 0,2 % a un 15 % en volumen de una fase de Si-Mg. La fase de Si-Mg es una fase compuesta por un compuesto intermetálico de Si y Mg, y está dispersa en la capa de metalización.

El porcentaje en volumen de la fase de Si-Mg en la capa de metalización es igual al área porcentual de la fase de Si-Mg en una sección transversal en el caso de cortar la capa de metalización en la dirección de espesor de la misma.

La fase de Si-Mg en una sección transversal de la capa de metalización se puede confirmar claramente por observación con un microscopio electrónico. Por lo tanto, el porcentaje en volumen de la fase de Si-Mg en la capa de metalización se puede medir indirectamente por medición del área porcentual de la fase de Si-Mg en una sección transversal.

La formación de arrugas en la capa de metalización se inhibe en un mayor grado cuanto mayor sea el porcentaje en volumen de la fase de Si-Mg en la capa de metalización. Se piensa que esto se debe a la precipitación de la fase de Si-Mg en el metal de metalización por inmersión en caliente antes de que el metal de metalización por inmersión en caliente se solidifique completamente, inhibiendo esta fase de Si-Mg el flujo del metal de metalización por inmersión en caliente en un proceso mediante el cual se forma la capa de metalización como resultado del enfriamiento del metal de metalización por inmersión en caliente durante la producción de un acero metalizado por inmersión en caliente. El porcentaje en volumen de esta fase de Si-Mg es más preferentemente de un 0,1 % a un 20 %, incluso

más preferentemente de un 0,2 % a un 10 % y de forma particularmente preferente de un 0,4 % a un 5 %.

La capa de metalización está compuesta por la fase de Si-Mg y otra fase que contiene Zn y Al. La fase que contiene Zn y Al está compuesta principalmente por una fase de α-Al (estructura dendrítica) y una fase eutéctica de Zn-Al-Mg (estructura interna dendrítica). La fase que contiene Zn y Al puede contener además diversos tipos de fases tales como una fase compuesta por Mg-Zn₂ (fase de Mg-Zn₂), una fase compuesta por Si (fase de Si) o una fase compuesta por un compuesto intermetálico de Fe-Al (fase de Fe-Al) que corresponde con la composición de la capa de metalización. La fase que contiene Zn y Al constituye la parte de la capa de metalización que queda después de excluir la fase de Si-Mg. De ese modo, el porcentaje en volumen de la fase que contiene Zn y Al en la capa de metalización está dentro del intervalo de un 99,9 % a un 60 %, preferentemente dentro del intervalo de un 99,9 % a un 80 %, más preferentemente dentro del intervalo de un 99,8 % a un 90 %, y de forma particularmente preferente dentro del intervalo de un 99,6 % a un 95 %.

La proporción en peso de Mg en la fase de Si-Mg basado en el peso total de Mg en la capa de metalización es un 1 % en peso o más. El Mg no contenido en la fase de Si-Mg está contenido en la fase que contiene Zn y Al. En la fase que contiene Zn y Al, el Mg está contenido, por ejemplo, en una fase de α-Al, una fase eutéctica de Zn-Al-Mg, una fase de Mg-Zn₂, o una película de óxido que contiene Mg sobre la superficie de metalización. El Mg está en una solución sólida en la fase de α-Al en el caso de que esté contenido en una fase de α-Al.

- La proporción en peso de Mg en la fase de Si-Mg basado en el peso total de Mg en la capa de metalización se puede calcular considerando que la fase de Si-Mg tiene la composición estequiométrica Mg₂Si. Además, aunque las proporciones de material compuesto de Si y Mg en la fase de Si-Mg en realidad pueden variar ligeramente de la composición estequiométrica dado que existe la posibilidad de que la fase de Si-Mg contenga pequeñas cantidades de elementos distintos de Si y Mg tales como Al, Zn, Cr o Fe, es extremadamente difícil determinar de forma precisa la cantidad de Mg en la fase de Si-Mg cuando estos se toman en consideración. Por lo tanto, en la presente invención, cuando se determina la proporción en peso de Mg en la fase de Si-Mg basado en el peso total de Mg en la capa de metalización, la fase de Si-Mg se considera que tiene la composición estequiométrica Mg₂Si como se ha descrito anteriormente.
- 30 La proporción en peso de Mg en la fase de Si-Mg basado en el peso total de Mg en la capa de metalización se puede calcular de acuerdo con la siguiente fórmula (1).

$$R = A/(M \times CMG / 100) \times 100 \tag{1}$$

R representa la proporción en peso de Mg en la fase de Si-Mg basado en el peso total de Mg en la capa de metalización (% en peso), A representa el contenido de Mg contenido en la fase de Si-Mg en la capa de metalización por unidad de área superficial que se ve por encima de la capa de metalización (g/m²), M representa el peso de la capa de metalización por unidad de área superficial que se ve por encima de la capa de metalización (g/m²), y CMG representa el contenido total de Mg en la capa de metalización (% en peso).

40 A se puede calcular a partir de la siguiente fórmula (2).

10

60

65

$$A = V_2 \times \rho_2 \times \alpha \tag{2}$$

V₂ representa el volumen de la fase de Si-Mg en la capa de metalización por unidad de área superficial que se ve por encima de la capa de metalización (m³/m²). ρ₂ representa la densidad de la fase de Si-Mg, y el valor de la misma es 1,94 x 10⁶ (g/m³). α representa la proporción en peso de Mg contenido en la fase de Si-Mg, y el valor de la misma es 0,63.

V₂ se puede calcular a partir de la siguiente fórmula (3).

50
$$V_2 = V_1 \times R_2 / 100$$
 (3)

 V_1 representa el volumen total de la capa de metalización por unidad de área superficial que se ve por encima de la capa de metalización (m^3/m^2), y R_2 representa el porcentaje en volumen de la fase de Si-Mg en la capa de metalización (% en volumen).

 V_1 se puede calcular a partir de la siguiente fórmula (4).

$$V_1 = M / \rho_1 \tag{4}$$

 ρ_1 representa la densidad de la capa de metalización completa (g/m³). El valor de ρ_1 se puede calcular realizando el promedio ponderado de la densidad de los elementos constitutivos de la capa de metalización a temperatura normal basándose en la composición de la capa de metalización.

En la presente realización, el Mg en la capa de metalización está contenido en la fase de Si-Mg con una mayor proporción que la descrita anteriormente. Por lo tanto, la cantidad de Mg presente en la capa superficial de la capa de metalización disminuye, y la formación de una película de óxido basado en Mg en la capa superficial de la capa de metalización se inhibe como resultado de lo mismo. De ese modo, la formación de arrugas en la capa de metalización causada por la película de óxido basado en Mg se inhibe. La formación de arrugas se inhibe en mayor

grado cuanto mayor sea el porcentaje de Mg en la fase de Si-Mg basado en la cantidad total de Mg. Este porcentaje es más preferentemente un 5 % en peso o más, incluso más preferentemente un 20 % en peso o más, y de forma particularmente preferente un 50 % en peso o más. No existe ninguna limitación particular en cuanto al límite superior del porcentaje de Mg en la fase de Si-Mg basado en la cantidad total de Mg, y este porcentaje puede ser un 100 % en peso.

El contenido de Mg en cualquier región que tiene un tamaño de 4 mm de diámetro y una profundidad de 50 nm en la capa más exterior de la capa de metalización que tiene una profundidad de 50 nm es preferentemente menos de un 60 % en peso. El contenido de Mg en esta capa más exterior de la capa de metalización se mide mediante espectroscopía de emisión óptica de descarga luminiscente (GD-OES).

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

La formación de arrugas causada por la película de óxido basado en Mg se inhibe en mayor grado cuanto mayor sea el contenido de Mg en la capa más exterior de la capa de metalización. Este contenido de Mg es preferentemente menos de un 40 % en peso, más preferentemente menos de un 20 % en peso, y de forma particularmente preferente menos de un 10 % en peso.

Preferentemente, la capa de metalización contiene la fase de Si-Mg en su superficie en una proporción de área superficial de un 30 % o menos. Cuando la fase de Si-Mg está presente en la capa de metalización, la fase de Si-Mg llega a ser delgada fácilmente y se forma en forma de una malla sobre la superficie de la capa de metalización, y el aspecto de la capa de metalización cambia si la proporción de área de la fase de Si-Mg es grande. En el caso de que la distribución de la fase de Si-Mg sobre la superficie de metalización sea irregular, se observan diferencias visuales en el lustre en el aspecto de la capa de metalización. Este lustre irregular constituye un defecto de aspecto denominado corrimiento. Si la capa de metalización contiene la fase de Si-Mg en su superficie en una proporción de área superficial de un 30 % o menos, se inhibe el corrimiento y el aspecto de la capa de metalización mejora. Además, una baja proporción de área de la fase de Si-Mg sobre la superficie de la capa de metalización también es eficaz para mantener la resistencia a la corrosión de la capa de metalización durante un periodo prolongado de tiempo. Si la precipitación de la fase de Si-Mq sobre la superficie de la capa de metalización se inhibe, la cantidad de la fase de Si-Mg que precipita en el interior de la capa de metalización aumenta con respecto a ello. Por lo tanto, la cantidad de Mg en el interior de la capa de metalización aumenta, la acción preventiva sacrificial de la corrosión del magnesio se demuestra en la capa de metalización durante un periodo prolongado de tiempo como resultado de lo mismo, y la resistencia a la corrosión de la capa de metalización se mantiene por lo tanto durante un periodo prolongado de tiempo. Con el fin de mejorar el aspecto de la capa de metalización y mantener la resistencia a la corrosión durante un periodo prolongado de tiempo, la capa de metalización contiene la fase de Si-Mg en su superficie en una proporción de área superficial de preferentemente un 20 % o menos, más preferentemente un 10 % o menos y de forma particularmente preferente un 5 % o menos.

El contenido de Mg la capa de metalización está dentro del intervalo de un 0,1 % a un 10 % en peso como se ha descrito anteriormente. Si el contenido de Mg es menos de un 0,1 % en peso, la resistencia a la corrosión de la capa de metalización ya no se puede asegurar adecuadamente. Si el contenido excede de un 10 % en peso, no solo la acción de mejorar la resistencia a la corrosión se vuelve saturada, sino que se forman fácilmente escorias en el baño de metalización por inmersión en caliente durante la producción del acero metalizado por inmersión en caliente. Este contenido de Mg es más preferentemente un 0,5 % en peso o más e incluso más preferentemente un 1,0 % en peso o más. Además, este contenido de Mg es preferentemente un 5,0 % en peso o menos y más preferentemente un 3,0 % en peso o menos. El contenido de Mg está de forma particularmente preferente dentro del intervalo de un 1,0 % a un 3,0 % en peso.

El contenido de Al en la capa de metalización está dentro del intervalo de un 25 % a un 75 % en peso. Si el contenido de Al es un 25 % en peso o más, el contenido de Zn en la capa de metalización no se vuelve excesivo, y la corrosión se asegura adecuadamente en la superficie de la capa de metalización. Si el contenido es un 75 % o menos, los efectos preventivos sacrificiales de la corrosión del Zn se demuestran adecuadamente, el endurecimiento de la capa de metalización se inhibe, y la trabajabilidad por doblado del acero metalizado por inmersión en caliente aumenta. Además, el contenido de Al también es preferentemente un 75 en peso o menos desde el punto de vista de una inhibición adicional en la formación de arrugas de la capa de metalización evitando que la fluidez del metal de metalización por inmersión en caliente se vuelva excesivamente baja durante la producción del acero metalizado por inmersión en caliente. Este contenido de Al es de forma particularmente preferente un 45 % en peso o más. Además, este contenido de Al es de forma particularmente preferente un 65 % en peso o menos. El contenido de Al está de forma particularmente preferente dentro del intervalo de un 45 % en peso a un 65 % en peso.

El contenido de Si de la capa de metalización está dentro del intervalo de un 0,5 % a un 10 % en peso basado en el contenido de Al. Si el contenido de Si es un 0,5 % en peso o más basado en el contenido de Al, la aleación excesiva entre el Al en la capa de metalización y el sustrato de acero se inhibe adecuadamente. Si el contenido de Si excede de un 10 % en peso basado en el contenido de Al, no solo la acción del Si se vuelve saturada, sino que se forman fácilmente escorias en un baño 2 de metalización por inmersión en caliente durante la producción del acero metalizado por inmersión en caliente. Este contenido de Si es de forma particularmente preferente un 1,0 % en peso o más. Además, este contenido de Si es de forma particularmente preferente un 5,0 % en peso o menos. El contenido de Si está de forma particularmente preferente dentro del intervalo de un 1,0 % a un 5,0 % en peso.

Además, la proporción en peso de Si con respecto a Mg en la capa de metalización está entre 100:50 y 100:300. En este caso, se estimula en particular la formación de una capa de Si-Mg en la capa de metalización y la formación de arrugas en la capa de metalización se inhibe adicionalmente. La proporción en peso de Si con respecto a Mg es más preferentemente de 100:70 a 100:250 e incluso más preferentemente de 100:100 a 100:200.

La capa de metalización contiene además Cr como elemento constitutivo de la misma. En este caso, el crecimiento de la fase de Si-Mg en la capa de metalización se estimula por parte del Cr, el porcentaje en volumen de la fase de Si-Mg en la capa de metalización aumenta, y la proporción de Mg en la fase de Si-Mg con respecto al peso total de Mg en la capa de metalización aumenta. Como resultado, la formación de arrugas de la capa de metalización se inhibe adicionalmente. El contenido de Cr en la capa de metalización está dentro del intervalo de un 0,02 % en peso a un 1,0 % en peso. Si el contenido de Cr en la capa de metalización es mayor que un 1,0 % en peso, no solo la acción mencionada anteriormente se vuelve saturada, sino que se forman fácilmente escorias en el baño 2 de metalización por inmersión en caliente durante la producción del acero metalizado por inmersión en caliente. Este contenido de Cr es de forma particularmente preferente un 0,05 % en peso o más. Además, este contenido de Cr es de forma particularmente preferente un 0,5 % en peso o menos. El contenido de Cr está más preferentemente dentro del intervalo de un 0,07 % en peso a un 0,2 % en peso.

10

15

20

45

50

55

60

65

En el caso de que la capa de metalización contenga Cr, el contenido de Cr en la capa más exterior que tiene una profundidad de 50 nm en la capa de metalización es preferentemente de 100 ppm a 500 ppm en peso. En este caso, la resistencia a la corrosión de la capa de metalización mejora adicionalmente. Se piensa que esto es debido a que, cuando está presente Cr en la capa más exterior, se forma una película pasiva sobre la capa de metalización, y se inhibe la disolución anódica de la capa de metalización como resultado de lo mismo. Este contenido de Cr es más preferentemente de 150 ppm a 450 ppm en peso e incluso más preferentemente de 200 ppm a 400 ppm en peso.

25 Se interpone preferentemente una capa de aleación que contiene Al y Cr entre la capa de metalización y el sustrato de acero. En la presente invención, se considera que la capa de aleación es una capa que difiere de la capa de metalización. La capa de aleación puede contener también diversos elementos metálicos tales como Mn. Fe. Co. Ni. Cu, Zn o Sn distintos de Al y Cr como elementos constitutivos de la misma. Cuando tal capa de aleación está presente, el crecimiento de la fase de Si-Mg en la capa de metalización se estimula mediante el Cr en la capa de 30 aleación, el porcentaje en volumen de la fase de Si-Mg en la capa de metalización aumenta, y la proporción de Mg en la fase de Si-Mg con respecto al peso total de Mg en la capa de metalización aumenta. Como resultado, la formación de arrugas y el corrimiento de la capa de metalización se inhiben adicionalmente. En particular, la proporción de la proporción de contenido de Cr en la capa de aleación con respecto a la proporción de contenido de Cr en la capa de metalización es preferentemente de 2 a 50. En este caso, la proporción de área de la fase de Si-Mq sobre la superficie de la capa de metalización se vuelve menor como resultado de que se estimula el crecimiento de 35 la fase de Si-Mg cerca de la capa de aleación en la capa de metalización, inhibiendo adicionalmente de ese modo el corrimiento y manteniendo la resistencia a la corrosión de la capa de metalización durante un periodo prolongado de tiempo. La proporción de la proporción de contenido de Cr en la capa de aleación con respecto a la proporción de contenido de Cr en la capa de metalización es más preferentemente de 3 a 40 e incluso más preferentemente de 4 a 40 25. El contenido de Cr en la capa de aleación se puede obtener por medición de una sección transversal de la capa de metalización usando un espectrómetro de rayos X de energía dispersiva (EDS).

El espesor de la capa de aleación está preferentemente dentro del intervalo de 0,05 µm a 5 µm. Si el espesor es 0,05 µm o más, la acción mencionada anteriormente de la capa de aleación se demuestra de forma eficaz. Si este espesor es 5 µm o menos, la trabajabilidad del acero laminado por inmersión en caliente es menos probable que se deteriore mediante la capa de aleación.

Si la capa de metalización contiene Cr, la resistencia a la corrosión también se mejora después de doblado y deformación de la capa de metalización. La razón para esto se piensa que es como se describe a continuación. Cuando la capa de laminación se somete doblado y deformación extremos, se pueden formar grietas en la capa de metalización y la película revestida sobre la misma. En ese momento, el agua y el oxígeno acaban entrando en la capa de metalización a través de esas grietas, exponiendo directamente de ese modo la aleación dentro de la capa de metalización a factores corrosivos. Sin embargo, el Cr presente particularmente en la capa superficial de la capa de metalización y el Cr presente en la capa de aleación inhiben las reacciones corrosivas de la capa de metalización, inhibiendo de ese modo la expansión de la corrosión que se inicia desde las grietas. Con el fin de mejorar la resistencia a la corrosión después de doblado y deformación de la capa de metalización en particular, el contenido de Cr en la capa más exterior que tiene una profundidad de 50 nm en la capa de metalización es preferentemente 300 ppm en peso o más, y de forma particularmente preferente está dentro del intervalo de 200 ppm a 400 ppm en peso. Además, con el fin de mejorar la resistencia a la corrosión después de doblado y deformación de la capa de metalización en particular, la proporción de la proporción de contenido de Cr en la capa de aleación con respecto a la proporción de contenido de Cr en la capa de metalización es preferentemente 20 o más y de forma particularmente preferente está dentro del intervalo de 20 a 30.

La capa de metalización contiene además Sr como elemento constitutivo de la misma. En este caso, la formación de fase de Si-Mg en la capa de metalización se estimula adicionalmente por parte del Sr. Además, la formación de una película de óxido basado en Mg en la capa superficial de la capa de metalización se inhibe por parte del Sr. Se

piensa que esto es el resultado de que se inhibe la formación de una película de óxido basado en Mg dado que se forma preferentemente una película de óxido de Sr con más facilidad que una película de óxido basado en Mg. Como resultado, la formación de arrugas en la capa de metalización se inhibe adicionalmente. El contenido de Sr en la capa de metalización está preferentemente dentro del intervalo de 1 ppm a 1000 ppm en peso. Si este contenido de Sr es menos de 1 ppm en peso, la acción mencionada anteriormente ya no se demuestra más, mientras que si el contenido de Sr excede de 1000 ppm en peso, no solo la acción del Sr se vuelve saturada, sino que se forman fácilmente escorias en el baño 2 de metalización por inmersión en caliente durante la producción del acero metalizado por inmersión en caliente. Este contenido de Sr es de forma particularmente preferente 5 ppm en peso o más. Además, este contenido de estroncio es de forma particularmente preferente 500 ppm en peso o menos e incluso más preferentemente 300 ppm en peso o menos. El contenido de Sr está más preferentemente dentro del intervalo de 20 ppm a 50 ppm en peso.

La capa de metalización contiene además Fe como elemento constitutivo de la misma. En este caso, la formación de la fase de Si-Mg en la capa de metalización se estimula adicionalmente por parte del Fe. Además, el Fe también contribuye a aumentar la finura de la microestructura y la estructura floreada de la capa de metalización, mejorando de ese modo el aspecto y la trabajabilidad de la capa de metalización. El contenido de Fe en la capa de metalización está preferentemente dentro del intervalo de un 0,1 % a un 0,6 % en peso. Si este contenido de Fe es menos de un 0,1 % en peso, la microestructura y la estructura floreada de la capa de metalización se vuelven bastas, deteriorando de ese modo el aspecto de la capa de metalización mientras que también da como resultado una mala trabajabilidad. Si el contenido de Fe excede de un 0,6 % en peso, la estructura floreada de la capa de metalización se vuelve excesivamente fina o desaparece, eliminando de ese modo cualquier mejora de aspecto atribuible a la estructura floreada mientras también se facilita la formación de escorias en el baño 2 de metalización por inmersión en caliente durante la producción del acero metalizado por inmersión en caliente, deteriorando adicionalmente de ese modo el aspecto de la capa de metalización. Este contenido de Fe es de forma particularmente preferente un 0,2 % en peso o más. Además, este contenido de Fe es de forma particularmente preferente un 0,5 % en peso.

La capa de metalización puede contener además elementos seleccionados entre elementos alcalinotérreos, Sc, Y, elementos lantánidos, Ti y B como elementos constitutivos de la misma.

Los elementos alcalinotérreos (Be, Ca, Ba y Ra), Sc, Y y los elementos lantánidos (tales como La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm y Eu) demuestran una acción similar a la del Sr. El contenido total de estos componentes en la capa de metalización en proporción el peso es preferentemente de un 1,0 % en peso o menos.

Cuando está contenido al menos uno de Ti y B en la capa de metalización, la estructura floreada aumenta en finura debido al aumento de finura de la fase de α -Al (estructura dendrítica) de la capa de metalización, permitiendo de este modo que la estructura floreada mejore el aspecto de la capa de metalización. Además, la formación de arrugas en la capa de metalización se inhibe adicionalmente con la presencia de al menos uno de Ti y B. Se piensa que esto se debe que la acción de Ti y B también aumenta la finura de la fase de Si-Mg, y este aumento de la finura de la fase de Si-Mg inhibe de forma eficaz el flujo del metal de metalización por inmersión en caliente en el proceso mediante el que solidifica el metal de metalización por inmersión en caliente y forma la capa de metalización. Además, la concentración de tensión de la capa de metalización durante el doblado se alivia mediante este aumento de finura de la estructura de metalización, inhibiendo de ese modo la formación de grietas grandes y mejorando además la trabajabilidad por doblado de la capa de metalización. Con el fin de que se demuestre esta acción, el contenido total de Ti y B en el baño 2 de metalización por inmersión en caliente en proporción en peso está preferentemente dentro del intervalo de un 0,0005 % a un 0,1 % en peso. El contenido total de Ti y B es de forma particularmente preferente un 0,05 % en peso o menos. El contenido total de Ti y B es de forma particularmente preferente un 0,05 % en peso o menos. El contenido total de Ti y B está de forma particularmente preferente dentro del intervalo de un 0,005 % en peso.

El Zn supone el resto de todos los elementos constitutivos de la capa de metalización después de excluir los elementos constitutivos distintos del Zn.

La capa de metalización no contiene preferentemente elementos distintos de los elementos mencionados anteriormente como elementos constitutivos de la misma. En particular, la capa de metalización contiene preferentemente solo Al, Zn, Si, Mg, Cr, Sr y Fe como elementos constitutivos, o contiene preferentemente solo Al, Zn, Si, Mg, Cr, Sr y Fe, así como elementos seleccionados entre elementos alcalinotérreos, Sc, Y, elementos lantánidos, Ti y B, como elementos constitutivos de la misma.

Sin embargo, aunque se da por supuesto, la capa de metalización también contiene impurezas inevitables tales como Pb, Cd, Cu o Mn. El contenido de estas impurezas inevitables es preferentemente tan bajo como sea posible, y el contenido total de estas impurezas inevitables en proporción en peso basada en el peso de la capa de metalización es preferentemente un 1 % en peso o menos.

65

10

15

20

25

30

35

40

45

50

[Método para producir acero metalizado por inmersión en caliente]

15

20

30

35

40

45

55

60

65

En una realización preferente, se prepara un baño de metalización por inmersión en caliente durante la producción de un acero metalizado por inmersión en caliente que tiene una composición que coincide con la composición de elementos constitutivos de la capa de metalización. Aunque se forma una capa de aleación entre el sustrato de acero y la capa de metalización como resultado del tratamiento de metalización por inmersión en caliente, el cambio resultante de la composición es demasiado pequeño para ignorarse.

En la presente realización, se prepara un baño de metalización por inmersión en caliente que contiene, por ejemplo, de un 25 % a un 75 % en peso de Al, de un 0,5 % a un 10 % en peso de Mg, de un 0,02 % a un 1,0 % en peso de Cr, de un 0,5 % a un 10 % en peso de Si basado en Al, de 1 ppm a 1000 ppm en peso de Sr, de un 0,1 % a un 1,0 % en peso de Fe, y Zn. El Zn supone el resto de todos los elementos constitutivos de la capa de metalización después de excluir los elementos constitutivos distintos del Zn. La proporción en peso de Si con respecto a Mg en el baño de metalización por inmersión en caliente es preferentemente de 100:50 a 100:300.

El baño de metalización por inmersión en caliente puede contener además un componente seleccionado entre elementos alcalinotérreos, Sc, Y, elementos lantánidos, Ti, y B. Estos componentes están contenidos en el baño 2 de metalización por inmersión en caliente según sea necesario. El contenido total de elementos alcalinotérreos (Be, Ca, Ba y Ra), Sc, Y y elementos lantánidos (tales como La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm y Eu) en el baño 2 de metalización por inmersión en caliente en proporción en peso es preferentemente un 1,0 % o menos. En el caso de que el baño 2 de metalización por inmersión por inmersión en caliente contenga un componente compuesto por al menos uno de Ti y B, el contenido total de Ti y B en el baño 2 de metalización por inmersión en caliente en proporción en peso está preferentemente dentro del intervalo de un 0,0005 % a un 0,1 %.

El baño de metalización por inmersión en caliente no contiene preferentemente componentes distintos de los que se han descrito anteriormente. En particular, el baño de metalización por inmersión en caliente contiene preferentemente solo Al, Zn, Si, Mg, Cr, Sr y Fe. El baño de metalización por inmersión en caliente también contiene preferentemente solo Al, Zn, Si, Mg, Cr, Sr y Fe así como elementos seleccionados entre elementos alcalinotérreos, Sc, Y, elementos lantánidos, Ti y B.

Por ejemplo, en la preparación del baño 2 de metalización por inmersión en caliente, están contenidos preferentemente Al de un 25 % a un 75 %, Cr de un 0,02 % a un 1,0 %, Si de un 0,5 % a un 10 % basado en Al, Mg de un 0,1 % a un 0,5 %, Fe de un 0,1 % a un 0,6 % y Sr de 1 ppm a 500 ppm, en proporciones en peso en el baño 2 de metalización por inmersión en caliente, o además están preferentemente contenidos elementos seleccionados entre elementos alcalinotérreos, elementos lantánidos, Ti y B, y el resto es preferentemente Zn.

Sin embargo, aunque se da por supuesto, el baño de metalización por inmersión en caliente también puede contener impurezas inevitables tales como Pb, Cd, Cu o Mn. El contenido de estas impurezas inevitables es preferentemente tan bajo como sea posible, y el contenido total de estas impurezas inevitables es preferentemente un 1 % en peso o menos en proporción en peso basado en el peso del baño de metalización por inmersión en caliente.

Cuando se lleva a cabo el tratamiento de metalización por inmersión en caliente en el sustrato 1 de acero usando el baño 2 de metalización por inmersión en caliente que tiene la composición que se ha descrito anteriormente, además de que en particular se mejora la resistencia a la corrosión de la superficie de la capa de metalización con el AI, debido a la acción protectora sacrificial de la corrosión del Zn, en particular se inhibe la deformación por fluencia lenta en los bordes en los extremos cortados del acero metalizado por inmersión en caliente, impartiendo de ese modo un alto nivel de resistencia a la corrosión al acero metalizado por inmersión en caliente.

Además, como resultado de la capa de metalización que contiene Mg, que es un metal menos noble que el Zn, la acción preventiva sacrificial de la corrosión de la capa de metalización se mejora adicionalmente, mejorando adicionalmente de ese modo la resistencia a la corrosión del acero metalizado por inmersión en caliente.

Además, la capa de metalización formada mediante el tratamiento de metalización por inmersión en caliente es resistente a la formación de arrugas. En el pasado, cuando un metal fundido (metal de metalización por inmersión en caliente) que contenía Mg se adhería al sustrato 1 de acero mediante tratamiento de metalización por inmersión en caliente, el Mg se concentraba fácilmente en la superficie del metal de metalización por inmersión en caliente, dando como resultado de ese modo la formación de una película de óxido basado en Mg, y se formaban arrugas fácilmente en la capa de metalización debido a esta película de óxido basado en Mg. Sin embargo, cuando la capa de metalización se forma usando el baño 2 de metalización por inmersión en caliente que tiene la composición que se ha mencionado anteriormente, la concentración de Mg en la capa superficial del metal de metalización por inmersión en caliente adherido al sustrato 1 de acero se inhibe, haciendo más difícil de ese modo que las arrugas se formen sobre la superficie de la capa de metalización incluso si el metal de metalización por inmersión en caliente se reduce, el flujo en sí mismo del metal de metalización por inmersión en caliente se reduce, el flujo en sí mismo del metal de metalización por inmersión en caliente se formen arrugas.

Se piensa que la inhibición de la concentración de Mg y el flujo del metal de metalización por inmersión en caliente que se han descrito anteriormente son atribuibles al mecanismo que se describe posteriormente.

A medida que el metal de metalización por inmersión en caliente adherido a la superficie del sustrato 1 de acero se enfría y solidifica, precipita en primer lugar una fase de α-Al en forma de cristales primarios que a continuación crecen en una estructura dendrítica. A medida que la solicitación de esta fase de α-Al rica en Al transcurre de esta manera, las concentraciones de Mg y Si en el metal de metalización por inmersión en caliente restante (en concreto, los componentes del metal de metalización por inmersión en caliente que aún no se han solidificado) aumentan de forma gradual. A continuación, cuando el sustrato 1 de acero se enfría y su temperatura disminuye más, una fase que contiene Si que contiene Si (fase de Si-Mg) solidifica y precipita del metal de metalización por inmersión en caliente remanente. Esta fase de Si-Mg es una fase compuesta por una aleación de Mg y Si como se ha descrito anteriormente. La precipitación y el crecimiento de esta fase de Si-Mg está estimulada por Cr, Fe, y Sr. Como resultado de que se incorpora Mg en el metal de metalización por inmersión en caliente en esta fase de Si-Mg, la migración de Mg a la capa superficial del metal de metalización por inmersión en caliente se suprime, y la concentración de Mg en la capa superficial del metal de metalización por inmersión en caliente se inhibe.

10

15

20

25

40

45

Además, el Sr presente en el metal de metalización por inmersión en caliente también contribuye a inhibir la concentración de Mg. Se piensa que esto es el resultado de que el Sr en el metal de metalización por inmersión en caliente es un elemento que se concentra fácilmente de la misma forma que el Mg, dando como resultado de ese modo que el Sr compite para formar una película de óxido sobre la superficie de metalización con el Mg, y como resultado, se inhibe la formación de una película de óxido basado en Mg.

Además, como resultado de la fase de Si-Mg que solidifica y crece en el metal de metalización por inmersión en caliente remanente distinta de la fase de α-Al en forma de cristales primarios como se ha descrito anteriormente, el metal de metalización por inmersión en caliente entra en el estado de fase mixta sólida-líquida, causando de ese modo una disminución en la fluidez del metal de metalización por inmersión en caliente en sí mismo, y como resultado de lo mismo, se inhibe la formación de arrugas en la superficie de la capa de metalización.

El Fe es importante en términos de controlar la microestructura y la estructura floreada de la capa de metalización.

Aunque la razón por la que el Fe tiene un efecto en la estructura de la capa de metalización no está clara en la actualidad, se piensa que es debido a que el Fe se alea con Si en el metal de metalización por inmersión en caliente, y esta aleación sirve como núcleo de solidificación durante la solidificación del metal de metalización por inmersión en caliente.

Además, dado que el Sr es un elemento menos noble de la misma forma que el Mg, la acción preventiva sacrificial de la corrosión de la capa de metalización mejora adicionalmente con el Sr, y la resistencia a la corrosión del acero metalizado por inmersión en caliente mejora adicionalmente. El Sr también demuestra la acción de inhibir la acicularización de los estados precipitados de la fase de Si y la fase de Si-Mg, causando de ese modo que la fase de Si y la fase de Si-Mg se vuelvan esféricas y la inhibición de la formación de grietas en la capa de metalización.

Se forma una capa de aleación que contiene Al en una parte de la misma en el metal de metalización por inmersión en caliente entre la capa de metalización y el sustrato 1 de acero durante el tratamiento de metalización por inmersión en caliente. Por ejemplo, en el caso de que no se lleve a cabo la metalización previa que se describe posteriormente sobre el sustrato 1 de acero, se forma una capa de aleación basada en Fe-Al que consiste principalmente en Al en el baño de metalización y Fe en el sustrato 1 de acero. En el caso de que se lleve a cabo la metalización previa que se describe posteriormente sobre el sustrato 1 de acero, se forma una capa de aleación que contiene Al en el baño de metalización y todos o una parte de los elementos constitutivos de la metalización previa, o contiene además Fe en el sustrato 1 de acero.

En el caso de que el baño de metalización contenga Cr, la capa de aleación contiene también Cr además de Al. La capa de aleación puede contener diversos elementos metálicos tales como Si, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn o Sn además de Al y Cr como elementos constitutivos de la misma correspondiendo a factores tales como la composición del baño de metalización, la presencia o ausencia de metalización previa, o la composición del sustrato 1 de acero.

Una parte del Cr en el metal de metalización por inmersión en caliente está contenida en la capa de aleación en una concentración mayor que en la capa de metalización. Cuando se forma tal capa de aleación, el crecimiento de la fase de Si-Mg en la capa de metalización está estimulado por el Cr en la capa de aleación, que además de aumentar el porcentaje en volumen de la fase de Si-Mg en la capa de metalización, aumenta la proporción de Mg en la fase de Si-Mg con respecto al peso total de Mg en la capa de metalización. Como resultado, la formación de arrugas en la capa de metalización se inhibe adicionalmente. Además, como resultado de la formación de la capa de aleación, la resistencia a la corrosión del acero metalizado por inmersión en caliente mejora adicionalmente. En concreto, como resultado de que el crecimiento de la fase de Si-Mg se estimula cerca de la capa de aleación dentro de la capa de metalización, la proporción de área de la fase de Si-Mg sobre la superficie de la capa de metalización disminuye y, como resultado, el corrimiento en la capa de metalización se inhibe y la resistencia a la corrosión de la capa de metalización se mantiene durante un período prolongado de tiempo. En particular, la proporción de la proporción del contenido de Cr en la capa de metalización con respecto a la proporción de contenido de Cr en la capa de metalización

es preferentemente de 2 a 50. Esta proporción de proporción de contenido de Cr en la capa de aleación con respecto a la proporción de contenido de Cr en la capa de metalización es más preferentemente de 3 a 40 e incluso más preferentemente de 4 a 25. La cantidad de Cr en la capa de aleación se puede obtener por medición de una sección transversal de la capa de metalización usando un espectrómetro de rayos X de energía dispersiva (EDS).

5

10

Aunque la trabajabilidad del acero metalizado por inmersión en caliente disminuye si la capa de aleación es excesivamente espesa, el crecimiento excesivo de la capa de aleación se inhibe mediante la acción de Si en el baño 2 de metalización por inmersión en caliente y, en consecuencia, se asegura una trabajabilidad favorable del acero metalizado por inmersión en caliente. El espesor de la capa de aleación está preferentemente dentro del intervalo de 0,05 µm a 5 µm. Si el espesor de la capa de aleación está dentro de este intervalo, la resistencia a la corrosión del acero metalizado por inmersión en caliente mejora adecuadamente y la trabajabilidad también mejora de forma adecuada.

15

20

25

concentración de Cr cerca de la superficie de la misma se mantiene dentro de un intervalo fijo en la capa de metalización. Aunque la razón de esto es incierta, se supone que esto es el resultado de la formación de una película de óxido complejo cerca de la superficie de la capa de metalización debido a la unión de Cr con oxígeno. Con el fin de mejorar la resistencia a la corrosión de la capa de metalización de este modo, el contenido de Cr en la capa más exterior que tiene una profundidad de 50 nm en la capa de metalización es preferentemente de 100 ppm

Además, la resistencia a la corrosión de la capa de metalización meiora además cuando acompaña que la

en peso a 500 ppm en peso.

Si el baño de metalización por inmersión en caliente contiene Cr, la resistencia a la corrosión también se mejora después de doblado y deformación de la capa de metalización. Se piensa que la razón de esto es como se describe a continuación. Cuando la capa de metalización se somete a doblado y deformación extremos, se pueden formar grietas en la capa de metalización y la película revestida sobre la misma. En ese momento, el agua y el oxígeno terminan entrando en la capa de metalización a través de estas grietas, exponiendo directamente de ese modo la aleación dentro de la capa de metalización a factores corrosivos. Sin embargo, el Cr presente particularmente en la capa superficial de la capa de metalización y el Cr presente en la capa de aleación inhiben las reacciones corrosivas en la capa de metalización, inhibiendo de ese modo la expansión de la corrosión que se inicia desde las grietas.

30

El metal de metalización por inmersión en caliente tratado en la realización preferente que se ha descrito anteriormente es un metal fundido de múltiples componentes que contiene siete o más elementos componentes, y aunque el proceso de solidificación del mismo es extremadamente complejo y difícil de predecir teóricamente, los inventores de la presente invención obtuvieron los hallazgos mencionados anteriormente a través de observaciones experimentales y similares.

35

Como resultado de que la composición del baño 2 de metalización por inmersión en caliente se ajusta de la forma que se ha descrito anteriormente, se pueden inhibir la formación de arrugas y el corrimiento de la capa de metalización como se ha descrito anteriormente, y se pueden asegurar la resistencia a la corrosión y la trabajabilidad de los aceros metalizados por inmersión en caliente.

40

45

Si el contenido de Al en este baño 2 de metalización por inmersión en caliente es menos de un 25 %, el contenido de Zn en la capa de metalización se vuelve excesivo y la resistencia a la corrosión en la superficie de la capa de metalización se vuelve inadecuada, mientras que si el contenido de Al excede de un 75 %, los efectos preventivos sacrificiales de la corrosión del Zn disminuyen, la capa de metalización se vuelve dura, y la trabajabilidad por doblado de la lámina de acero metalizado por inmersión en caliente termina disminuyendo. Si el contenido de Al excede de un 75 %, la fluidez del metal de metalización por inmersión en caliente termina aumentando, dando como resultado el riesgo de que se desencadene la formación de arrugas en la capa de metalización. El contenido de Al es de forma particularmente preferente un 45 % o más. Además, el contenido de Al es de forma particularmente preferente un 65 % o menos. El contenido de Al está de forma particularmente preferente dentro del intervalo de un 45 % a un 65 %.

55

50

Si el contenido de Cr en el baño 2 de metalización por inmersión en caliente es menos de un 0,02 %, además de que es difícil asegurar adecuadamente la resistencia a la corrosión de la capa de metalización, también se vuelve difícil inhibir de forma adecuada la formación de arrugas y el corrimiento de la capa de metalización, mientras que si el contenido de Cr excede de un 1,0 % no solo la acción de mejorar la resistencia a la corrosión de la capa de metalización se vuelve saturada, sino que se forman fácilmente escorias en el baño 2 de metalización por inmersión en caliente. Este contenido de Cr es de forma particularmente preferente un 0,05 % o más. Además, este contenido de Cr es de forma particularmente preferente un 0,5 % o menos. El contenido de Cr está más preferentemente dentro del intervalo de un 0,07 % a un 0,2 %.

60

La acción mencionada anteriormente ya no se demuestra más si el contenido de Si en el baño 2 de metalización por inmersión en caliente basado en Al es menos de un 0,5 %, y si el contenido excede de un 10 %, no solo la acción del Si se vuelve saturada, sino que se forman escorias fácilmente en el baño 2 de metalización por inmersión en caliente. Este contenido de Si es de forma particularmente preferente un 1,0 % o más. Además, este contenido de Si es de forma particularmente preferente un 5,0 % o menos. El contenido de Si está más preferentemente dentro del

intervalo de un 1,0 % a un 5,0 %.

Si el contenido de Mg en el baño 2 de metalización por inmersión en caliente es menos de un 0,1 %, la resistencia a la corrosión de la capa de metalización no se asegura adecuadamente, mientras que si el contenido excede de un 10 %, no solo la acción de mejorar la resistencia a la corrosión se vuelve saturada, sino que se forman fácilmente escorias en el baño 2 de metalización por inmersión en caliente. Este contenido de Mg es más preferentemente un 0,5 % o más e incluso más preferentemente un 1,0 % o más. Además, este contenido de Mg es de forma particularmente preferente un 5,0 % o menos y más preferentemente un 3,0 % o menos. El contenido de Mg está de forma particularmente preferente dentro del intervalo de un 1,0 % a un 3,0 %.

10

15

Si el contenido de Fe en el baño 2 de metalización por inmersión en caliente es menos de un 0,1 %, la microestructura y la estructura floreada de la capa de metalización se vuelven bastas, que junto con el deterioro del aspecto de la capa de metalización, también da como resultado el riesgo de una mala trabajabilidad, mientras que si el contenido de Fe excede de un 0,6 %, la estructura floreada de la capa de metalización se vuelve excesivamente fina o desaparece, eliminando de ese modo cualquier mejora de aspecto atribuible a la estructura floreada mientras que también se facilita la formación de escorias en el baño 2 de metalización por inmersión en caliente. Este contenido de Fe es de forma particularmente preferente un 0,2 % o más. Este contenido de hierro es de forma particularmente preferente un 0,5 % o menos. El contenido de Fe está de forma particularmente preferente dentro del intervalo de un 0,2 % a un 0,5 %.

20

Si el contenido de Sr en el baño 2 de metalización por inmersión en caliente es menos de 1 ppm, la acción mencionada anteriormente ya no se demuestra más, mientras que si el contenido excede de 500 ppm, no solo la acción del Sr se vuelve saturada, sino que se forman fácilmente escorias en el baño 2 de metalización por inmersión en caliente. El contenido de Sr es de forma particularmente preferente 5 ppm o más. El contenido de Sr es de forma particularmente preferente 300 ppm o menos. El contenido de Sr está más preferentemente dentro del intervalo de 20 ppm a 50 ppm.

25

30

En el caso de que el baño 2 de metalización por inmersión en caliente contenga un componente seleccionado entre elementos alcalinotérreos y elementos lantánidos, los elementos alcalinotérreos (Be, Ca, Ba y Ra), Sc, Y y los elementos lantánidos (tales como La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm o Eu) demuestran la misma acción que el Sr. El contenido total de estos componentes en el baño 2 de metalización por inmersión en caliente en proporción en peso es preferentemente un 1,0 % o menos como se ha descrito anteriormente.

En el caso de que el baño 2 de metalización por inmersión en caliente contenga Ca en particular, la formación de

35

40

45

escorias en el baño de metalización por inmersión en caliente se inhibe considerablemente. En el caso de que el baño de metalización por inmersión en caliente contenga Mg, aunque es difícil evitar un cierto grado de formación de escorias incluso si el contenido de Mg fuera de un 10 % en peso o menos, y es necesario retirar las escorias del baño de metalización con el fin de asegurar un aspecto favorable de los aceros metalizados por inmersión en caliente, si el Ca está contenido además en el baño de metalización por inmersión en caliente, la formación de escorias atribuible al Mg se inhibe considerablemente. Como resultado, además de inhibir adicionalmente el deterioro del aspecto del acero metalizado por inmersión en caliente por parte de las escorias, se reduce la molestia asociada a tener que retirar las escorias del baño de metalización por inmersión en caliente. El contenido de Ca en el baño 2 de metalización por inmersión en caliente está preferentemente dentro del intervalo de 100 ppm a 5000 ppm en peso. Si el contenido es 100 ppm en peso o más, la formación de escorias en el baño de metalización por inmersión en caliente se inhibe de forma eficaz. Si el contenido de Ca está en exceso, aunque existe el riesgo de que el Ca cause la formación de escorias, haciendo que el contenido de Ca sea de 500 ppm en peso o menos, se inhibe la formación de escorias atribuible al Ca. El contenido de Ca está más preferentemente dentro del intervalo de 200 ppm a 1000 ppm en peso.

50

55

Si está contenido al menos uno de Ti y B en el baño 2 de metalización por inmersión en caliente, la estructura floreada de la capa de metalización aumenta su finura debido a un aumento de finura de la fase de α -Al (estructura dendrítica) de la capa de metalización, permitiendo de este modo que la estructura floreada mejore el aspecto de la capa de metalización. Además, la formación de arrugas en la capa de metalización se inhibe adicionalmente. Se piensa que esto se debe a que la acción de Ti y B también aumenta la finura de la fase de Si-Mg, y este aumento de finura de la fase de Si-Mg inhibe de forma eficaz el flujo del metal de metalización por inmersión en caliente en el proceso mediante el que el metal de metalización por inmersión en caliente solidifica y forma la capa de metalización. Además, la concentración de tensión en la capa de metalización durante el doblado se alivia mediante este aumento de finura de la estructura de metalización, inhibiendo de ese modo la formación de grandes grietas y mejorando además la trabajabilidad por doblado. Con el fin de que se demuestre esta acción, el contenido total de Ti y B en el baño 2 de metalización por inmersión en caliente en proporción en peso está preferentemente dentro del intervalo de un 0,0005 % a un 0,1 %. El contenido total de Ti y B es de forma particularmente preferente un 0,05 % o menos. El contenido total de Ti y B está de forma particularmente preferente dentro del intervalo de un 0,001 % a un 0,05 %.

60

65

La capa de metalización se forma mediante tratamiento de metalización por inmersión en caliente usando este baño 2 de metalización por inmersión en caliente. En esta capa de metalización, la concentración de Mg en la capa

superficial se inhibe como se ha descrito anteriormente. Como resultado, el contenido de Mg en cualquier región que tiene un tamaño de 4 mm de diámetro y una profundidad de 50 nm en la capa más exterior de la capa de metalización que tiene una profundidad de 50 nm es preferentemente menos de un 60 % en peso. En este caso, la cantidad de película de óxido basado en Mg sobre la capa más exterior de la capa de metalización se vuelve particularmente baja, y la formación de arrugas causada por la película de óxido basado en Mg se inhibe adicionalmente. La formación de arrugas causada por la película de óxido basado en Mg se inhibe en mayor medida cuanto menor sea el contenido de Mg en la capa más exterior. Este contenido de Mg es más preferentemente menos de un 40 % en peso, incluso más preferentemente menos de un 20 % en peso, y de forma particularmente preferente menos de un 10 % en peso. Preferentemente, no existe ninguna parte en la capa más exterior de la capa de metalización que tiene un espesor de 50 nm donde el contenido de Mg sea un 60 % en peso o más, más preferentemente ninguna parte donde el contenido de Mg sea un 40 % en peso o más, e incluso más preferentemente ninguna parte donde el contenido de Mg sea un 20 % en peso o más.

10

15

20

30

35

40

45

50

55

60

Lo que sigue a continuación proporciona una explicación de la importancia física del contenido de Mg. El contenido de Mg en un óxido MgO que tiene una composición estequiométrica es aproximadamente un 60 % en peso. En concreto, un contenido de Mg de menos de un 60 % en peso significa que no está presente MgO que tiene una composición estequiométrica (película de óxido que consiste únicamente en MgO) en la capa más exterior de la capa de metalización, o la formación de este MgO que tiene una composición estequiométrica está extremadamente inhibida. En la presente realización, como resultado de la inhibición de una oxidación excesiva del Mg en la capa más exterior de la capa de metalización, se inhibe la formación de una película de óxido compuesta solo por MgO. Se forman óxidos complejos que contienen cantidades mayores o menores de óxidos de elementos distintos del Mg tales como Al, Zn o Sr en la capa más exterior de la capa de metalización y, por lo tanto, se piensa que el contenido de Mg en la capa superficial de la capa de metalización disminuye con respecto a ello.

El contenido de Mg en la capa más exterior de la capa de metalización se puede analizar usando un espectrómetro de emisión óptica de descarga luminiscente. En el caso de que sea difícil obtener valores precisos para el análisis cuantitativo de la concentración, la ausencia de una película de MgO solo en la capa más exterior de la capa de metalización se puede confirmar comparando las curvas de concentración de cada uno de la pluralidad de elementos contenidos en la capa de metalización.

El porcentaje en volumen de la fase de Si-Mg en la capa de metalización está preferentemente dentro del intervalo de un 0,2 % a un 15 % en volumen. El porcentaje en volumen de esta fase de Si-Mg es más preferentemente de un 0,2 % a un 10 %, incluso más preferentemente de un 0,3 % a un 8 % y de forma particularmente preferente de un 0,4 % a un 5 %. La presencia de la fase de Si-Mg en la capa de metalización de este modo permite que el Mg se incorpore de forma adecuada en la fase de Si-Mg durante la formación de la capa de metalización mientras que también hace que el flujo del metal de metalización por inmersión en caliente se inhiba mediante la fase de Si-Mg, inhibiendo además de ese modo la formación de arrugas en la capa de metalización.

Preferentemente, en el acero metalizado por inmersión en caliente, las protrusiones que tienen una altura de más de 200 µm y una pendiente de más de 1,0 ya no están presentes sobre la superficie de la capa de metalización en particular como resultado de que se inhibe la formación de arrugas de la superficie de la capa de metalización de la forma que se ha descrito anteriormente. La pendiente se refiere a un valor definido por la expresión (altura de la protrusión (µm) / ancho del fondo de la protrusión (µm)). El fondo de una protrusión se refiere a la ubicación donde la protrusión intersecta con un plano virtual que contiene una superficie plana que rodea a la protrusión. La altura de una protrusión se refiere a la altura desde el fondo de la protrusión hasta la punta de la protrusión. En el caso de una pendiente baja, el aspecto de la superficie de metalización mejor adicionalmente. Además, en el caso de que se forme una capa de tratamiento de conversión química o una capa de revestimiento sobre la capa de metalización como se describirá posteriormente, además de evitar que las protrusiones penetren a través de la capa de tratamiento de conversión química o la capa de revestimiento, se puede hacer fácilmente que el espesor de la capa de tratamiento de conversión química o la capa de revestimiento sea uniforme. Como resultado, además de mejorar el aspecto del acero metalizado por inmersión en caliente sobre el que se forma una capa de tratamiento de conversión química o una capa de revestimiento, el acero metalizado por inmersión en caliente es capaz de demostrar una resistencia a la corrosión incluso más superior y similar debido a la capa de tratamiento de conversión química o la capa de revestimiento.

El ajuste del grado de concentración de Mg, el estado de la fase de Si-Mg, el espesor de la capa de aleación y la pendiente de las protrusiones sobre la superficie de la capa de metalización se pueden conseguir llevando a cabo un tratamiento de metalización por inmersión en caliente sobre el sustrato 1 de acero usando el baño 2 de metalización por inmersión en caliente que tiene la composición mencionada anteriormente.

Al llevar a cabo un tratamiento de metalización por inmersión en caliente, el tratamiento de metalización por inmersión en caliente para formar una capa de metalización se puede llevar a cabo sobre un sustrato 1 de acero sobre el que se forma una capa de metalización previa que contiene al menos un componente seleccionado entre Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn y Sn. La capa de metalización previa se forma sobre la superficie del sustrato 1 de acero llevando a cabo un tratamiento de metalización previa sobre el sustrato 1 de acero antes de llevar a cabo el tratamiento de metalización por inmersión en caliente. Debido a la presencia de esta capa de metalización previa, la

capacidad de humectación entre el sustrato 1 de metalización y el metal de metalización por inmersión en caliente durante el tratamiento de metalización por inmersión en caliente aumenta, y la adhesión entre el sustrato 1 de acero y la capa de metalización mejora.

Aunque depende del tipo de metal que compone la capa de metalización previa, la capa de metalización previa contribuye a mejorar adicionalmente el aspecto superficial y la resistencia a la corrosión de la capa de metalización. Por ejemplo, en el caso de que se forme una capa de metalización previa que contenga Cr, se estimula la formación de una capa de aleación que contiene Cr entre el sustrato 1 a cero y la capa de metalización, mejorando de ese modo adicionalmente la resistencia a la corrosión del acero metalizado por inmersión en caliente. Por ejemplo, en el 10 caso de que se forme una capa de metalización previa que contenga Fe y Ni, la humectabilidad entre el sustrato 1 de acero y la capa de metalización por inmersión en caliente aumenta, la adhesión de la capa de metalización mejora considerablemente, la precipitación de la fase de Si-Mg se estimula adicionalmente, y el aspecto de la superficie de la capa de metalización mejora adicionalmente. También se piensa que la estimulación de la precipitación de la fase de Si-Mg se produce debido a una reacción entre la capa de metalización previa y el metal de metalización por inmersión en caliente.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Aunque no existe ninguna limitación particular en la cantidad adherida de la capa de metalización previa, la cantidad adherida a un lado del sustrato 1 de acero está preferentemente dentro del intervalo de 0,1 g/m² a 3 g/m². Si la cantidad adherida es menos de 0,1 g/m², se vuelve difícil cubrir la superficie del sustrato de acero con la capa de metalización previa, y no se demuestran adecuadamente los efectos de mejora mediante la capa de metalización previa. Además, en el caso de que la cantidad adherida exceda de 3 g/m², los efectos de mejora se vuelven saturados y aumenta el coste de producción.

Lo que se expone a continuación proporciona una visión global de un equipo de metalización por inmersión en caliente para llevar a cabo el tratamiento de metalización por inmersión en caliente en el sustrato 1 de acero y una explicación de las condiciones de tratamiento óptimas para el tratamiento de metalización por inmersión en caliente.

El sustrato 1 de acero dirigido para tratamiento es un miembro formado a partir de acero tal como aleación de acero, acero inoxidable, acero de níquel cromo, acero de níquel cromo molibdeno, acero de cromo, acero de cromo molibdeno o acero de manganeso. Algunos ejemplos del sustrato 1 de acero incluven varios miembros tales como una lámina de acero delgada, una lámina de acero gruesa, un troquel de acero, tubo de acero o cable de acero. En otras palabras, no existe ninguna limitación particular en la forma del sustrato 1 de acero.

Se puede llevar a cabo un tratamiento de fundente sobre el sustrato 1 de acero antes del tratamiento de metalización por inmersión en caliente. Este tratamiento de fundente hace posible mejorar la humectabilidad y la adhesión entre el sustrato 1 de acero y el baño 2 de metalización por inmersión en caliente. El sustrato 1 de acero también se puede someter a un recocido térmico y un tratamiento de reducción antes de sumergirse en el baño 2 de metalización por inmersión en caliente o este tratamiento se puede omitir. También se puede llevar a cabo un tratamiento de metalización previa sobre el sustrato 1 de acero antes del tratamiento de metalización por inmersión en caliente como se ha descrito anteriormente.

Lo que sigue a continuación proporciona una explicación del proceso de producción del acero metalizado por inmersión en caliente (lámina de acero metalizada por inmersión en caliente) en el caso de emplear un sustrato de acero (lámina 1a de acero) para el sustrato 1 de acero, en concreto en el caso de producir una lámina de acero metalizada por inmersión en caliente.

El equipo de metalización por inmersión en caliente que se muestra en la Figura 1 se proporciona con un dispositivo transporte que transporta de forma continua la lámina 1a de acero. Este dispositivo de transporte está compuesto por un alimentador 3, una enrolladora 12 y una pluralidad de rodillos 15 de transporte. En este dispositivo de transporte, una bobina 13 de una lámina 1a de acero larga (una primera bobina 13) se mantiene mediante el alimentador 3. Esta primera bobina 13 se desarrolla con el alimentador 3, y la lámina 1a de acero se transporta a la enrollada 12 mientras que se soporta mediante los rodillos 15 de transporte. Además, la lámina 1a de acero se enrolla mediante la enrolladora 12 y esta enrolladora 12 mantiene una bobina 14 (una segunda bobina 14) de lámina 1a de acero.

En este equipo de metalización por inmersión en caliente, se proporcionan de forma secuencial un horno 4 de calentamiento, una unidad 5 de recocido/refrigeración, una embocadura 6, un crisol 7, boquillas 9 de pulverización, un dispositivo 10 de refrigeración y un dispositivo 11 de laminado por templado/corrección de forma, moviéndose en orden desde el lado corriente arriba de la ruta de transporte de la lámina 1a de acero que se usa por el dispositivo de transporte. El horno 4 de calentamiento calienta la lámina 1a de acero. Este horno 4 de calentamiento está compuesto por un horno exento de oxidación o similar. La unidad 5 de recocido/refrigeración realiza el recocido térmicamente de la lámina 1a de acero seguido de la refrigeración de la misma. Esta unidad de recocido/refrigeración está conectada al horno 4 de calentamiento, y se proporciona un horno de recocido en el lado corriente arriba mientras que la zona de refrigeración (refrigerador) se proporciona en el lado corriente abajo. Se mantiene una atmósfera reductora dentro de la unidad 5 de recocido/refrigeración. La embocadura 6 es un miembro tubular a través del que se transporta la lámina 1a de acero, estando conectado un extremo de la misma a la unidad 5 de recocido/refrigeración, y el otro extremo situado en el baño 2 de metalización por inmersión en caliente dentro del crisol 7. Se mantiene una atmósfera reductora dentro de la embocadura 6 de la misma forma que dentro de la unidad 5 de recocido/refrigeración. El crisol 7 es un recipiente para contener el baño 2 de metalización por inmersión en caliente, y se dispone un rodillo 8 de sincronización en el mismo. Las boquillas 9 de pulverización pulverizan un gas hacia la lámina 1a de acero. Las boquillas 9 de pulverización están dispuestas por encima del crisol 7. Estas boquillas 9 de pulverización están dispuestas en ubicaciones que las permiten pulverizar un gas hacía ambos lados de la lámina 1a de acero que se ha levantado desde el crisol 7. El dispositivo 10 de refrigeración refrigera el metal de metalización por inmersión en caliente adherido a la lámina de acero. Algunos ejemplos del dispositivo 10 de refrigeración incluyen un refrigerador de aire y un refrigerador de niebla, y la lámina 1a de acero se refrigera con este dispositivo 10 de refrigeración. El dispositivo 11 de laminado por templado/corrección de forma lleva a cabo el laminado por templado y la corrección de forma de la lámina 1a de acero sobre la que se ha formado la capa de laminación. El dispositivo 11 de laminado por templado/corrección de forma se proporciona con un molino de paso de piel o similar para llevar a cabo el laminado por templado sobre la lámina 1a de acero, y un nivelador de tracción o similar para llevar a cabo la corrección de forma sobre la lámina 1a de acero después del laminado por templado.

15

20

25

30

35

10

En el caso del tratamiento de metalización por inmersión en caliente que usa este equipo de metalización por inmersión en caliente, la lámina 1a de acero se alimenta de forma continua desarrollándola en primer lugar del alimentador 3. Después de que está lámina 1a de acero se haya calentado en el horno 4 de calentamiento, se transporta a la unidad 5 de recocido/refrigeración que tiene una atmósfera reductora, y simultáneamente a la realización del recocido en el horno de recocido, la superficie de la lámina 1a de acero se limpia retirando el aceite de laminado adherido a la superficie de la misma y retirando cualquier película de óxido por reducción, seguido de refrigeración en la zona de refrigeración. A continuación, la lámina 1a de acero pasa a través de la embocadura 6 y a continuación entra en el crisol 7 donde se sumerge en el baño 2 de metalización por inmersión en caliente. Como resultado de soportarse por el rodillo 8 de sincronización en el crisol 7, la dirección de transporte de la lámina 1a de acero se cambia de hacia abajo a hacia arriba después de lo cual se saca del baño 2 de metalización por inmersión en caliente. Como resultado, el metal de metalización por inmersión en caliente se adhiere a la lámina 1a de acero.

A continuación, la cantidad de metal de metalización por inmersión en caliente adherida a la lámina 1a de acero se ajusta por pulverización de gas sobre ambos lados de la lámina 1a de acero desde las boquillas 9 de pulverización. Este método de ajustar la cantidad adherida de metal de metalización por inmersión en caliente mediante la pulverización de un gas se denomina limpieza con gas. La cantidad adherida de metal de metalización por inmersión en caliente se ajusta preferentemente dentro del intervalo de 40 g/m² a 200 g/m² para ambos lados de la lámina 1a de acero combinada.

40

Algunos ejemplos de tipos de gases (gases de limpieza) pulverizados sobre la lámina 1a de acero durante la limpieza con gas incluyen aire, nitrógeno, argón, helio y vapor. Estos gases de limpieza se pueden pulverizar sobre la lámina 1a de acero después de que se hayan calentado previamente. En la presente realización, la oxidación superficial y la concentración de Mg en el metal de metalización por inmersión en caliente (aumento de oxidación y concentración de Mg en la capa superficial del metal de metalización por inmersión en caliente) se inhiben básicamente usando el baño 2 de metalización por inmersión en caliente que tiene una composición específica. Por lo tanto, incluso si estuviera contenido oxígeno en el gas de limpieza y estuviera contenido oxígeno en el flujo de aire generado accidentalmente cuando se pulveriza el gas de limpieza, la cantidad metalizada (cantidad de metal de metalización por inmersión en caliente adherida a la lámina 1a de acero) se puede ajustar sin perjudicar los efectos de la invención.

45

50

55

60

El método que se usa para ajustar la cantidad metalizada no se limita al método de limpieza con gas que se ha descrito anteriormente, sino que en su lugar se pueden aplicar diversos métodos para controlar la cantidad adherida. Algunos ejemplos de métodos usados para controlar la cantidad adherida distintos de la limpieza con gas incluyen el método de escurrido con rodillo que consiste en hacer pasar la lámina 1a de acero entre un par de rodillos dispuestos directamente por encima de la superficie del baño del baño 2 de metalización por inmersión en caliente, un método de limpieza que consiste en disponer una placa de limpieza en una proximidad cercana a la lámina 1a de acero sacada del baño 2 de metalización por inmersión en caliente y retirar por limpieza el metal de metalización por inmersión en caliente con esta placa de limpieza, un método de limpieza electromagnética que consiste en aplicar una fuerza que hace que el metal de metalización por inmersión en caliente adherido a la lámina 1a de acero se mueva hacia abajo usando fuerza electromagnética, y un método de ajuste que consiste en ajustar la cantidad metalizada permitiendo que el metal de metalización por inmersión en caliente se mueva hacia abajo usando la fuerza natural de la gravedad en lugar de aplicar una fuerza externa. También se pueden usar en combinación dos o más tipos de estos métodos de ajuste de la cantidad metalizada.

bo so co

A continuación, la lámina 1a de acero se transporta adicionalmente hacia arriba más allá de la ubicación de las boquillas 9 de pulverización y, a continuación, se transporta de un modo tal que vuelva hacia abajo mediante el soporte de dos rodillos 15 de transporte. En otras palabras, la lámina 1a de acero se transporta a lo largo de una ruta con forma de letra "U" invertida. En esta ruta en forma de U invertida, la lámina 1a de acero se refrigera mediante refrigeración con aire, refrigeración con niebla o similar en el dispositivo 10 de refrigeración. Como resultado, el metal de metalización por inmersión en caliente adherido a la superficie de la lámina 1a de acero se solidifica dando como resultado la formación de una capa de metalización.

Con el fin de asegurar la solidificación completa del metal de metalización por inmersión en caliente como resultado de la refrigeración por parte del dispositivo 10 de refrigeración, la lámina 1a de acero se refrigera preferentemente mediante el dispositivo 10 de refrigeración de un modo tal que la temperatura superficial del metal de metalización por inmersión en caliente (o la capa de metalización) sobre la lámina 1a de acero sea de 300 °C o inferior. La temperatura superficial del metal de metalización por inmersión en caliente se mide, por ejemplo, con un termómetro de radiación. Con el fin de asegurar que la capa de metalización se forma de este modo, la velocidad de refrigeración desde el momento en que se saca la lámina 1a de acero del baño 2 de metalización por inmersión en caliente hasta el momento en el que la superficie del metal de metalización por inmersión en caliente de la lámina 1a de acero alcanza 300 °C está preferentemente dentro del intervalo de 5 °C/s a 100 °C/s. Con el fin de controlar la velocidad de refrigeración de la lámina 1a de acero, el dispositivo 10 de refrigeración se proporciona preferentemente con una función de control de temperatura para ajustar la temperatura de la lámina 1a de acero a lo largo de la dirección de transporte y la dirección de anchura de la lámina. El dispositivo 10 de refrigeración se puede proporcionar en forma de una pluralidad de dispositivos de refrigeración a lo largo de la dirección de transporte de la lámina 1a de acero. En la Figura 1, los dispositivos 101 de refrigeración primarios, que refrigeran la lámina 1a de acero, y los dispositivos 102 de refrigeración secundarios, que refrigeran la lámina 1a de acero en una ubicación corriente abajo de los dispositivos 101 de refrigeración primarios, se proporcionan en una ruta sobre la cual se transporta la lámina 1a de acero a una ubicación por encima de las ubicaciones de las boquillas 9 de pulverización. Los dispositivos 101 de refrigeración primarios y los dispositivos 102 de refrigeración secundarios también se pueden proporcionar en forma de una pluralidad de dispositivos de refrigeración. En este caso, la refrigeración se puede llevar a cabo, por ejemplo, refrigerando la lámina 1a de acero con los dispositivos 101 de refrigeración primarios hasta que la temperatura del metal de metalización por inmersión en caliente alcance una temperatura de 300 °C o inferior, y refrigerando además la lámina 1a de acero con los dispositivos 102 de refrigeración secundarios de un modo tal que la temperatura cuando la lámina 1a de acero se introduce en el dispositivo 11 de laminado por templado/corrección de forma sea de 100 °C o inferior. Durante el curso de la refrigeración de la lámina 1a de acero, la velocidad de refrigeración con la que se refrigera la superficie del metal de metalización por inmersión en caliente durante el tiempo que la temperatura superficial del metal de metalización por inmersión en caliente sobre la lámina 1a de acero es 500 °C o mayor es preferentemente 50 °C/s o menos. En este caso, se inhibe la precipitación de la fase de Si-Mg sobre la superficie de la capa de metalización en particular, inhibiendo de ese modo la aparición de corrimiento. Aunque la razón por la que una velocidad de refrigeración en este intervalo de temperatura tiene un efecto en el comportamiento de precipitación de la fase de Si-Mg no se comprende completamente en la actualidad, dado que el gradiente de temperatura en la dirección de espesor del metal de metalización por inmersión en caliente aumenta si la velocidad de refrigeración en este intervalo de temperatura es elevada, y que la precipitación de la fase de Si-Mg se estimula preferentemente sobre la superficie del metal de metalización por inmersión en caliente a una temperatura inferior, se piensa que la cantidad de precipitación de la fase de Si-Mq en la superficie más exterior de la capa de metalización aumenta como resultado de lo mismo. La velocidad de refrigeración en este intervalo de temperatura es más preferentemente 40 °C/s y de forma particularmente preferente 35 °C/s o menos.

10

15

20

25

30

35

40

50

55

60

65

La corrección de forma se lleva a cabo después de que se lleve a cabo el laminado por templado con el dispositivo 11 de laminado por templado/corrección de forma sobre la lámina 1a de acero refrigerada. La velocidad de reducción de laminado del laminado por templado está preferentemente dentro del intervalo de un 0,3 % a un 3 %. La velocidad de elongación de la lámina 1a de acero mediante la corrección de forma que es preferentemente un 3 % o menos

A continuación, la lámina 1a de acero se enrolla con la enrolladora 12 y la bobina de la lámina 1a de acero se mantiene con esta enrolladora 12.

Durante este tratamiento de metalización por inmersión en caliente, la temperatura del baño 2 de metalización por inmersión en caliente en el crisol 7 es preferentemente mayor que la temperatura de inicio de solidificación del baño 2 de metalización por inmersión en caliente y es menor o igual que una temperatura que es 40 °C mayor que la temperatura de inicio de solidificación. La temperatura del baño 2 de metalización por inmersión en caliente en el crisol 7 es más preferentemente mayor que la temperatura de inicio de solidificación del baño 2 de metalización por inmersión en caliente y menor o igual que una temperatura que es 25 °C mayor que la temperatura de inicio de solidificación. Si el límite superior de la temperatura del baño 2 de metalización por inmersión en caliente se limita de este modo, se acorta la cantidad de tiempo requerido desde el momento en que la lámina 1a de acero se extrae del baño 2 de metalización por inmersión en caliente hasta el momento en que solidifica el metal de metalización por inmersión en caliente adherido a la lámina 1a de acero. Como resultado, el tiempo durante el cual el metal de metalización por inmersión en caliente adherido a la lámina 1a de acero está en un estado fluido también se acorta, haciendo más difícil de ese modo que se formen arrugas en la capa de metalización. Si la temperatura del baño 2 de metalización por inmersión en caliente es menor o igual que una temperatura que es 20 °C mayor que la temperatura de inicio de solidificación del baño 2 de metalización por inmersión en caliente en particular, la formación de arrugas en la capa de metalización se inhibe en gran medida.

Cuando la lámina 1a de acero se extrae del baño 2 de metalización por inmersión en caliente, se puede extraer en una atmósfera oxidativa o una atmósfera poco oxidativa, y el ajuste la cantidad adherida del metal de metalización por inmersión en caliente sobre la lámina 1a de acero mediante limpieza con gas también se puede llevar a cabo en una atmósfera no oxidativa o una atmósfera poco oxidativa. Con el fin de conseguir esto, como se muestra en la

Figura 2, por ejemplo, la ruta de transporte corriente arriba desde el baño 2 de metalización por inmersión en caliente de la lámina 1a de acero extraída del baño 2 de metalización por inmersión en caliente (ruta de transporte que se mueve hacia arriba desde el baño 2 de metalización por inmersión en caliente) está rodeada preferentemente por un miembro hueco 22, y el interior del miembro hueco 22 está lleno preferentemente con un gas no oxidativo o un gas poco oxidativo tal como nitrógeno gaseoso. Un gas no oxidativo o un gas poco oxidativo se refiere a un gas que tiene una concentración de oxigeno menor que el aire. La concentración de oxigeno del gas no oxidativo o poco oxidativo es preferentemente 1000 ppm o menos. La atmósfera en la que se llena el gas no oxidativo o poco oxidativo es una atmósfera no oxidativa o poco oxidativa, y las reacciones de oxidación se inhiben en esta atmósfera. Las boquillas 9 de pulverización se disponen en el interior de este miembro hueco 22. El miembro hueco 22 se proporciona de un modo tal que rodee a la ruta de transporte de la lámina 1 de acero a medida que se mueve por encima del baño 2 de metalización por inmersión en caliente desde dentro del baño 2 de metalización por inmersión en caliente (parte superior del baño 2 de metalización por inmersión en caliente). Además, el gas pulverizado desde las boquillas 9 de pulverización también es preferentemente un gas no oxidativo o poco oxidativo tal como nitrógeno gaseoso. En este caso, dado que la lámina 1a de acero extraída del baño 2 de metalización por inmersión en caliente está expuesta a una atmósfera no oxidativa o poco oxidativa, la oxidación del metal de metalización por inmersión en caliente adherido a la lámina 1a de acero se inhibe, haciendo más difícil que se forme una película de óxido basado en Mg sobre la capa superficial de este metal de metalización por inmersión en caliente. Por lo tanto, la formación de arrugas en la capa de metalización se inhibe adicionalmente. En lugar de usar el miembro hueco 22, una parte o la totalidad del equipo de metalización por inmersión en caliente que contiene la ruta de transporte de la lámina 1a de acero se puede disponer en una atmósfera no oxidativa o poco oxidativa.

10

15

20

25

35

40

60

También se puede llevar a cabo además un tratamiento de sobreenvejecimiento en la lámina 1a de acero después del tratamiento de metalización por inmersión en caliente. En este caso, se mejora adicionalmente la trabajabilidad de la lámina metalizada por inmersión en caliente. El tratamiento de sobreenvejecimiento se lleva a cabo manteniendo la lámina 1a de acero en un intervalo de temperatura fijo durante un periodo de tiempo fijo.

La Figura 3 muestra un dispositivo usado para el tratamiento de sobreenvejecimiento, mostrando la Figura 3(a) un aparato de calentamiento y mostrando la Figura 3(b) un recipiente aislante 20. El aparato de calentamiento se proporciona con un dispositivo de transporte mediante el que se transporta de forma continua la lámina 1a de acero después del tratamiento de metalización por inmersión en caliente. Este dispositivo de transporte está compuesto por un alimentador 16, una enrolladora 17 y una pluralidad de rodillos 21 de transporte del mismo modo que el dispositivo de transporte del equipo de metalización por inmersión en caliente. Se proporciona un horno 18 de calentamiento, tal como un horno de calentamiento por inducción, en la ruta de transporte de la lámina 1a de acero transportada por este dispositivo de transporte. No existe ninguna limitación particular en el recipiente aislante 20 provisto siempre que sea capaz de mantener en el interior una bobina 19 de la lámina 1a de acero y tenga propiedades aislantes térmicas. El recipiente aislante 20 también puede ser un recipiente grande (cámara aislante).

En el caso de llevar a cabo el tratamiento de sobreenvejecimiento en la lámina 1a de acero, la bobina 14 de la lámina 1a de acero metalizada por inmersión en caliente se transporta desde la enrolladora 12 del equipo de metalización por inmersión en caliente con una grúa o un carro y a continuación se mantiene mediante el alimentador 16 del aparato de calentamiento. Después de que la lámina 1a de acero se caliente hasta una temperatura adecuada para el tratamiento de sobreenvejecimiento con el horno 18 de calentamiento, se enrolla con la enrolladora 17, y la bobina 19 de la lámina 1a de acero se mantiene mediante esta enrolladora 17.

A continuación, la bobina 19 de la lámina 1a de acero se transporta desde la enrolladora 17 con una grúa o un carro y se mantiene dentro del recipiente aislante 20. A continuación se lleva a cabo el tratamiento de sobreenvejecimiento en la lámina 1a de acero manteniendo la bobina 19 de la lámina 1a de acero en este recipiente aislante durante un periodo de tiempo fijo.

De acuerdo con la presente invención, dado que la capa de metalización formada sobre la superficie de la lámina 1a de acero contiene Mg y solo está presente una ligera película de óxido basado en Mg sobre la superficie de la capa de metalización, incluso si las capas de metalización se superpusieran en una bobina de la lámina 1a de acero durante el tratamiento de sobreenvejecimiento, es difícil que se produzca gripado o deposición entre las capas de metalización. Por lo tanto, incluso si la duración del tratamiento de sobreenvejecimiento cuando se mantiene la lámina 1a de acero a una temperatura fija es prolongada, o incluso si la temperatura a la que se mantiene la lámina 1a de acero es elevada, es difícil que se produzca gripado y se puede llevar a cabo un tratamiento de sobreenvejecimiento adecuado en la lámina 1a de acero. Como resultado, la trabajabilidad de la lámina de acero metalizada por inmersión en caliente aumenta considerablemente y mejora la eficacia del tratamiento de sobreenvejecimiento.

Al llevar a cabo el tratamiento de sobreenvejecimiento, la temperatura de la lámina 1a de acero después del calentamiento con el aparato de calentamiento está en particular preferentemente dentro del intervalo de 180 °C a 220 °C o, en otras palabras, la lámina 1a de acero se mueve preferentemente desde el exterior del recipiente aislante al interior del recipiente aislante en un estado en el que la temperatura de la lámina 1a de acero está dentro del intervalo mencionado anteriormente. El tiempo de retención y (h) de la lámina 1a de acero dentro del recipiente aislante satisface preferentemente la siguiente fórmula (1).

$$5.0 \times 10^{22} \times t^{-10.0} \le y \le 7.0 \times 10^{24} \times t^{-10.0}$$
 (1) (donde $150 \le t \le 250$)

10

15

40

45

50

55

60

65

En la fórmula (1), t (°C) representa la temperatura (temperatura retención) de la lámina 1a de acero durante el tiempo de retención y (h), y cuando existen fluctuaciones de temperatura en la lámina 1a de acero, la t (°C) es la menor temperatura entre las fluctuaciones de temperatura.

Además, aunque el equipo de metalización por inmersión en caliente y el aparato de calentamiento son dispositivos distintos en la presente realización, el equipo de metalización por inmersión en caliente también puede servir como aparato de calentamiento mediante la provisión del equipo de metalización por inmersión en caliente con el horno 18 de calentamiento. Los diseños de estos dispositivos se pueden modificar de forma adecuada por adición, omisión o sustitución de diversos alimentos según sea necesario. Aunque el equipo de metalización por inmersión en caliente y el aparato de calentamiento de acuerdo con la presente invención son adecuados para el caso en el que el sustrato 1 de acero es la lámina 1a de acero, las configuraciones del equipo de metalización por inmersión en caliente, el aparato de calentamiento y similares se pueden modificar de forma adecuada en diseño de diversas formas que correspondan a la forma y similar del sustrato 1 de acero. En el caso de que se lleve a cabo un tratamiento de metalización previa en el sustrato 1 de acero, este tratamiento de metalización previa también se puede modificar de diversas formas que correspondan al tipo, forma y similar del sustrato 1 de acero.

También se puede formar una capa de tratamiento de conversión química por superposición sobre la capa de metalización del sustrato 1 de acero que ha experimentado un tratamiento de metalización por inmersión en caliente o un tratamiento de sobreenvejecimiento de este modo. Se puede formar una capa de revestimiento que consiste en un material o película de revestimiento o similar sobre la capa de metalización sobre una capa de tratamiento de conversión química o sin que tenga una capa de tratamiento de conversión química interpuesta entre las mismas.

25 La capa de tratamiento de conversión química es una capa formada mediante un tratamiento de conversión química conocido. Algunos ejemplos de agentes de tratamiento para formar la capa de tratamiento de conversión química (agentes de tratamiento de conversión química) incluyen agentes de tratamiento que contienen cromo tales como agentes de tratamiento de cromato, agentes de tratamiento de cromato trivalente, agentes de tratamiento de cromato que contienen resina y agentes de tratamiento de cromato trivalente, agentes de tratamiento basados en ácido 30 fosfórico tales como agentes de tratamiento de fosfato de cinc o agentes de tratamiento de fosfato de hierro, agentes de tratamiento de óxido que contienen óxidos metálicos tales como los de cobalto, níquel, tungsteno o circonio ya sean solos o en forma de un complejo, agentes de tratamiento que contienen un componente inhibidor que previene la corrosión, agentes de tratamiento que combinan un componente aglutinante (tal como un aglutinante orgánico, aglutinante inorgánico o aglutinante de material compuesto orgánico-inorgánico) y un componente inhibidor, agentes de tratamiento que combinan un componente inhibidor y un óxido metálico, agentes de tratamiento que combinan un 35 componente aglutinante y un sol tal como el de sílice, dióxido de titanio o dióxido de circonio, y agentes de tratamiento que combinan además los componentes de los agentes de tratamiento enumerados anteriormente.

Algunos ejemplos de agentes de tratamiento que contienen cromo incluyen agentes de tratamiento preparados por mezcla de resinas acrílicas acuosas y dispersables en agua, agentes de acoplamiento de silano que tienen un grupo amino, y fuentes de iones de cromo tales como cromato de amonio y dicromato de amonio. Las resinas acrílicas dispersables en agua se pueden obtener por copolimerización de monómeros que contienen grupos carboxilo tales como ácido acrílico con monómeros que contienen grupos glicidilo tales como acrilatos de glicidilo. Las capas de tratamiento de conversión química formadas a partir de estos agentes de tratamiento de conversión química tienen altos niveles de resistencia al agua, resistencia a la corrosión y resistencia alcalina, y se inhibe la formación de herrumbre blanca y herrumbre negra sobre los aceros metalizados por inmersión en caliente mediante estas capas de tratamiento de conversión química, dando como resultado una mejora de la resistencia a la corrosión. Con el fin de mejorar la resistencia a la corrosión y prevenir la coloración de la capa de tratamiento de conversión química, el contenido de cromo en la capa de tratamiento de conversión química está preferentemente dentro del intervalo de 5 mg/m² a 50 mg/m².

Algunos ejemplos de agentes de tratamiento de óxido que contienen óxidos de circonio incluyen agentes de tratamiento preparados por mezcla de resinas de uretano basadas en poliéster acuosas y dispersables en agua, resinas acrílicas dispersables en agua, compuestos de circonio tales como carbonato de sodio y circonio y aminas impedidas.

Las resinas de uretano basadas en poliéster dispersables en agua se sintetizan, por ejemplo, por reacción de un poliéster poliol con un isocianato hidrogenado y copolimerización de dimetilol alquil ácido para llevar a cabo una autoemulsión. Este tipo de resina de uretano basada en poliéster dispersable en agua imparte un alto nivel de resistencia al agua a las capas de tratamiento de conversión química sin usar un emulgente, y conduce a la mejora de la resistencia a la corrosión y la resistencia alcalina del acero metalizado por inmersión en caliente.

También se puede llevar a cabo un tratamiento de metalización con níquel o un tratamiento de metalización con cobalto o similar debajo de la capa de tratamiento de conversión química o en lugar del tratamiento de conversión química.

Se puede llevar a cabo una preparación superficial, tal como limpieza con agua pura o diversos tipos de disolventes

orgánicos, o limpieza con una solución acuosa o diversos tipos de disolventes orgánicos que contienen arbitrariamente ácidos, álcalis, y diversos tipos de agentes de grabado, sobre la superficie de la capa de metalización antes de formar una capa de tratamiento de conversión química o una capa de revestimiento. Si la superficie de la capa de metalización se limpia de este modo, incluso si estuviera presente una pequeña cantidad de una película de óxido basado en Mg sobre la capa superficial de la capa de metalización o se hubieran adherido residuos inorgánicos u orgánicos a la superficie de la capa de metalización, la película de óxido basado en Mg o los residuos se retiran de la capa de metalización, haciendo posible de ese modo mejorar la adhesión entre la capa de metalización y la capa de tratamiento de conversión química o la capa de revestimiento.

Lo que sigue a continuación proporciona una explicación de la utilidad de la preparación superficial en la retirada activa de una película de óxido basado en Mg de la capa de metalización. Las películas de óxido basado en Mg tienen la propiedad común de disolverse fácilmente cuando se ponen en contacto con soluciones acuosas ácidas. Por ejemplo, cuando la superficie del acero metalizado por inmersión en caliente se expone a un estado húmedo ácido en un entorno corrosivo, la película de óxido basado en Mg se disuelve y se separa de la superficie. Como resultado, cuando se adhiere una capa de tratamiento de conversión química o una capa de revestimiento a una película de óxido basado en Mg en la capa superficial de la capa de metalización, existe la posibilidad de que la adhesión entre la capa de metalización y la capa de tratamiento de conversión química o la capa de revestimiento disminuya en gran medida. De ese modo, se lleva a cabo preferentemente la retirada activa de la capa de óxido basado en Mg mediante preparación superficial según sea necesario.

20

25

30

La capa de tratamiento de conversión química se puede formar mediante un método conocido tal como revestimiento con rodillos, pulverización, inmersión, electrólisis o revestimiento con cuchillo de aire usando un agente de tratamiento de conversión química. Después de aplicar el agente de tratamiento de conversión química, se pueden añadir además etapas tales como secado y cocido según sea necesario dejando a temperaturas normales o usando un aparato de calentamiento tal como un horno de aire caliente, horno eléctrico u horno de calentamiento por inducción. También se puede aplicar un método de curado usando un haz de energía tal como rayos infrarrojos, rayos ultravioleta o haz de electrones. La temperatura durante el secado, el tiempo de secado y similar se determinan de forma adecuada de acuerdo con el tipo de agente de tratamiento de conversión química usado, el nivel de productividad requerido y similar. Una capa de tratamiento de conversión química formada de este modo se convierte en una película continua o no continua de la capa de metalización. El espesor de la capa de tratamiento de conversión química se determina de forma adecuada de acuerdo con el tipo de tratamiento, el nivel de rendimiento requerido y similar.

También se puede formar una capa de revestimiento formada a partir de un material o película de revestimiento o 35 similar usando un método conocido. En el caso de formar la capa de revestimiento a partir de un material de revestimiento, algunos ejemplos de materiales de revestimiento usados incluyen materiales de revestimiento basados en resina de poliéster, materiales de revestimiento basados en resina epoxi, materiales de revestimiento basados en resina acrílica, materiales de revestimiento basados en resina de flúor, materiales de revestimiento basados en resina de silicio, materiales de revestimiento basados en resina amino, materiales de revestimiento 40 basados en resina de uretano, materiales de revestimiento basados en resina de cloruro de vinilo y materiales de revestimiento de material compuesto obtenidos por combinación de estos materiales de revestimiento. Se puede emplear un método conocido para revestir con el material de revestimiento, algunos ejemplos del cual incluyen revestimiento con rodillos, revestimiento por cortina, pulverización, inmersión, electrólisis y revestimiento con cuchillo de aire. El material de revestimiento se aplica sobre la capa de metalización o sobre una capa de tratamiento de 45 conversión química en el caso de formar una capa de tratamiento de conversión química o similar. Después de aplicar el material de revestimiento, la capa de revestimiento se forma por secado y cocido del material de revestimiento según sea necesario mediante secado con aire o mediante el uso de un aparato de calentamiento tal como un horno de aire caliente, horno eléctrico u horno de calentamiento por inducción. En el caso de usar un material de revestimiento curable con haz de energía, la capa de curado se puede formar por curado del material de 50 revestimiento con un haz de energía tal como rayos infrarrojos, rayos ultravioleta, o haz de electrones después de revestimiento. La temperatura cuando se seca el material de revestimiento y el tiempo de secado se determinan de

similar. La capa de revestimiento puede ser una película continua o no continua.

El espesor de la capa de revestimiento formada a partir de material a revestimiento se determina de forma adecuada de acuerdo con el tipo de material de revestimiento, en nivel de rendimiento requerido y similar. Por ejemplo, en el caso de usar el acero metalizado por inmersión en caliente como un producto de lámina metálica (producto sometido a procesamiento mecánico después de revestimiento), se forman preferentemente una capa de revestimiento inferior que tiene un espesor de aproximadamente 2 µm a 15 µm y una capa de revestimiento superior que tiene un espesor de aproximadamente 5 µm a 200 µm como capas de revestimiento, a través de la capa de tratamiento de conversión química. En el caso de llevar a cabo el revestimiento después de que se haya llevado a cabo un procesamiento mecánico en el acero metalizado por inmersión en caliente, o después de implementación adicional del acero metalizado por inmersión en caliente el uso como material de construcción, el espesor de la capa de revestimiento es preferentemente más espeso, tal como que tenga un espesor de varios milímetros.

forma adecuada de acuerdo con el tipo de material de revestimiento usado, el nivel de productividad requerido y

65

En el caso de formar la capa de revestimiento a partir de una película, algunos ejemplos de la película incluyen

películas basadas en cloruro de vinilo, películas basadas en resina de poliéster, películas basadas en resina acrílica, películas basadas en resina de flúor, películas de material compuesto obtenidas por combinación de estas resinas, y películas laminadas obtenidas por laminación de estas películas. Tal película se sella térmicamente o se adhiere con un adhesivo sobre la capa de metalización o sobre una capa de tratamiento de conversión química o similar (en el caso de que se forme tal capa de tratamiento de conversión química o similar), formando de ese modo la capa de revestimiento.

Aunque el espesor de la capa de revestimiento formada a partir de una película se determina de forma adecuada de acuerdo con el tipo de película, el nivel de rendimiento requerido, el coste y similar, el espesor está, por ejemplo, dentro del intervalo de 5 µm a 500 µm. La capa de revestimiento puede ser una capa espesa del orden de milímetros de acuerdo con la aplicación del acero metalizado por inmersión en caliente.

Se puede formar una capa de revestimiento formada a partir de una película o material de revestimiento directamente sobre la capa de metalización o se puede formar teniendo otra capa, tal como una capa de tratamiento de conversión química, interpuesta entre las mismas. La capa de revestimiento se puede formar a partir de un solo material de revestimiento o a partir de una sola película, o se puede formar por combinación y laminación de una capa formada a partir de un material de revestimiento y una capa formada a partir de una película.

Además, se puede revestir y depositar un material de revestimiento transparente mientras se superpone la capa de revestimiento para formar una capa transparente sobre la capa de revestimiento.

Dado que el acero metalizado por inmersión en caliente producido de acuerdo con la presente realización inhibe la formación de una película de óxido basado en Mg sobre la superficie de la capa de metalización e inhibe la formación de irregularidades superficiales en la superficie de metalización que acompañan formación de arrugas y corrimiento, en comparación con los materiales de acero metalizado que contiene Mg convencionales, el acero metalizado por inmersión en caliente de acuerdo con la presente realización es capaz de demostrar propiedades de tratamiento de conversión química favorables, adhesión favorable de una capa de revestimiento, y un aspecto favorable de la superficie después de la formación de la capa de revestimiento. Además, este acero metalizado por inmersión en caliente demuestra una resistencia a la corrosión favorable.

Este acero metalizado por inmersión en caliente se puede emplear en materiales para automóviles, materiales para aplicaciones domésticas y diversos tipos de otras aplicaciones, y se puede emplear preferentemente en aplicaciones que requieren resistencia a la corrosión en particular.

35 Ejemplos

10

15

25

30

40

45

Lo que sigue a continuación proporcionan una explicación de ejemplos de la presente invención.

[Ejemplos y Ejemplos Comparativos]

Se usó una pieza larga de lámina 1a de acero (hecha de acero sin aluminio de bajo contenido en carbono) que tenía un espesor de 0,80 mm y una anchura de 1000 mm para el sustrato 1 de acero. Además, se llevó a cabo una metalización con Ni antes de llevar a cabo el tratamiento de metalización por inmersión en caliente en la lámina 1a de acero en los Ejemplos 62 y 63, y se formó una capa de metalización previa con una cantidad adherida (una cara) de 0,5 g/m² en el Ejemplo 62 y una cantidad adherida (una cara) de 2,0 g/m² en el Ejemplo 63. En el Ejemplo 64, se llevó a cabo un tratamiento de metalización previa con Zn y un 10 % de Cr, y se formó una capa de metalización previa con una cantidad adherida (una cara) de 1,0 g/m². El tratamiento de metalización previa no se llevó a cabo en los demás ejemplos y ejemplos comparativos.

El tratamiento de metalización por inmersión en caliente se llevó a cabo sobre la lámina 1a de acero usando el equipo de metalización por inmersión en caliente que se muestra en la Figura 1. Las condiciones de tratamiento fueron las que se muestran en las Tablas 1 a 4. Las temperaturas de inicio de solidificación que se muestran en las Tablas 1 a 3 se obtuvieron a partir de curvas de líquido de un diagrama de fase de un baño de dos componentes de Zn-Al, y corresponden a los contenidos de Al en cada una de las composiciones de baño de metalización por inmersión en caliente que se muestran en las Tablas 1 a 3.

La temperatura de la lámina 1a de acero fue de 580 °C cuando la lámina 1a de acero se sumergió en el baño 2 de metalización por inmersión en caliente.

Cuando la lámina 1a de acero se extrajo del baño 2 de metalización por inmersión en caliente, la lámina 1a de acero se extrajo en atmósfera de aire, después de lo cual también se llevó a cabo la limpieza con gas en atmósfera de aire. Sin embargo, en el Ejemplo 65, además de rodear la ruta de transporte de la lámina 1a de acero en el lado corriente arriba del baño 2 de metalización por inmersión en caliente con una caja selladora (el miembro hueco 22), las boquillas 9 de pulverización se dispusieron dentro de esta caja selladora y, junto con el uso de atmósfera de nitrógeno en el interior de esta caja selladora, se llevó a cabo la limpieza con gas con nitrógeno gaseoso en el interior del miembro hueco 22.

En el aparato 10 de calentamiento, la lámina 1a de acero se refrigeró hasta que la temperatura superficial del metal de metalización por inmersión en caliente (capa de metalización) alcanzó 300 °C. La velocidad de refrigeración durante la refrigeración fue de 45 °C/s. Sin embargo, en los Ejemplos 70 y 71, la velocidad de refrigeración se cambió a un intervalo de temperatura en el que la temperatura superficial del metal de metalización por inmersión en caliente fue de 500 °C o mayor, y la velocidad de refrigeración durante ese periodo de tiempo fue 38 °C/s en el Ejemplo 70 y 28 °C/s en el Ejemplo 71.

La velocidad de reducción de laminado del laminado por templado fue de un 1 %, y la velocidad de elongación de la lámina 1a de acero durante la corrección de forma fue también de un 1 %.

10

Cant. adherida (ambos lados) g/m² 148 149 48 48 48 149 148 53 147 49 153 147 142 50 20 152 147 54 51 147 Temperatura del baño 612 578 645 599 602 504 521 590 900 625 655 900 599 598 598 900 598 900 602 900 ပွ Tiempo de inicio de solidificación 545 572 472 488 560 571 583 596 614 623 571 571 569 568 570 267 574 9/9 571 ပွ Rem. Zn ł mdd Sa Composición del baño de metalización por inmersión en caliente (% en peso) % ı ω % ppm 39 20 26 36 39 Š 31 33 33 24 32 25 25 29 22 26 36 27 22 38 36 0,18 0,45 0,45 0,14 0,22 0,37 0,43 0,46 0,48 0,52 0,42 0,40 0,44 0,43 0,43 0,43 0,43 0,51 0,41 0,41 Ð % Proporción Mg/Si 129 1000 112 116 138 143 105 138 100 300 % 177 147 131 100 122 171 131 141 88 75 Μg <u>⊬</u>, 2,0 2,2 2,0 2,2 2,3 6, 2,2 2,2 2,4 2,2 2,0 7,5 2,2 3,0 2,1 2,4 2,1 2,1 2,1 % Proporción Si/Al 6,0 5,2 2,9 2,8 2,8 2,9 3,3 3,0 3,6 6,0 4,6 7,1 3,1 3,1 3,1 4,0 % 1,2 د, 4. 1,6 1,7 2,0 2,3 1,7 6, 4. 1,6 1,7 (0,2 0,5 2,5 4. 2,1 1,6 S % 0,15 0,16 0,16 0,15 0,18 0,17 0,17 0,17 0,17 0,05 0,14 0,17 0,17 0,07 6,0 1,2 0,2 0,5 0,1 Ö % 0 25,2 44,6 54,9 59,8 65,3 74 .1 55,0 53,9 53,5 54,6 55,9 54,9 26,7 50,3 78,3 54,7 53,4 56,7 55,1 ₹ % 20, 9 Ξ 12 4 15 8 3 16 17 7 က 4 5 9 7 ω 6 7 Ej. Comp. Ej. Comp. Ejemplos Ejemplos Ejemplos

Los ejemplos 1 y 9 son ejemplos comparativos.

[Tabla 1]

[Tabla 3]

				Compos	Composición del baño	o de m	baño de metalización por inmersión en caliente (% en peso)	r inmersi	ón en cali	ente (% en p	(osac			Tiempo de	Temperatura	Cant.
		A	Ö	<u>is</u>	Proporción Si/Al	Mg	Proporción Mg/Si	e e	ý	E	Δ.	Ca	Zn	inicio de solidificación	del baño	adherida (ambos Iados)
		%	%	%	%	%	%	%	mdd	%	%	mdd		ಎ	ಎ	g/m ²
Ejemplos	36	65,5	0,18	2,3	3,5	8,9	296	0,42	32	-	1		Rem.	596	622	150
	37	92,0	0,15	2,5	4,5	1,4	99	0,42	39	-			Rem.	571	298	150
	38	53,0	0,16	2,5	4,7	4,5	180	0,45	30	-	-	•	Rem.	999	297	153
	39	54,0	0,17	2,7	2,0	8,1	300	0,40	33	-	-	-	Rem.	699	009	152
	40	52,0	0,15	3,9	7,5	2,0	51	0,46	38	-	ı	•	Rem.	564	595	155
	41	51,0	0,18	4,1	8,0	3,5	85	0,43	40	-	•	•	Rem.	561	593	154
	42	53,0	0,13	3,9	7,4	6,5	167	0,42	36	-	ı		Rem.	999	595	152
	43	55,0	0,19	4,2	7,6	10,0	238	0,43	42	-	ı		Rem.	571	598	153
Ej. Comp.	4	8'99	0,16	1,5	2,6	2,2	200	0,40	32	-	ı	•	Rem.	576	602	151
Ejemplos	44	53,9	0,17	1,8	3,3	2,3	128	0,46	0	-			Rem.	569	297	148
	45	53,3	0,15	1,7	3,2	2,5	147	0,44	0,5	-	1		Rem.	567	598	147
	46	56,5	0,15	8,1	3,2	2,4	133	0,42	-		ı	ł	Rem.	575	601	153
	47	56,5	0,16	1,4	2,5	2,3	164	0,45	6	-		•	Rem.	575	602	152
	48	56,1	0,18	1,6	2,9	1,9	119	0,44	53	-	-	-	Rem.	574	600	153
	49	54 . 5	0,17	1,5	2,8	2,4	160	0,40	86	-	ı		Rem.	570	009	149
	20	54,5	0,16	1,7	3,1	1,9	112	0,45	248	-			Rem.	570	598	148
	51	54,9	0,17	6 ,	3,3	2,4	133	0,40	495				Rem.	571	297	149
	52	55,4	0,16	1,6	2,9	2,2	138	0,41	1000		ı		Rem.	572	598	150
	53	55,3	0,17	1,7	3,1	2,3	135	0,44	1060		ı		Rem.	572	599	152
	54	26,7	0,15	1,6	2,8	6,1	119	0,41	23	0,0005	•	•	Rem.	576	602	147

Los ejemplos 44 y 53 son ejemplos comparativos.

Cant.	adnerida (ambos lados)	g/m ²	150	150	153	152	155	154	152	153	151	148	147	153	152	153	149	148	149	150	152	147
Temperatura	del bano	၁ _°	622	298	597	009	595	593	595	298	602	262	298	601	602	009	009	298	297	598	669	602
Tiempo de	Inicio de solidificación	၁ _₀	969	571	999	699	564	561	266	571	929	699	267	575	575	574	220	270	571	572	572	576
	Zn	1	Rem.	Rem.	Rem.	Rem.	Rem.	Rem.	Rem.	Rem.	Rem.	Rem.	Rem.	Rem.	Rem.	Rem.	Rem.	Rem.	Rem.	Rem.	Rem.	Rem.
	Ca	mdd		-		-				-		•	·				•	-				
(osed	В	%	ı	-		-	·		·	-		-			ı		-	-	·	ı		
ente (% en	Ϊ	%	•	-	•	-		•		-	•	-	•		•	•		-		•	•	0,0005
ión en cali	Sr	udd	32	68	30	33	38	40	36	42	32	0	9'0	1	6	23	86	248	495	1000	1060	23
or inmersi	Fe	%	0,42	0,42	0,45	0,40	0,46	0,43	0,42	0,43	0,40	0,46	0,44	0,42	0,45	0,44	0,40	0,45	0,40	0,41	0,44	0,41
baño de metalización por inmersión en caliente (% en peso)	Proporción Mg/Si	%	296	99	180	300	51	85	167	238	200	128	147	133	164	119	160	112	133	138	135	119
no de m	Mg	%	8,9	1,4	4,5	8,1	2,0	3,5	6,5	10,0	2,5	2,3	2,5	2,4	2,3	1,9	2,4	1,9	2,4	2,2	2,3	1,9
Composición del bar	Proporción Si/Al	%	3,5	4,5	4,7	5,0	7,5	8,0	7,4	9,7	2,6	3,3	3,2	3,2	2,5	2,9	2,8	3,1	3,3	2,9	3,1	2,8
Sompos	Si	%	2,3	2,5	2,5	2,7	3,9	1,1	3,9	4,2	1,5	1,8	1,7	1,8	1,4	1,6	1,5	1,7	1,8	1,6	1,7	1,6
	Cr	%	0,18	0,15	0,16	0,17	0,15	0,18	0,13	0,19	0,16	0,17	0,15	0,15	0,16	0,18	0,17	0,16	0,17	0,16	0,17	0,15
	Al	%	65,5	55,0	53,0	54,0	52,0	51,0	53,0	55,0	8,99	53,9	53,3	56,5	56,5	56,1	54,5	54,5	54,9	55,4	55,3	56,7
			36	37	38	39	40	41	42	43	4	44	45	46	47	48	49	20	51	52	53	54
			Ejemplos								Ej. Comp.	Ejemplos										

[Tabla 3]

			ပိ	Composición del		baño de metalización por inmersión en caliente (% en peso)	n por inm	ersión er	caliente (%	en peso)			Tiempo de	Temperatura	Cant.
		A C	ত	Proporción Si/Al	Mg	Proporción Mg/Si	e e	Š	F	ω	Ca	Zn	inicio de solidificación	del bano	adherida (ambos lados)
	5	% %	%	%	%	%	%	mdd	%	%	ppm	1	್ಯ	၁့	g/m ²
Ejemplos	55 55	55,7 0,17	7 1,7	3,1	2,2	129	0,44	27	800'0	-	-	Rem.	573	599	153
	26 56	56,6 0,15	5 1,5	2,7	1,8	120	0,43	34	0,03	0,1	-	Rem.	575	602	148
	27 56	56,0 0,15	5 1,6	2,9	2,0	125	0,42	33	0,1	0,0005	-	Rem.	574	601	150
	58 56	56,6 0,16	6 1,6	2,8	1,8	113	0,43	24	•	-	-	Rem.	575	602	92
	59 54	54,1 0,15	5 1,5	2,8	2,2	147	0,43	26	1	-	-	Rem.	569	599	75
	99 29	56,9 0,17	7 1,5	2,6	2,1	140	0,43	32	•	-	-	Rem.	9/9	602	42
	61 55	55,6 0,16	6 1,4	2,5	2,4	171	0,40	36	-	-	-	Rem.	573	290	150
	62 53	53,6 0,14	1,6	3,0	2,0	125	0,40	38	•	-	-	Rem.	268	298	146
	63 56	56,9 0,15	5 1,8	3,2	2,3	128	0,41	28	•	-	-	Rem.	929	602	151
	64 53	53,7 0,15	5 1,9	3,5	2,2	116	0,44	31			-	Rem.	268	298	152
	65 53	53,9 0,16	1,4	2,6	2,1	150	0,43	2	•	-	-	Rem.	699	299	150
	66 52	52,0 0,16	6 1,6	3,1	1,9	119	0,43	11		-	100	Rem.	564	599	148
	67 55	55,0 0,17	7 1,7	3,1	2,2	129	0,42	6	1	1	450	Rem.	571	599	150
	68 54	54,1 0,16	6 1,5	2,8	2,0	133	0,43	12	•	-	2000	Rem.	699	599	153
	69 54	54,3 0,16	6 1,6	2,9	2,1	131	0,42	10	-	-	5000	Rem.	270	009	152
	70 53	53,0 0,18	8 1,6	3,0	1,8	113	0,43	35		-	_	Rem.	566	599	154
	71 54	54,2 0,16	6 1,5	2,8	2,2	147	0,42	30		-	-	Rem.	569	599	150
	72 54	54,8 0,13	3 1,6	2,9	2,1	131	0,05	32	-	-	-	Rem.	571	599	152
	73 54	54,2 0,14	1,5	2,8	4,8	120	1,10	34				Rem.	569	009	151

Tabla 4

[Ensayo de Evaluación]

5

10

15

25

40

45

50

55

60

Se llevó a cabo el siguiente ensayo de evaluación en el acero metalizado por inmersión en caliente (lámina de acero metalizado por inmersión en caliente) obtenido en cada uno de los ejemplos y los ejemplos comparativos.

(Evaluación del porcentaje en volumen de fase de Si-Mg)

Se obtuvo una muestra por corte de la lámina de acero metalizado por inmersión en caliente. Después de embeber la muestra en resina de un modo tal que la superficie de corte quedara expuesta, la superficie de corte se pulió hasta conseguir un acabado especular. Cuando la superficie de corte se observó con un microscopio electrónico, se observó claramente que la fase de Si-Mg se distribuía en la capa de metalización.

Una imagen obtenida mediante una fotografía de una superficie de corte de la lámina de acero metalizado por inmersión en caliente obtenida en el Ejemplo 5 con un microscopio electrónico se muestra en la Figura 4(a). Además, se llevó a cabo un análisis elemental en una parte en la que se observó la precipitación de la fase de Si-Mg usando un espectrómetro de rayos X de energía dispersiva (EDS). El resultado se muestra en la Figura 4(b). De acuerdo con este resultado, se puede observar que se detectan fuertemente solo los dos elementos Mg y Si. Aunque también se detectó oxígeno (O), este es el resultado de haber detectado oxígeno que se adsorbió sobre la muestra durante la preparación de la muestra.

El porcentaje de área (%) de la fase de Si-Mg en la superficie de corte se midió llevando a cabo un análisis de imagen basado en la imagen fotografiada a lo largo de un intervalo de longitud de 20 mm en una dirección perpendicular a la dirección de espesor sobre la superficie de corte de la capa de metalización. La fase de Si-Mg se coloreó de color gris oscuro, y pudo identificarse fácilmente mediante análisis de imagen dado que se distinguía claramente de las demás fases.

El porcentaje en volumen de la fase de Si-Mg se evaluó teniendo en cuenta que el porcentaje de área (%) obtenido de este modo coincidiera con el porcentaje en volumen de la fase de Si-Mg. Los resultados se muestran en las Tablas 5 a 8.

30 (Evaluación de la proporción en peso de la cantidad de Mg en la fase de Si-Mg con respecto al peso total de Mg)
La proporción en peso de la cantidad de Mg en la fase de Si-Mg con respecto al peso total de Mg en la capa de
metalización se calculó de acuerdo con las fórmulas (1) a (3) descritas anteriormente. Los resultados se muestran en
las Tablas 4 a 6.

35 (Evaluación de la cantidad de Mg en la capa superficial)

Se llevó a cabo un análisis elemental en la dirección de profundidad (dirección de espesor de la capa de metalización) de los componentes contenidos en la capa de metalización de la lámina de acero metalizado por inmersión en caliente mediante espectroscopía de emisión óptica de descarga luminiscente (GD-OES). En la consecución de la medición, se midió la intensidad de emisión de los elementos contenidos en la capa de metalización en condiciones que consistieron en un diámetro de área medida de 4 mm, una potencia de salida de 35 W, el uso de Ar gaseoso para la atmósfera de la medición, una presión de medición de 600 Pa, el uso de pulverización iónica normal para el modo de descarga, un ciclo de trabajo de 0,1, un tiempo de análisis de 80 segundos y un tiempo de toma de muestra de 0,02 s/punto. Con el fin de convertir los valores de intensidad de emisión resultantes en valores de concentración cuantitativos (concentración en % en peso), también se llevaron a cabo por separado análisis elementales en muestras de referencia tales como aleación de Al de serie 7000 o materiales de acero que tienen concentraciones de componentes conocidos. Además, dado que los datos de GD-OES están en forma de cambios de la intensidad de emisión frente al tiempo de pulverización iónica, se midió la profundidad de pulverización iónica observando las secciones transversales de las muestras después de la finalización de la medición, se calculó la velocidad de pulverización iónica dividiendo la profundidad de pulverización iónica resultante por el tiempo de pulverización iónica total, y se especificó la ubicación de profundidad de la capa de metalización en un perfil de dirección de profundidad de GD-OES.

Los resultados del análisis para el Ejemplo 5 y el Ejemplo 44 se muestran en las Figuras 5(a) y 5(b), respectivamente. De acuerdo con los resultados, se pudo confirmar que la concentración de Mg en la capa superficial de la capa de metalización aumentó rápidamente en el Ejemplo 44.

Basándose en este resultado, se obtuvo el contenido de Mg en un área que tenía un tamaño de 4 mm de diámetro y una profundidad de 50 nm en la capa más exterior de la capa de metalización que tenía una profundidad de 50 nm. Los resultados se muestran en las Tablas 5 a 8.

(Evaluación de la cantidad de Cr en la capa superficial)

Se midieron los valores integrados de intensidad de emisión de Cr en un área que tenía un tamaño de 4 mm de diámetro y una profundidad de 50 nm desde la superficie más exterior de la capa de metalización mediante GD-OES del mismo modo que en el caso de "Evaluación de la cantidad de Mg en la capa superficial". Los valores integrados de intensidad de emisión de Cr se midieron de forma similar para la capa de metalización completa, y se determinaron las proporciones de los valores integrados de intensidad de emisión de Cr en el área mencionada

anteriormente con respecto a los valores para la capa de metalización completa. A continuación se calculó el contenido de Cr en un área que tenía un tamaño de 4 mm de diámetro y una profundidad de 50 nm desde la superficie más exterior de la capa de metalización basándose en la proporción de los valores integrados de intensidad de emisión de Cr y los valores de análisis químicos de la cantidad de Cr en la capa de metalización completa que se determinaron mediante ICP. Los resultados se muestran en las Tablas 5 a 8.

(Evaluación de la proporción de área de fase de Si-Mg en la superficie de la capa de metalización)
La superficie de la capa de metalización se observó con un microscopio electrónico. En la Figura 6 se muestra una fotografía de la superficie de la capa de metalización del Ejemplo 5 que se capturó con el microscopio electrónico.
De acuerdo con este resultado de observación, se observó claramente que la fase de Si-Mg se distribuía sobre la superficie de la capa de metalización. Basándose en este resultado, se midió el área de la fase de Si-Mg sobre la superficie de la capa de metalización, y se calculó la proporción de área de la fase de Si-Mg sobre la superficie de la capa de metalización basándose en la misma. Los resultados se muestran en las Tablas 5 a 8.

15 (Evaluación de la capa de aleación)

20

25

Se obtuvo una muestra por corte de la lámina de acero metalizado por inmersión en caliente. Después de embeber esta muestra en resina de un modo tal que quedara expuesta la superficie de corte, la superficie del corte se pulió hasta conseguir un acabado especular. En esta superficie de corte estaba presente una capa de aleación que estaba interpuesta en la interfase entre la capa de metalización y la lámina 1a de acero. Se midió el espesor de esta capa de aleación. Además, se tomó una muestra de una parte de la superficie pulida que medía a 10 µm x 20 µm de la superficie pulida con un dispositivo de haz de iones enfocado, y se preparó una micromuestra que se procesó hasta un espesor de 50 nm o menos. La concentración de Cr en la capa de aleación de esta micromuestra se analizó a continuación usando un espectrómetro de rayos X de energía dispersiva (EDS) en condiciones de una tensión de aceleración de 200 kV y un diámetro de sonda de 1 nm.

A continuación se calculó la relación de la proporción en peso de Cr en la capa de aleación con respecto a la proporción en peso de Cr en la capa de metalización basándose en este resultado. Los resultados se muestran en las Tablas 5 a 8.

Proporción de contenido de Cr 104,5 14.6 22,9 29,4 38,8 49,2 76,3 44,5 29,8 21,4 4,2 2,1 7,5 ŀ Capa de aleación Espesor 90,0 2,00 2,50 2,90 0,00 0,30 0,40 0,50 1,50 2,00 1,50 0,03 0,50 1,00 1,50 1,60 6,00 3,00 2,00 톸 Proporción de área de la fase de Si-Mg en la superficie de la capa de metalización % de área 32,0 13,0 6,1 1, 6,7 Contenido de Cr de la capa superficial bpm en peso 2380 139 333 298 266 103 196 395 488 335 227 307 321 0 Contenido de Mg de la capa superficial % en peso 33,2 32,9 29,5 29,0 28,0 62,0 31,5 31,8 30,9 33,9 29,8 31,4 74,5 34,5 29,8 29,3 29,1 29,1 16,1 Proporción en peso de Mg 42,9 42,3 39,3 38,9 38,5 33,7 33,3 20,6 33,6 44,7 52,4 38,8 40,0 87,7 3,7 0,7 % Porcentaje en volumen de fase de Si-Mg % en volumen 2,60 2,20 0,26 1,50 3,52 0,05 0,35 4,19 4,54 3,09 3,00 4,64 7,20 9 7 7 5 4 5 16 8 17 7 က 4 5 9 ω 6 7 Ej. Comp. Ejemplos Ej. Comp. Ejemplos Ejemplos

[Tabla 5]

Proporción de contenido de Cr % en volumen 21,5 25,8 21,5 24,0 23,5 19,5 21,3 31,3 28,0 19,8 16,7 14,7 23,4 24,4 28,4 22,7 24,4 21,1 22,1 18,1 Capa de aleación Espesor 1,30 1,40 1,30 1,50 1,20 1,00 1,50 1,80 1,60 1,70 1,30 1,60 1,50 1,60 1,50 1,30 1,60 1,50 1,60 툿 área de la fase de Si-Mg en la superfície de la capa de Proporción de metalización % de área 32,0 4.9 8,9 5,0 7,9 8,2 د, 8,5 9,0 <u>~</u> 5,2 1,7 5,7 8,4 Contenido de Cr de la capa superficial bpm en peso 346 330 305 269 270 275 315 336 305 273 325 345 359 311 282 274 363 334 321 281 Contenido de Mg de la capa superficial % en peso 30,6 29,6 0'99 25,0 35,2 39,5 26,2 35,5 38,2 25,8 34,2 38,8 25,3 31,6 25,9 33,4 25,7 29,4 38,4 34.7 Proporción en peso de Mg 31,9 13,2 30,9 24,1 31,1 30,9 22,3 37,1 39,7 23,2 22,2 32,4 37,3 25,1 29,8 34,4 39,4 22,1 Porcentaje en volumen de fase de Si-Mg % en volumen 16,80 4,70 3,79 3,37 0,20 0,77 2,94 3,69 98'0 3,57 0,97 2,05 3,33 4,01 1,03 4,05 1,00 3,87 25 30 32 33 35 20 7 20 7 22 23 24 26 27 28 29 3 34 က Ejemplos Ej. Comp.

[Tabla 6]

Proporción de contenido de Cr % en volumen 21,8 24,2 23,3 26,5 28,3 22,2 28,8 18,4 18,8 24,4 20,2 29,4 19,8 23,3 22,4 25,9 20,1 23,1 Capa de aleación Espesor 1,30 1,40 1,70 1,50 1,40 1,70 1,80 1,30 1,40 1,60 1,40 1,50 1,48 1,50 1,60 1,80 1,60 1,20 1,20 1,80 ឮ Proporción de área de la fase de Si-Mg en la superfície de la metalización % de área capa de 34,0 10,4 11,0 12,6 36,0 31,0 12,0 9,5 7,2 2,0 5,4 3,7 Έ. Contenido de Cr de la capa superficial ppm en peso 286 304 322 283 344 245 366 308 332 285 288 340 320 305 329 295 311 307 Contenido de Mg de la capa superficial % en peso 28,2 63,2 34,9 27,9 28,0 30,3 33,7 38,0 27,0 32,8 39,9 67,3 36,5 30,3 28,3 37,1 28,1 70,1 Proporción en peso de Mg 36,3 38,4 23,0 38,2 40,3 35,4 38,3 39,2 51,0 42,7 42,7 43,1 % 6, Porcentaje en volumen de fase de Si-Mg en volumen 3,80 2,62 1,87 6,27 6,38 2,84 8,00 69,6 0,21 96'0 1,35 2,67 3,60 3,60 36 38 39 40 42 43 44 45 46 47 48 49 50 52 53 37 4 51 54 4 Ej. Comp. Ejemplos Ejemplos

[Tabla 7]

		Porcentaje en	Proporción en	Contenido de Mg	Contenido de Cr	Proporción de	Capa de	Capa de aleación
		volumen de fase de Si-Mg	peso de Mg	de la capa superficial	de la capa superficial	area de la fase de Si-Mg en la superficie de la capa de metalizacion	Espesor	Proporción de contenido de Cr
		% en volumen	%	osed ue %	osed ue mdd	% de área	шп	% en volumen
Ejemplos	55	3,12	38,8	33,3	316	0.6	1,60	24,1
	56	2,47	37,6	29,1	283	3,5	1,40	23,6
	29	2,45	33,5	29	286	3,5	1,42	23,7
	58	2,48	37,8	29,4	309	4,7	1,50	23,2
	69	3,15	38,5	30,2	278	3,8	1,60	27,2
	09	2,95	38,7	29,2	333	3,2	1,40	20,2
	61	3,42	38,9	30,8	320	4,1	1,90	13,7
	62	2,85	38,1	30,7	268	5,4	1,70	29,9
	63	3,21	38,7	32,1	287	7,4	2,00	32,6
	64	3,16	38,6	31,9	282	7,6	2,30	37,7
	65	3,03	38,6	32,2	314	7,0	1,50	22,8
	99	2,78	38,4	30,5	315	6,1	1,40	21,3
	67	3,15	38,9	28,9	324	3,1	1,60	23,5
	89	2,87	38,4	28,9	314	2,7	1,50	22,8
	69	2,75	35,2	28,6	306	2,1	1,45	22,7
	70	2,61	38,3	27,7	346	2,3	1,40	19,4
	71	3,17	38,7	28,9	305	1,7	1,50	23,4
	72	2,95	38,0	30,8	249	5,0	1,10	21,2
	73	2,53	37,5	31,2	245	6,1	3,50	62,5

[Tabla 8]

(Evaluación del aspecto)

El aspecto de la superficie de la capa metalizada de la lámina de acero metalizado por inmersión en caliente se observó visualmente y con microscopio. La Figura 7(a) muestra una fotografía de la superficie de la capa de metalización del Ejemplo 5. La Figura 7(b) muestra una fotografía de la superficie de la capa de metalización del ejemplo 9. La Figura 8(a) muestra una micrografía de la superficie de la capa de metalización del ejemplo 56. La Figura 8(b) muestra una micrografía de la superficie de la capa de metalización del ejemplo 5. La Figura 9 muestra una fotografía del aspecto de la capa de metalización del ejemplo 44.

El grado de formación de arrugas de la superficie de la capa de metalización se evaluó de acuerdo con los 10 siguientes criterios basándose en los resultados de la observación. Los resultados se muestran en las Tablas 9 a 12.

- O: no se observaron arrugas
- o: ligera formación de arrugas (grado de formación de arrugas mostrado en la Figura 7(a))
- Δ: formación de arrugas moderada (mejor que lo mostrado en la Figura 7(b))
- X: formación de arrugas acusada (grado de formación de arrugas mostrado en la Figura 7(b))

La formación de arrugas que se evaluó como intermedia a o y Δ se evaluó como o- Δ .

Además, se evaluó el grado de corrimiento de la superficie de la capa de metalización de acuerdo con los siguientes criterios basándose en los resultados de la observación. Los resultados se muestran en las Tablas 9 a 12.

20 o: no se observó corrimiento

X: corrimiento observado (grado de corrimiento mostrado en la Figura 9)

Además, se evaluó el grado de escorias adheridas a la superficie de metalización de acuerdo con los siguientes criterios basándose en los resultados de la observación. Los resultados se muestran en las Tablas 9 a 12.

25 o: ninguna adherencia de escorias que acompañaron irregularidades superficiales sobre la superficie de la capa de metalización o adherencia de escorias que acompañaron irregularidades superficiales observada en menos de 5 ubicaciones por m².

X: adherencia de escorias que acompañaron irregularidades superficiales en la superficie de la capa de metalización observada en 5 o más ubicaciones por m².

Además, cuando se observaron características de aspecto de la capa de metalización distintas de la formación de arrugas, corrimiento y escorias, se observó falta de finura de la estructura floreada en el Ejemplo 72 (véase la columna titulada "Otros").

35 (Evaluación de la resistencia a la corrosión sin protección)

Se obtuvo una muestra que tenía unas dimensiones de 100 mm x 50 mm cuando se veía desde la parte superior por corte de la lámina de acero metalizado por inmersión en caliente. Se llevó a cabo un ensayo de pulverización de sal de acuerdo con la norma JIS Z2371 en la muestra durante 20 días. La pérdida metalización por corrosión de la muestra se midió después del ensayo de pulverización de sal. Cuando se midió esta pérdida de metalización por corrosión, los productos de la corrosión se disolvieron y se retiraron de la muestra por inmersión de la muestra después del ensayo de pulverización de sal durante 3 minutos en un baño de tratamiento que tenía una concentración de CrO₃ de 200 g/l a una temperatura de 80 °C. La reducción en el peso de la muestra después del tratamiento del peso de la muestra antes del ensayo de pulverización de sal se usó para la pérdida de metalización por corrosión.

45

55

60

30

15

A continuación, se evaluó la resistencia a la corrosión sin protección como se muestra posteriormente basándose en este resultado. Los resultados se muestran en las Tablas 9 a 12.

- ©: pérdida de metalización por corrosión de 5 g/m² o menos
- o: pérdida de metalización por corrosión de más de 5 g/m² a 10 g/m² o menos Δ: pérdida de metalización por corrosión de más de 10 g/m² a 20 g/m² o menos X: pérdida de metalización por corrosión de más de 20 g/m² 50

(Evaluación de la resistencia a la corrosión después de revestimiento)

Se formó una capa de tratamiento de conversión química que tenía un contenido de cromo de 30 mg/m² a 50 mg/m² por revestimiento de un agente de tratamiento de conversión química (producto n.º 1300AN, Nihon Parkerizing Co., Ltd.) compuesto por un agente de tratamiento de conversión química que contenía cromato sobre ambos lados de la lámina de acero metalizado por inmersión en caliente. Se revistió un material de revestimiento inferior basado en epoxi (producto n.º P-152S, Nippon Paint Co., Ltd.) con un espesor de 5 µm sobre la capa de tratamiento de conversión química seguido de calentamiento y cocido para formar una capa de revestimiento inferior. Se revistió un material de revestimiento superior basado en poliéster (nombre comercial: Nippe Supercoat 300HQ, Nippon Paint Co., Ltd.) con un espesor de 20 µm sobre la capa de revestimiento inferior seguido de secado y cocido para formar una capa de revestimiento superior.

Se obtuvo una muestra que tenía unas dimensiones de 100 mm x 50 mm cuando se observaba desde la parte superior por corte de la lámina de acero metalizado por inmersión en caliente revestida. A continuación se expuso 65 esta muestra a condiciones exteriores en una ubicación a lo largo del litoral de Okinawa durante 1 año, seguido de la

observación de los extremos de corte y la superficie revestida de la muestra y la evaluación del estado de corrosión de acuerdo con los siguientes criterios. Los resultados se muestran en las Tablas 9 a 12.

- <Extremos de corte>
- 5 ©: no se observó formación de burbujas
 - o: burbujas que tenían una anchura de menos de 2 mm
 - Δ: burbujas que tenían una anchura de 2 mm o más a menos de 5 mm
 - X: burbujas que tenían una anchura de 5 mm o más
- 10 <Superficie revestida>
 - o: no se observó formación de herrumbre blanca
 - Δ: herrumbre blanca dispersa presente
 - X: gran cantidad de herrumbre blanca presente
- Además, se pensó que la herrumbre blanca de la superficie revestida se pudo producir debida a protrusiones en la capa de metalización o a escorias adheridas a la capa de metalización, causando de ese modo que el espesor de la capa de revestimiento disminuyera parcialmente o dando como resultado protrusiones o escorias que penetraran en la capa de metalización.
- 20 (Evaluación de la trabajabilidad por doblado)
 - Se obtuvo una muestra que tenía unas dimensiones de 30 mm x 40 mm cuando se observaba desde la parte superior por corte de la lámina de acero metalizado por inmersión en caliente. Esta muestra se sometió a continuación a doblado 8T. El vértice de la parte doblada de la muestra se observó al microscopio. A continuación se evaluó la trabajabilidad por doblado de acuerdo con los siguientes criterios basándose en este resultado. Además, el
- doblado 8T es equivalente al caso de "doblado en el interior de una roza" que es "8 láminas del espesor indicado" en la Tabla 17 de la Sección 13.2.2 de la norma JIS G3322. Los resultados se muestran en las Tablas 9 a 12.
 - O: no se observó ninguna grieta
 - o: 1 o más a menos de 5 grietas observadas
 - Δ: 5 o más a menos de 20 grietas observadas
- 30 X: 20 o más grietas observadas

40

45

(Evaluación de la resistencia a la corrosión después de doblado)

Se obtuvo una muestra que tenía unas dimensiones de 30 mm x 40 mm cuando se observaba desde la parte superior por corte de la lámina de acero metalizado por inmersión en caliente. Esta muestra se sometió a continuación a doblado 4T. Además, el doblado 4T es equivalente al caso de "doblado en el interior de una roza" que es "4 láminas del espesor indicado" en la Tabla 17 de la Sección 13.2.2 de la norma JIS G3322.

Un tablero de madera que tenía unas dimensiones de 1,5 m x 1,5 m se colocó horizontal al suelo con una ubicación de una altura de 1 m del suelo en el exterior en una ubicación a lo largo del litoral de Okinawa, y la muestra se fijó al lado del tablero opuesto al suelo para evitar que la muestra quedara expuesta a la lluvia. La muestra se expuso a condiciones exteriores durante 2 años mientras estaba en este estado.

A continuación se observó la parte doblada de la muestra después de este tratamiento, y se evaluó el estado de corrosión de acuerdo con los siguientes criterios basándose en este resultado. Los resultados se muestran en las Tablas 9 a 12.

- ①: no se observó herrumbre blanca en la parte doblada
- o: se observó herrumbre blanca solo en una parte de la parte doblada donde se formaron grietas
- Δ: se observó herrumbre blanca que cubría la totalidad de la parte doblada con cierta cantidad de herrumbre extendiéndose también a partes distintas de la parte doblada
- 50 X: Se observó herrumbre blanca en la parte doblada y también se observó herrumbre roja.

			Aspecto	to		Resistencia a la corrosión sin	Resistencia a después de I	Resistencia a la corrosión después de revestimiento	Trabajabilidad por doblado	Resistencia a la corrosión
		Formación de arrugas	Corrimiento	Escorias	Otros	protección	Extremos de corte	Superficie revestida		después de doblado
Ejemplos	-	0	0	0		×	0	٥	o	⊲
	2	0	0	0		0	0	0	0	0
	3	0	0	0		0	0	0	0	0
	4	0	0	0		0	0	0	0	0
	5	0	0	0		0	0	0	0	0
	9	0	0	0		0	0	0	0	0
	7	0	0	0		0	0	0	٥	٥
	8	0	0	0		0	0	0	٥	٥
Ej. Comp.	1	Δ	0	0		0	X	Δ	×	Δ
Ejemplos	6	∇-0	X	0		0	0	Δ	0	0
	10	0	0	0		0	0	0	0	0
	11	0	0	0		0	0	0	0	0
	12	0	0	0		0	0	0	0	0
	13	0	0	0		0	0	0	0	0
	41	0	0	0		0	0	0	٥	0
	15	0	0	×		0	0	Δ	٥	٥
Ej. Comp.	2	×	X	0		٥	0	Δ	×	٥
Ejemplos	16	0	0	0		0	0	0	0	0
	17	0	0	0		0	0	0	0	0
	18	0	0	0		0	0	0	0	0

[Tabla 9]

			Aspecto	0		Resistencia a la corrosión sin	Resistencia después de	Resistencia a la corrosión después de revestimiento	Trabajabilidad por doblado	Resistencia a la corrosión
		Formación de arrugas	Corrimiento	Escorias	Otros	proteccion	Extremos de corte	Superficie revestida		despues de doblado
Ejemplos	19	0	0	0		0	0	0	0	0
	20	0	0	×		0	0	0	0	0
Ej. Comp.	3	×	×	×		0	0	Δ	×	×
	21	0	0	0		×	٥	0	0	0
	20	0	0	0		0	0	0	0	0
	21	0	0	0		0	0	0	0	0
	22	0	0	0		0	0	0	0	0
	23	0	0	0		0	0	0	0	0
	24	0	0	0		0	0	0	0	0
	25	0	0	0		0	0	0	0	0
	26	0	0	0		0	0	0	0	0
	27	0	0	0		0	0	0	0	0
	28	0	0	0		0	0	0	0	0
	29	0	0	0		0	0	0	0	0
	30	0	0	0		0	0	0	٥	0
	31	0	0	0		0	0	0	0	0
	32	0	0	0		0	0	0	0	0
	33	0	0	0		0	0	0	Δ	0
	34	0	0	0		0	0	0	0	0
	35	0	0	0		0	0	0	0	0

[Tabla 10]

Extremos de corte				Aspecto	5		Resistencia a la corrosión sin	Resistencia a después de r	Resistencia a la corrosión después de revestimiento	Trabajabilidad por doblado	Resistencia a la corrosión	
36 0			Formación de arrugas	Corrimiento	Escorias	Otros	protección	Extremos de corte	Superficie revestida		después de doblado	
13.7	80	36	0	0	0		0	0	0	0	0	
38 90<	•	37	0	0	0		0	0	0	0	0	
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	•	38	0	0	0		0	0	0	0	0	
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	•	39	0	0	0		0	0	0	0	0	
41 Θ ο ο Θ	•	40	0	0	0		0	0	0	0	0	
42 © 0 0 Φ	•	41	0	0	0		0	0	0	0	0	
$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	•	42	0	0	0		0	0	0	0	0	
44 X 0 X 0 X	•	43	0	0	0		0	0	0	0	0	
44 0-A X 0 D O A O A O	mp.	4	×	0	×		0	0	×	×	⊲	
	los	44	∇-0	×	0		0	0	٥	0	0	
		45	∇-0	×	0		0	0	٥	0	0	
	•	46	0	0	0		0	0	0	0	0	
	•	47	0	0	0		0	0	0	0	0	
		48	0	0	0		0	0	0	0	0	
		49	0	0	0		0	0	0	0	0	
		20	0	0	0		0	0	0	0	0	
	•	51	0	0	0		0	0	0	0	0	
	•	52	0	0	0		0	0	0	0	0	
		53	0	0	×		0	0	٧	0	0	
		54	0	0	0		0	0	0	0	0	

[Tabla 11]

Resistencia a la corrosión después de doblado Trabajabilidad por doblado Resistencia a la corrosión después de revestimiento Superficie revestida Extremos de corte Resistencia a la F corrosión sin protección ⊲ Falta de finura de la estructura floreada Otros Escorias × Corrimiento Formación de arrugas Ejemplos

[Tabla 12]

(Evaluación del tratamiento de sobreenvejecimiento)

Se llevó a cabo un tratamiento de sobreenvejecimiento en una bobina de la lámina de acero metalizado por inmersión en caliente del Ejemplo 5 mientras se cambiaban la temperatura de retención t (°C) y el tiempo de retención y (h). Los resultados se evaluaron como se indica a continuación.

- ninguna adhesión entre las capas de metalización en la bobina y mejora de trabajabilidad
 ninguna adhesión entre las capas de metalización en la bobina, pero ninguna mejora de la trabajabilidad
 adhesión entre las capas de metalización en la bobina.
- Los resultados se indican en el gráfico de la Figura 10. El eje horizontal de este gráfico indica la temperatura de retención t (°C), mientras que el eje vertical indica el tiempo de retención y (h). Los resultados de la evaluación para cada temperatura de retención y tiempo de retención se muestran en las ubicaciones correspondientes a la temperatura de retención t (°C) y el tiempo de retención y (h) usados durante el ensayo mostradas en el gráfico. El área delimitada por líneas discontinuas en el gráfico es el área donde la temperatura de retención t (°C) y el tiempo de retención y (h) satisfacen la siguiente fórmula (1).

$$5.0 \times 10^{22} \times t^{-10.0} \le y \le 7.0 \times 10^{24} \times t^{-10.0}$$
 (1) (donde $150 \le t \le 250$)

LISTA DE SIGNOS DE REFERENCIA

20

- 1 Sustrato de acero
- 2 Baño de metalización por inmersión en caliente

REIVINDICACIONES

1. Un acero metalizado por inmersión en caliente que comprende un sustrato de acero con una capa de metalización de aleación de aluminio-cinc formada sobre el mismo, conteniendo dicha capa de metalización de aleación de aluminio-cinc Al, Zn, Si, Mg, Cr, Sr y Fe como elementos constitutivos de la misma, en el que, opcionalmente, dicha capa de metalización contiene elementos seleccionados entre elementos alcalinotérreos, Sc, Y, elementos lantánidos, Ti y B como elementos constitutivos, y en el que el contenido total de los elementos alcalinotérreos, Sc, Y y elementos lantánidos, si estuvieran presentes, en la capa de metalización en relación en peso es un 1 % en peso o menos, y en el que, opcionalmente, dicha capa de metalización contiene impurezas inevitables, tales como Pb, Cd, Cu o Mn, en el que el contenido total de impurezas inevitables, si estuvieran presentes, en relación en peso basada en el peso de la capa de metalización es un 1 % en peso o menos, en el que dicha capa de metalización de aleación de aluminio-cinc contiene de un 25 % a un 75 % en peso de AI, de un 0,1 % a un 10 % en peso de Mg, de un 0,02 % en peso a un 1,0 % en peso de Cr, de un 0,5 % a un 10 % en peso, basado en Al, de Si, de 1 ppm a 1000 ppm en peso de Sr. de un 0.1 % a un 1.0 % en peso de Fe, siendo el resto Zn, la relación en peso de Si con respecto a Ma está entre 100:50 y 100:300; dicha capa de metalización de aleación de aluminio-cinc contiene de un 0,2 % a un 15 % en volumen de una fase de Si-Mg, en el que la fase de Si-Mg es una frase compuesta por un compuesto intermetálico de Si y Mg, y está dispersa en la capa de metalización; y en el que el porcentaje en volumen de la fase de Si-Mg en la capa de metalización es igual al área porcentual de la fase de Si-Mg en una sección transversal en el caso de cortar la capa de metalización en la dirección de espesor de la misma; y, en el que la fase de Si-Mg tiene la composición estequiométrica de Mg₂Si, y la relación en peso de Mg en la fase de Si-Mg con respecto al peso total de Mg es un 3 % o más, calculándose dicha relación en peso como se define en los párrafos [0039] - [0046] de la descripción.

10

15

20

50

55

60

65

- 2. El acero metalizado por inmersión en caliente de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el contenido de Mg, que se mide mediante espectroscopía de emisión óptica de descarga luminiscente, en cualquier región que tenga un tamaño de 4 mm de diámetro y una profundidad de 50 nm en la capa más exterior de la capa de metalización de aleación de aluminio-cinc que tiene una profundidad de 50 nm es menos de un 60 % en peso.
- 3. El acero metalizado por inmersión en caliente de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que el contenido de 30 Cr, que se mide mediante espectroscopía de emisión óptica de descarga luminiscente, en la capa más exterior de la capa de metalización de aleación de aluminio-cinc que tiene una profundidad de 50 nm está dentro de un intervalo de 100 ppm en peso a 500 ppm en peso.
- 4. El acero metalizado por inmersión en caliente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que se interpone una capa de aleación que contiene Al y Cr entre la capa de metalización de aleación de aluminiocinc y el sustrato de acero, y la relación de la proporción en peso de Cr en la capa de aleación con respecto a la relación en peso de Cr en la capa de metalización de aleación de aluminiocinc está dentro de un intervalo de 2 a 50.
- 5. El acero metalizado por inmersión en caliente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que dicha capa de metalización de aleación de aluminio-cinc contiene dicha fase de Si-Mg en la superficie de la misma con una relación de área superficial de un 30 % o menos.
- 6. El acero metalizado por inmersión en caliente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la capa de metalización de aleación de aluminio-cinc contiene además al menos uno de Ti y B dentro de un intervalo de un 0,0005 % a un 0,1 % en peso.
 - 7. Un método para producir un acero metalizado por inmersión en caliente, que comprende: preparar un baño de metalización por inmersión en caliente que contiene una composición de aleación que contiene de un 25 % a un 75 % en peso de Al, de un 0,1 % a un 10 % en peso de Mg, de un 0,02 % a un 1,0 % en peso de Cr, de un 0,5 % a un 10 % en peso, basado en Al, de Si, de 1 ppm a 1000 ppm en peso de Sr, de un 0,1 % a un 1,0 % en peso de Fe, siendo el resto Zn, la relación en peso de Si con respecto a Mg está entre 100:50 y 100:300; en el que, opcionalmente, dicho baño de metalización contiene uno o varios componentes seleccionados entre elementos alcalinotérreos, Sc, Y, elementos lantánidos, Ti y B, y en el que el contenido total de elementos alcalinotérreos, Sc, Y y elementos lantánidos, si estuvieran presentes, en el baño de metalización por inmersión en caliente en relación en peso es un 1,0 % o menos, y en el que, opcionalmente, dicho baño de metalización contiene impurezas inevitables tales como Pb, Cd, Cu o Mn, en el que el contenido total de estas impurezas inevitables, si estuvieran presentes, en relación en peso basada en el peso del baño de metalización por inmersión en caliente es un 1 % en peso o menos; hacer pasar un sustrato de acero a través de dicho baño de metalización por inmersión en caliente para depositar un metal de metalización por inmersión en caliente sobre una superficie del mismo; y solidificar dicho metal de metalización por inmersión en caliente para formar una capa de metalización de aleación de aluminio-cinc sobre la superficie del sustrato de acero, y en el que, desde el momento en que se extrae el sustrato de acero del baño de metalización por inmersión en caliente hasta el momento en que la superficie del metal de metalización por inmersión en caliente sobre el sustrato de acero alcanza 300 °C, la velocidad de refrigeración con la que se refrigera la superficie del metal de metalización por inmersión en caliente está dentro del intervalo de 5 °C/s a 100 °C/s.

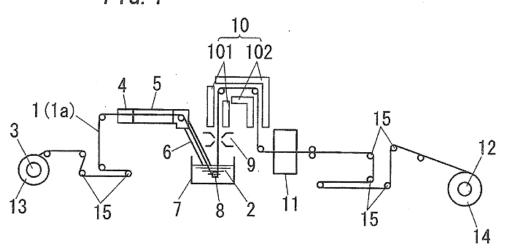
8. El método de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el baño de metalización por inmersión en caliente contiene

además de 100 ppm a 5000 ppm en peso de Ca.

5

- 9. El método de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, en el que el baño de metalización por inmersión en caliente contiene además al menos uno de Ti y B dentro de un intervalo de un 0,0005 % a un 0,1 % en peso.
- 10. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en el que dicho baño de metalización por inmersión en caliente se mantiene a una temperatura que no excede de 40 °C por encima de la temperatura de inicio de solidificación de dicha composición de aleación.
- 11. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, en el que dicho sustrato de acero se transfiere desde dicho baño de metalización por inmersión en caliente a una atmósfera no oxidativa o una atmósfera poco oxidativa, después de lo cual se realiza un proceso de limpieza con gas para ajustar la cantidad de metal de metalización por inmersión en caliente depositada sobre dicho sustrato de acero en dicha atmósfera no oxidativa o atmósfera poco oxidativa antes de que solidifique dicho metal de metalización por inmersión en caliente.
 - 12. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, que incluye además una etapa de retener dicho sustrato de acero revestido con la capa de metalización de aleación de aluminio-cinc, a una temperatura de retención t en °C durante un tiempo de retención y en h definidos por la siguiente fórmula (1):
- 20 5,0 x 10^{22} x $t^{-10,0} \le y \le 7,0$ x 10^{24} x $t^{-10,0}$ (1) donde $150 \le t \le 250$.

FIG. 1



F1G. 2

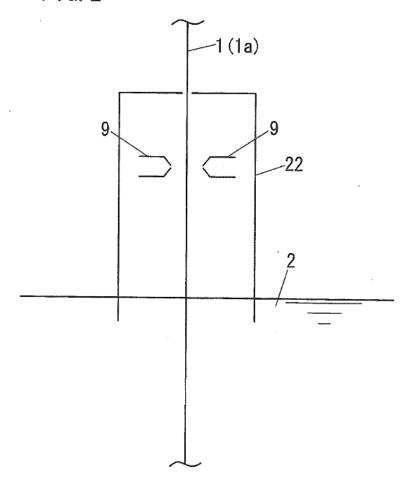


FIG. 3 A

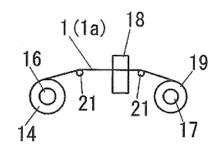


FIG. 3 B

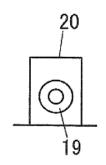
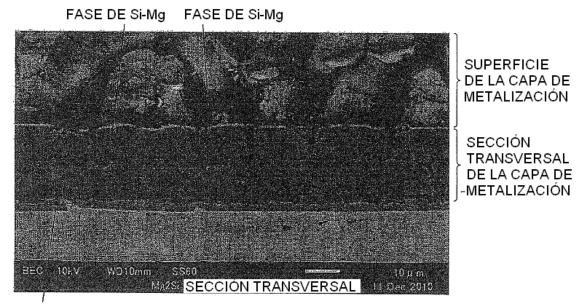


FIG. 4 A



CAPA DE ALEACIÓN

FIG. 4 B

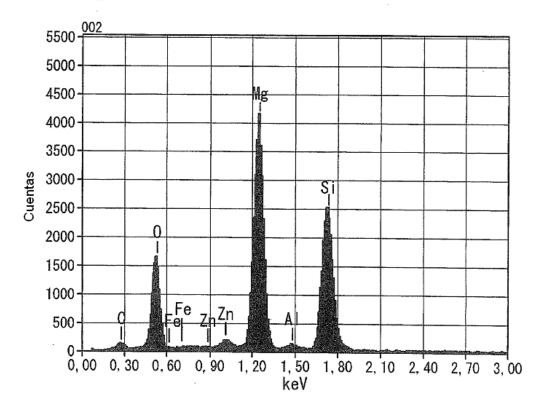


FIG. 5 A

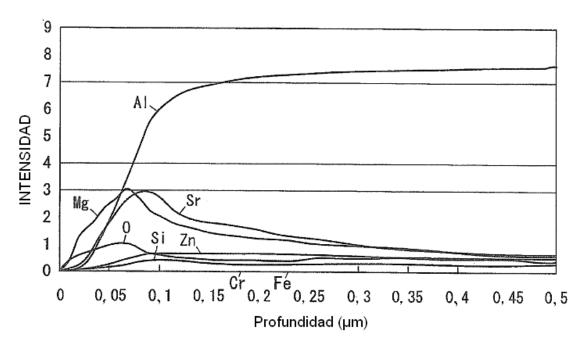
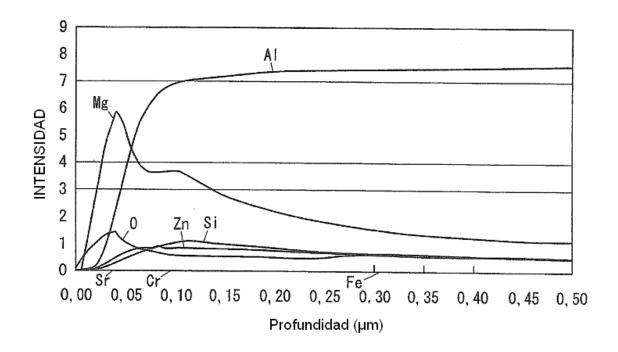


FIG. 5 B



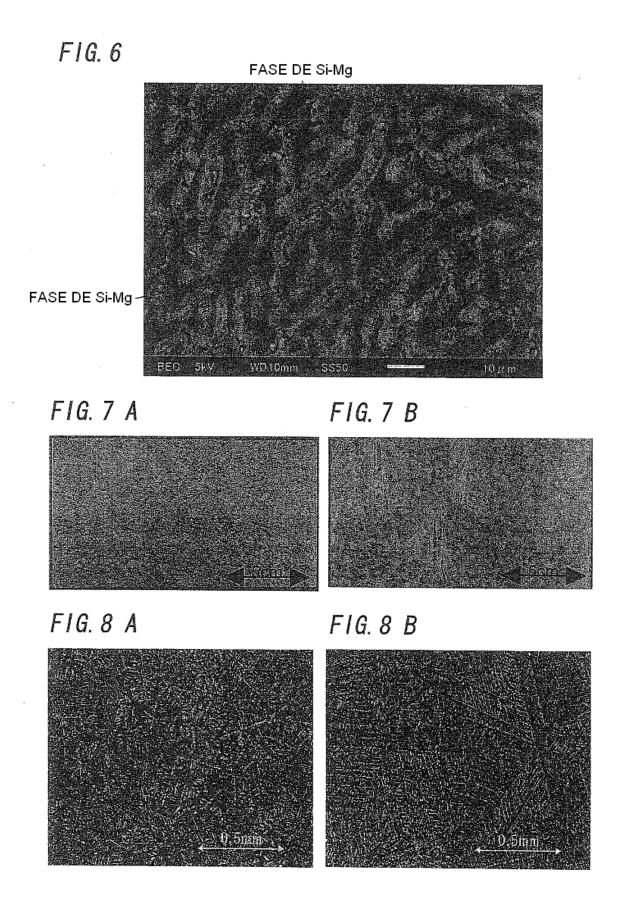


FIG. 9

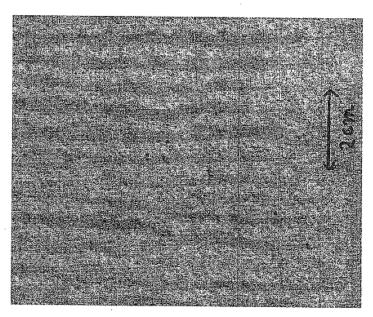


FIG. 10

