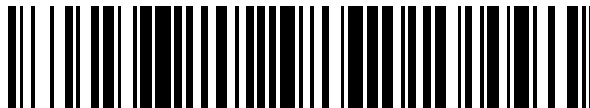


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 689 039**

51 Int. Cl.:

**C23C 2/12** (2006.01)

**C22C 21/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.05.2015 PCT/EP2015/061891**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.12.2015 WO15181318**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.05.2015 E 15724718 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.07.2018 EP 3149217**

54 Título: **Chapa de acero provista de un revestimiento con protección catódica sacrificial que comprende lantano**

30 Prioridad:

**28.05.2014 WO PCT/IB2014/061788**

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

**08.11.2018**

73 Titular/es:

**ARCELORMITTAL (100.0%)  
24-26 boulevard d'Avranches  
1160 Luxembourg, LU**

72 Inventor/es:

**ALLÉLY, CHRISTIAN y  
PETITJEAN, JACQUES**

74 Agente/Representante:

**CURELL AGUILÁ, Mireia**

ES 2 689 039 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Chapa de acero provista de un revestimiento con protección catódica sacrificial que comprende lantano.

5 La presente invención se refiere a una chapa de acero provista de un revestimiento con protección catódica sacrificial, destinada más particularmente a la fabricación de piezas para automóvil, sin por tanto estar limitada a ello.

10 Efectivamente, en la actualidad, únicamente los revestimientos de zinc o de aleaciones de zinc aportan una protección reforzada contra la corrosión debido a una doble protección barrera y catódica. El efecto barrera se obtiene por la aplicación del revestimiento en la superficie del acero, que impide así cualquier contacto entre el acero y el medio corrosivo y es independiente de la naturaleza del revestimiento y del sustrato. Por el contrario, la protección catódica sacrificial se basa en el hecho de que el zinc es un metal menos noble que el acero y que, en situación de corrosión, se consume con preferencia al acero. Esta protección catódica es esencial en particular en las zonas en las que el acero está expuesto directamente a la atmósfera corrosiva, como los bordes recortados o las zonas dañadas en las que el acero está al descubierto y en las que el zinc del entorno se consumirá antes de cualquier ataque de la zona no revestida.

20 Sin embargo, debido a su bajo punto de fusión, el zinc plantea problemas cuando es preciso soldar las piezas, ya que se corre el riesgo de vaporizarlo. Para evitar este problema, una posibilidad es reducir el espesor del revestimiento, pero se limita entonces la duración de la protección contra la corrosión a lo largo del tiempo. Además, cuando se desea endurecer la chapa en prensa, en particular por embutición en caliente, se observa la formación de microfisuras en el acero que se propagan desde el revestimiento. Asimismo, el pintado de ciertas piezas revestidas previamente con zinc y endurecidas en prensa necesita una operación de arenado antes de la fosfatación debido a la presencia de una capa de óxido frágil en la superficie de la pieza.

25 La otra familia de revestimientos metálicos utilizados habitualmente para la producción de piezas para el automóvil es la familia de los revestimientos a base de aluminio y de silicio. Estos revestimientos no generan microfisuraciones en el acero cuando son deformados debido a la presencia de una capa de intermetálico Al-Si-Fe y presentan una buena aptitud para el pintado. Aunque permiten obtener una protección por efecto barrera y son soldables, no permiten sin embargo obtener ninguna protección catódica.

30 La solicitud EP 1 997 927 describe unas chapas de acero resistentes a la corrosión y revestidas con un revestimiento que comprende más del 35% en peso de Zn y que comprenden una fase en no-equilibrio cuyo calor específico medido por calorimetría diferencial de barrido es superior o igual a 1 J/g, típicamente con una estructura amorfa. Preferentemente, el revestimiento comprende por lo menos el 40% en peso de zinc, del 1 al 60% en peso de magnesio y del 0,07 al 59% en peso de aluminio. El revestimiento puede comprender del 0,1 al 10% de lantano para mejorar la ductilidad y la mecanibilidad del revestimiento.

40 Además, el documento CN 103045980 A divulga unos revestimientos de aleaciones de Al con Zn y una participación menor de tierras raras.

45 Uno de los objetivos de la presente solicitud es remediar los inconvenientes de los revestimientos de la técnica anterior poniendo a disposición unas chapas de acero revestidas que presentan una protección reforzada contra la corrosión, antes y después de la realización por embutición, en particular. Cuando las chapas están destinadas a ser endurecidas en prensa, en particular embutidas en caliente, se busca además una resistencia a la propagación de microfisuras en el acero y, preferentemente, una ventana de utilización lo más amplia posible en tiempo y en temperatura cuando tiene lugar el tratamiento térmico que precede al endurecimiento en prensa.

50 En términos de protección catódica sacrificial, se busca alcanzar un potencial electroquímico por lo menos 50 mV más negativo que el del acero, o sea un valor mínimo de -0,78 V con respecto a un electrodo con calomel saturado (ECS). Sin embargo no se desea ir por abajo de un valor de -1-1,4 V, incluso -1,25 V que provocaría un consumo del revestimiento demasiado rápido y disminuiría finalmente la duración de protección del acero.

55 Con este fin, la invención tiene por objeto una chapa de acero definida según la reivindicación 1 provista de un revestimiento con protección catódica sacrificial, comprendiendo el revestimiento del 1 al 40% en peso de zinc, del 0,01 al 0,4% en peso de lantano, y eventualmente hasta el 10% en peso de magnesio, eventualmente hasta el 15% en peso de silicio, y eventualmente hasta el 0,3% en peso, en contenidos acumulados, de eventuales elementos adicionales, estando el resto constituido por aluminio y por elementos residuales o por impurezas inevitables.

60 El revestimiento de la chapa según la invención puede incorporar además las características siguientes, consideradas aisladamente o en combinación:

65 - el revestimiento comprende entre el 1 y el 40% en peso de zinc, en particular del 1 al 34% en peso de zinc, típicamente del 1 al 30% en peso de zinc, preferentemente del 2 al 20% en peso de zinc,

- 5
- el revestimiento comprende del 0,05 al 0,4% en peso de lantano, típicamente del 0,1 al 0,4% en peso de lantano, preferentemente del 0,1 al 0,3% en peso de lantano, más preferentemente del 0,2 al 0,3% en peso de lantano,
- 10
- el revestimiento comprende del 0 al 5% en peso de magnesio,
  - el revestimiento comprende del 0,5 al 10% en peso de silicio, preferentemente del 0,5 al 5% en peso de silicio,
  - el revestimiento presenta un espesor de 10 a 50  $\mu\text{m}$ , preferentemente de 27 a 50  $\mu\text{m}$ ,
  - el revestimiento se obtiene mediante temple en caliente
- 15
- Se prefieren particularmente unos revestimientos que comprenden, en peso:
- 20
- 2% de silicio, 10% de zinc, 0,2% de lantano, y hasta el 0,3% en peso, en contenidos acumulados, de elementos adicionales, estando el resto constituido por aluminio y por elementos residuales o por impurezas inevitables, o
  - 2% de silicio, 4% de zinc, 2% de magnesio, 0,2% de lantano, y hasta 0,3% en peso, en contenidos acumulados, de elementos adicionales, estando el resto constituido por aluminio y por elementos residuales o por impurezas inevitables,
- 25
- En el sentido de la presente solicitud, la expresión "entre X e Y%" (por ejemplo entre el 1 y el 40% en peso de zinc) se sobreentiende que los valores X y Y están excluidos, mientras que la expresión "de X a Y%" (por ejemplo del 1 al 40% en peso de zinc) se sobreentiende que los valores X e Y están incluidos.
- 30
- El revestimiento de la chapa según la invención puede comprender en particular del 1 al 34% en peso de zinc, del 0,05 al 0,4% en peso de lantano, del 0 al 5% en peso de magnesio, del 0,3 al 10% en peso de silicio, y hasta el 0,3% en peso, en contenidos acumulados, de elementos adicionales, estando el resto constituido por aluminio y por elementos residuales o por impurezas inevitables.
- 35
- Generalmente, el acero de la chapa comprende, en porcentajes en peso,  $0,15\% < C < 0,5\%$ ,  $0,5\% < \text{Mn} < 3\%$ ,  $0,1\% < \text{silicio} < 0,5\%$ ,  $\text{Cr} < 1\%$ ,  $\text{Ni} < 0,1\%$ ,  $\text{Cu} < 0,1\%$ ,  $\text{Ti} < 0,2\%$ ,  $\text{Al} < 0,1\%$ ,  $\text{P} < 0,1\%$ ,  $\text{S} < 0,05\%$ ,  $0,0005\% < \text{B} < 0,08\%$ , estando el resto constituido por hierro y por impurezas inevitables debidas a la elaboración del acero.
- 40
- Otro objeto de la invención está constituido por un procedimiento de fabricación de una pieza en acero provista de un revestimiento con protección catódica sacrificial que comprende las etapas siguientes, consideradas en este orden y que consisten en:
- 45
- suministrar una chapa de acero tal como la definida anteriormente revestida previamente, después en
  - recortar la chapa para obtener una pieza en bruto, después en
- 50
- calentar la pieza en bruto bajo una atmósfera no protectora hasta una temperatura de austenitización  $T_m$  de 840 a 950°C, después en
  - mantener la pieza en bruto a esta temperatura  $T_m$  durante un tiempo  $t_m$  de 1 a 8 minutos, y después en
  - embutir en caliente la pieza en bruto para obtener una pieza que es enfriada a una velocidad tal que la microestructura de acero comprende por lo menos un constituyente seleccionado de entre la martensita y la bainita para obtener una pieza de acero provista de un revestimiento con protección catódica sacrificial,
- 55
- siendo la temperatura  $T_m$ , el tiempo  $t_m$ , el espesor del revestimiento previo y sus contenidos en lantano, en zinc y eventualmente en magnesio seleccionados de tal manera que el contenido medio final en hierro en una parte superior del revestimiento de dicha pieza en acero provista de un revestimiento con protección catódica sacrificial sea inferior al 75% en peso.
- 60
- Otro objeto de la invención está constituido por una pieza provista de un revestimiento con protección catódica sacrificial que puede ser obtenida mediante el procedimiento según la invención o por embutición en frío de una chapa según la invención, y que está destinada más particularmente a la industria automóvil.
- 65
- Se describirá ahora la invención con mayor detalle haciendo referencia a unos modos de realización particulares dados a título de ejemplos no limitativos.

La invención se refiere a una chapa de acero provista de un revestimiento que comprende en particular lantano. Sin querer estar vinculado a una teoría particular, parecería que el lantano actuara como elemento de protección del revestimiento.

5 El revestimiento comprende del 0,01 al 0,4% en peso de lantano, en particular del 0,05 al 0,4% en peso de lantano, típicamente del 0,1 al 0,3% en peso de lantano, preferentemente del 0,2 al 0,3% en peso de lantano. Cuando el contenido en lantano es inferior al 0,01%, no se observa el efecto de resistencia incrementada contra la corrosión. Ocurre lo mismo cuando el contenido en lantano supera el 0,4%. Unas proporciones del 0,1 al 0,3% en peso de lantano están adaptadas particularmente para minimizar la aparición de herrumbre roja y por lo tanto  
10 para proteger contra la corrosión.

El revestimiento de la chapa según la invención comprende del 5 al 40% en peso de zinc y eventualmente hasta el 10% en peso de magnesio. Sin querer estar vinculado por una teoría particular, parecería que estos elementos permitieran, en asociación con el lantano, disminuir el potencial electroquímico del revestimiento con respecto al  
15 acero, en unos medios que contienen o que no contienen iones cloruros. Los revestimientos según la invención presentan así una protección catódica sacrificial.

Se prefiere utilizar el zinc cuyo efecto de protección es más importante que el del magnesio y que es más sencillo de realizar ya que es menos oxidable. Se prefiere así utilizar entre el 1 y el 40% en peso de zinc, en particular del 1 al 34% en peso de zinc, preferentemente del 2 al 20% en peso de zinc, asociado o no al 1 al  
20 10%, incluso al 1 al 5% en peso de magnesio.

Los revestimientos de las chapas según la invención comprenden asimismo hasta el 15% en peso de silicio, en particular del 0,1 al 15%, típicamente del 0,5 al 10% en peso de silicio, preferentemente del 0,5 al 5% en peso de silicio, por ejemplo del 1 al 3% de silicio. El silicio permite en particular conferir a las chapas una gran resistencia a la oxidación a alta temperatura. La presencia de silicio permite así su utilización hasta 650°C sin riesgo de descascarillado del revestimiento. Por otra parte, el silicio permite prevenir la formación de una capa espesa de intermetálico hierro-zinc cuando tiene lugar un revestimiento por templado en caliente, capa de intermetálico que reduciría la adherencia y la formabilidad del revestimiento. La presencia de un contenido en silicio superior al  
25 0,5% en peso las hace así más particularmente aptas para ser endurecidas en prensa y en particular para ser conformadas por embutición en caliente. Se prefiere utilizar con este fin una cantidad del 0,5 al 15% de silicio. Un contenido superior al 15% en peso no es deseable ya que se forma entonces silicio primario que podría degradar las propiedades del revestimiento, en particular las propiedades de resistencia a la corrosión.

Los revestimientos de las chapas según la invención pueden comprender asimismo, en contenidos acumulados, hasta el 0,3% en peso, preferentemente hasta el 0,1% en peso, incluso menos del 0,05% en peso de elementos adicionales tales como Sb, Pb, Ti, Ca, Mn, Cr, Ni, Zr, In, Sn, Hf o Bi. Estos elementos pueden permitir, entre otras cosas, mejorar la resistencia a la corrosión del revestimiento, o bien su fragilidad o su adhesión, por ejemplo. El experto en la materia que conoce sus efectos sobre las características del revestimiento sabrá  
35 utilizarlos en función del objetivo complementario buscado, en la proporción adaptada con este fin que será generalmente de 20 ppm a 50 ppm. Se ha verificado además que estos elementos no interferían con las propiedades principales buscadas en el marco de la invención.

Los revestimientos de las chapas según la invención pueden comprender también unos elementos residuales e impurezas inevitables que proceden, en particular, de la contaminación de los baños de galvanización por templado en caliente por el paso de las bandas de acero, o de las impurezas que proceden de los lingotes de alimentación de los mismos baños o de los lingotes de alimentación de los procedimientos de depósito al vacío. Se podrá citar en particular, como elemento residual, el hierro que puede estar presente en unas cantidades que van hasta el 5% en peso y en general del 2 al 4% en peso en los baños de revestimiento por templado en caliente. El revestimiento puede comprender por lo tanto del 0 al 5% en peso de hierro, por ejemplo del 2 al 4%  
45 en peso.

Los revestimientos de las chapas según la invención comprenden por último aluminio cuyo contenido puede ir de aproximadamente el 29% a cerca del 99% en peso. Este elemento permite asegurar una protección contra la corrosión de las chapas por efecto barrera. Aumenta la temperatura de fusión y la temperatura de evaporación del revestimiento, permitiendo así poder utilizarlo más fácilmente, en particular por embutición en caliente y en un intervalo extenso de tiempo y de temperatura. Esto puede ser particularmente interesante cuando la composición del acero de la chapa y/o la microestructura final prevista para la pieza imponen pasar por una austenitización a alta temperatura y/o durante unos tiempos largos. Generalmente, el revestimiento comprende más del 50%, en particular más del 70%, preferentemente más del 80% en peso de aluminio.  
55 60

Los revestimientos de las chapas según la invención no comprenden ninguna fase amorfa. La presencia o la ausencia de fase amorfa se puede verificar en particular por calorimetría de barrido diferencial ("differential scanning calorimetry" (DSC) en inglés). Generalmente, a fase amorfa es difícil de formar. Se forma habitualmente aumentando considerablemente la velocidad de enfriamiento. El documento EP 1 997 927 describe la obtención de una fase amorfa actuando sobre la velocidad de enfriamiento, dependiendo dicha velocidad del método de  
65

enfriamiento y del espesor del revestimiento.

Preferentemente, la microestructura del revestimiento comprende:

- 5 - una capa interfacial que comprende dos capas:
  - (i) una capa muy fina de  $\text{FeAl}_3/\text{Fe}_2\text{Al}_5$  y
  - (ii) una capa de intermetálico  $\text{FeSiAl}$ , por ejemplo de 5  $\mu\text{m}$  de espesor,
- 10 - una capa superior, constituida por una solución sólida Al-Zn de agujas ricas en Si.

El lantano está presente asimismo en la microestructura del revestimiento.

Cuando el contenido en zinc es superior al 20%, la capa superior puede contener asimismo binario Al-Zn.

15 El espesor del revestimiento es preferentemente de 10 a 50  $\mu\text{m}$ . Efectivamente, por debajo de 10  $\mu\text{m}$ , la protección contra la corrosión de la banda correría el riesgo de ser insuficiente. Por encima de 50  $\mu\text{m}$ , la protección contra la corrosión sobrepasa el nivel requerido, en particular en el campo del automóvil. Además, si un revestimiento de un espesor de este tipo es sometido a una elevación de temperatura importante y/o durante unos tiempos largos, corre el riesgo de fundirse en la parte superior y de pasar a colarse sobre los rodillos de

20 hornos y en las herramientas de embutición, lo cual los deterioraría. Un espesor de 27 a 50  $\mu\text{m}$  está adaptado particularmente para la fabricación de piezas endurecidas en prensa, en particular por embutición en caliente.

25 En lo que se refiere ahora al acero utilizado para la chapa según la invención, la naturaleza de éste no es crítica mientras el revestimiento se pueda adherir suficientemente.

Sin embargo, para ciertas aplicaciones que necesitan unas resistencias mecánicas elevadas, como para las piezas de estructura para automóvil, se prefiere que el acero presente una composición que permita que la pieza alcance una resistencia en tracción de 500 a 1600 MPa, en función de las condiciones de uso.

30 En este intervalo de resistencias, se preferirá utilizar en particular una composición de acero que comprende en % en peso:  $0,15\% < \text{C} < 0,5\%$ ,  $0,5\% < \text{Mn} < 3\%$ ,  $0,1\% < \text{Si} < 0,5\%$ ,  $\text{Cr} < 1\%$ ,  $\text{Ni} < 0,1\%$ ,  $\text{Cu} < 0,1\%$ ,  $\text{Ti} < 0,2\%$ ,  $\text{Al} < 0,1\%$ ,  $\text{P} < 0,1\%$ ,  $\text{S} < 0,05\%$ ,  $0,0005\% < \text{B} < 0,08\%$ , siendo el resto hierro y unas impurezas inevitables procedentes de la elaboración del acero. Un ejemplo de acero disponible en el comercio es el 22MnB5.

35 Cuando el nivel de resistencia buscado es del orden de 500 MPa, se prefiere utilizar una composición de acero que comprende:  $0,040\% \leq \text{C} \leq 0,100\%$ ,  $0,80\% \leq \text{Mn} \leq 2,00\%$ ,  $\text{Si} \leq 0,30\%$ ,  $\text{S} \leq 0,005\%$ ,  $\text{P} \leq 0,030\%$ ,  $0,010\% \leq \text{Al} \leq 0,070\%$ ,  $0,015\% \leq \text{Nb} \leq 0,100\%$ ,  $0,030\% \leq \text{Ti} \leq 0,080\%$ ,  $\text{N} \leq 0,009\%$ ,  $\text{Cu} \leq 0,100\%$ ,  $\text{Ni} \leq 0,100\%$ ,  $\text{Cr} \leq 0,100\%$ ,  $\text{Mo} \leq 0,100\%$ ,  $\text{Ca} \leq 0,006\%$ , siendo el resto hierro y unas impurezas inevitables procedentes de la elaboración del acero.

Las chapas de acero pueden ser fabricadas por laminación en caliente y pueden ser eventualmente laminadas de nuevo en frío, en función del espesor final previsto, que puede variar, por ejemplo, de 0,7 a 3 mm.

45 Las chapas pueden ser revestidas mediante cualquier medio adaptado tal como un procedimiento de electrodeposición o mediante un procedimiento de deposición al vacío o bajo presión cercana a la presión atmosférica, tal como el depósito por pulverización catódica por magnetrón, por plasma frío o por evaporación al vacío, por ejemplo, pero se preferirá obtenerlas mediante un procedimiento de revestimiento por templado en caliente en un baño metálico fundido. En efecto, se observa que la protección catódica superficial es más importante para los revestimientos obtenidos por templado en caliente que para los revestimientos obtenidos mediante otros procedimientos de revestimiento.

50 Cuando se realiza el procedimiento de revestimiento por templado en caliente, tras el depósito del revestimiento, dicho revestimiento se enfría hasta su solidificación completa a una velocidad de enfriamiento comprendida ventajosamente entre 5 y 30°C/s, preferentemente entre 15 y 25°C/s, por ejemplo por soplado de gas inerte o de aire. La velocidad de enfriamiento de la presente invención no permite la obtención de una fase amorfa en el revestimiento. Las chapas según la invención pueden ser conformadas a continuación mediante cualquier procedimiento adaptado a la estructura y a la forma de las piezas a fabricar, tal como por ejemplo la embutición en frío.

60 Sin embargo, las chapas según la invención están adaptadas más particularmente a la fabricación de piezas endurecidas en prensa, en particular por embutición en caliente.

65 Este procedimiento consiste en suministrar una chapa de acero según la invención revestida previamente, y después en recortar la chapa para obtener una pieza en bruto. Esta pieza en bruto es calentada a continuación en un horno bajo una atmósfera no protectora hasta una temperatura de austenitización  $T_m$  de 840 a 950°C,

preferentemente de 880 a 930°C, y después en mantener la pieza en bruto a esta temperatura  $T_m$  durante un tiempo  $t_m$  de 1 a 8 minutos, preferentemente de 4 a 6 minutos.

5 La temperatura  $T_m$  y el tiempo  $t_m$  dependen de la naturaleza del acero pero también del espesor de las chapas a embutir que deben estar completamente en el dominio austenítico antes de su conformación. Cuanto más elevada es la temperatura  $T_m$ , más corto será el tiempo de mantenimiento  $t_m$  y viceversa. Además, la velocidad de elevación de temperatura influye asimismo en estos parámetros, permitiendo una velocidad elevada (superior a 30°C/s por ejemplo) reducir asimismo el tiempo de mantenimiento  $t_m$ .

10 La pieza en bruto es transferida a continuación hacia una herramienta de embutición en caliente y después embutida. Se enfría a continuación la pieza obtenida o bien en la propia herramienta de embutición, o bien después de la transferencia en una herramienta de enfriamiento específica.

15 La velocidad de enfriamiento es controlada en todos los casos en función de la composición del acero, con el fin de que su microestructura final tras la embutición en caliente comprenda por lo menos un constituyente seleccionado de entre la martensita y la bainita, con el fin de alcanzar el nivel de resistencia mecánica buscado.

20 El control de la temperatura  $T_m$ , del tiempo  $t_m$ , del espesor del revestimiento previo y/o de su contenido en lantano, en zinc y eventualmente en magnesio de tal manera que el contenido medio final en hierro en la parte superior del revestimiento de la pieza sea inferior al 75% en peso, preferentemente inferior al 50% en peso, incluso inferior al 30% en peso, permite generalmente que la pieza revestida y embutida en caliente presente una protección catódica sacrificial. Esta parte superior presenta un espesor por lo menos igual a 5  $\mu\text{m}$  y generalmente inferior a 13  $\mu\text{m}$ . La proporción en hierro se puede medir por ejemplo por espectrometría de descarga luminiscente (SDL).

25 Efectivamente, bajo el efecto del calentamiento hasta la temperatura de austenitización  $T_m$ , hierro procedente del sustrato se difunde en el revestimiento previo y aumenta su potencial electroquímico. Para mantener una protección catódica satisfactoria, es necesario por tanto limitar el contenido medio en hierro en la parte superior del revestimiento final de la pieza.

30 Para ello, es posible limitar la temperatura  $T_m$  y/o el tiempo de mantenimiento  $t_m$ . Asimismo, es posible aumentar el espesor del revestimiento previo para impedir que el frente de difusión del hierro llegue hasta la superficie del revestimiento. A este respecto, se preferirá utilizar una chapa que presente un espesor de revestimiento previo superior o igual a 27  $\mu\text{m}$ , preferentemente superior o igual a 30  $\mu\text{m}$ , incluso a 35  $\mu\text{m}$ .

35 Para limitar la pérdida de poder catódico del revestimiento final, se podrá aumentar asimismo los contenidos en lantano y/o en zinc y eventualmente en magnesio del revestimiento previo.

40 En cualquier caso, el experto en la materia es capaz de actuar sobre los diferentes parámetros, teniendo en cuenta asimismo la naturaleza del acero, para obtener una pieza de acero revestido endurecida en prensa, y en particular, embutida en caliente que presente las cualidades requeridas por la invención.

Los ejemplos y la figura siguientes ilustran la invención.

45 La figura representa la extensión de la herrumbre roja en función del tiempo en horas para cada uno de los 6 revestimientos probados en los ensayos.

Se han llevado a cabo unos ensayos de realización para ilustrar algunos modos de realización de la invención.

#### 50 Ensayos

Se han realizado unos ensayos con 4 muestras de tres capas, estando cada una constituida por una chapa de 22MnB5 laminada en frío con un espesor de 5 mm (1ª capa), provista de un revestimiento obtenido por templado en caliente con un espesor de 1 mm y cuya composición se precisará a continuación (2ª capa), recubierta a su vez con una segunda chapa de 22MnB5 laminada en frío con un espesor de 5 mm (3ª capa).

Los 6 revestimientos probados comprendían en % en peso:

- 60 - el 2% de silicio, el 10% de zinc, estando el resto constituido por aluminio y por elementos residuales o por impurezas inevitables,
- el 2% de silicio, el 10% de zinc, el 0,2% de lantano, estando el resto constituido por aluminio y por elementos residuales o por impurezas inevitables,
- 65 - el 2% de silicio, el 10% de zinc, el 0,5% de lantano, estando el resto constituido por aluminio y por elementos residuales o por impurezas inevitables,

- el 2% de silicio, el 4% de zinc, el 2% de magnesio, estando el resto constituido por aluminio y por elementos residuales o por impurezas inevitables, y
- el 2% de silicio, el 4% de zinc, el 2% de magnesio, el 0,2% de lantano, estando el resto constituido por aluminio y por elementos residuales o por impurezas inevitables.
- el 2% de silicio, el 4% de zinc, el 2% de magnesio, el 0,5% de lantano, estando el resto constituido por aluminio y por elementos residuales o por impurezas inevitables.

Se han efectuado diferentes pruebas de corrosión en este lote de muestras:

- una prueba de corrosión acelerada, que permite simular la corrosión atmosférica (prueba de corrosión cíclica VDA 233-102);
- unas pruebas estáticas en cámara climática a 35°C o 50°C y al 90% o 95% de humedad relativa (RH). Las muestras fueron irrigadas con solución NaCl al 1% (pH 7) una vez al día, y con una duración total de 15 días.

Para cada una de estas pruebas, se efectuaron unas mediciones de extensión de herrumbre roja y electroquímicas y se indican en la tabla siguiente:

	Al-2Si-10Zn	Al-2Si-10Zn-0,2La	Al-2Si-10Zn-0,5La	Al-2Si-4Zn-2Mg	Al-2Si-4Zn-2Mg-0,2La	Al-2Si-4Zn-2Mg-0,5La
Prueba N-VDA, herrumbre roja	Sin protección	Protección parcial	Sin protección	Sin protección	Protección parcial	Sin protección
Superficie media en la que se ha extendido la herrumbre roja en estática (%)	25	5	38	28	6	24
N-VDA, 35°C/95% RH, media Corriente galvánica (nA)				-700	1862	240
N-VDA, 50°C/90% RH, media Corriente galvánica (nA)				-120	1400	250

La figura muestra que la extensión de la herrumbre roja es más débil:

- con un revestimiento con el 2% de silicio, 10% de zinc, 0,2% de lantano, estando el resto constituido por aluminio y por elementos residuales o por impurezas inevitables con respecto:
  - o a un revestimiento con el 2% de silicio, 10% de zinc, 0,5% de lantano, estando el resto constituido por aluminio y por elementos residuales o por impurezas inevitables, o
  - o a un revestimiento con el 2% de silicio, 10% de zinc, estando el resto constituido por aluminio y por elementos residuales o por impurezas inevitables,
- con un revestimiento con el 2% de silicio, 4% de zinc, 2% de magnesio, 0,2% de lantano, estando el resto constituido por aluminio y por elementos residuales o por impurezas inevitables con respecto:
  - o a un revestimiento con el 2% de silicio, 4% de zinc, 2% de magnesio, 0,5% de lantano, estando el resto constituido por aluminio y por elementos residuales o por impurezas inevitables, o
  - o a un revestimiento con el 2% de silicio, 4% de zinc, 2% de magnesio, estando el resto constituido por aluminio y por elementos residuales o por impurezas inevitables.

La figura muestra asimismo que el revestimiento con el 0,2% de lantano presenta una corriente de acoplamiento galvánico con el acero mucho más elevada que el revestimiento sin lantano o con el 0,5% de La. Estos resultados indican que el revestimiento con el 0,2% de lantano es activo y sacrificial, y aporta por consiguiente una mejor protección catódica para el acero.

## REIVINDICACIONES

1. Chapa de acero provista de un revestimiento con protección catódica sacrificial, comprendiendo el revestimiento del 1 al 40% en peso de zinc, del 0,01 al 0,4% en peso de lantano, y eventualmente hasta el 10% en peso de magnesio, eventualmente hasta el 15% en peso de silicio, y eventualmente hasta el 0,3% en peso, en contenidos acumulados, de eventuales elementos adicionales seleccionados de entre Sb, Pb, Ti, Ca, Mn, Cr, Ni, Zr, In, Sn, Hf y Bi, estando el resto constituido por aluminio y por elementos residuales, entre los cuales hierro en un contenido del 0 al 5% en peso, o por impurezas inevitables que proceden, en particular, de la contaminación de los baños de galvanización por templado en caliente por paso de las bandas de acero, o por las impurezas que proceden de los lingotes de alimentación de los propios baños o de los lingotes de alimentación de los procedimientos de depósito al vacío.
2. Chapa de acero provista de un revestimiento con protección catódica sacrificial según la reivindicación 1, cuyo revestimiento comprende del 1 al 34% en peso de zinc.
3. Chapa de acero provista de un revestimiento con protección catódica sacrificial según la reivindicación 2, cuyo revestimiento comprende del 2 al 20% en peso de zinc.
4. Chapa de acero provista de un revestimiento con protección catódica sacrificial según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, cuyo revestimiento comprende del 0,1 al 0,3% en peso de lantano.
5. Chapa de acero provista de un revestimiento con protección catódica sacrificial según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, cuyo revestimiento comprende del 0,2 al 0,3% en peso de lantano.
6. Chapa de acero provista de un revestimiento con protección catódica sacrificial según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, cuyo revestimiento comprende del 0 al 5% en peso de magnesio.
7. Chapa de acero provista de un revestimiento con protección catódica sacrificial según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, cuyo revestimiento comprende del 0,5 al 10% en peso de silicio.
8. Chapa de acero provista de un revestimiento con protección catódica sacrificial según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, cuyo acero comprende, en peso,  $0,15\% < C < 0,5\%$ ,  $0,5\% < Mn < 3\%$ ,  $0,1\% < \text{silicio} < 0,5\%$ ,  $Cr < 1\%$ ,  $Ni < 0,1\%$ ,  $Cu < 0,1\%$ ,  $Ti < 0,2\%$ ,  $Al < 0,1\%$ ,  $P < 0,1\%$ ,  $S < 0,05\%$ ,  $0,0005\% < B < 0,08\%$ , estando el resto constituido por hierro y por impurezas inevitables debidas a la elaboración del acero.
9. Chapa de acero provista de un revestimiento con protección catódica sacrificial según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, para la cual dicho revestimiento presenta un espesor de 10 a 50  $\mu\text{m}$ .
10. Chapa de acero provista de un revestimiento con protección catódica sacrificial según la reivindicación 9, para la cual dicho revestimiento presenta un espesor de 27 a 50  $\mu\text{m}$ .
11. Chapa de acero provista de un revestimiento con protección catódica sacrificial según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, cuyo revestimiento se obtiene por templado en caliente.
12. Procedimiento de fabricación de una pieza de acero provista de un revestimiento con protección catódica sacrificial que comprende las etapas siguientes, consideradas en este orden y que consisten en:
- suministrar una chapa de acero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 revestida previamente, después en
  - recortar dicha chapa para obtener una pieza en bruto, después en
  - calentar dicha pieza en bruto bajo una atmósfera no protectora hasta una temperatura de austenitización  $T_m$  de 840 a 950°C, después en
  - mantener dicha pieza en bruto a esta temperatura  $T_m$  durante un tiempo  $t_m$  de 1 a 8 minutos, y después en
  - embutir en caliente dicha pieza en bruto para obtener una pieza que es enfriada a una velocidad tal que la microestructura de acero comprende por lo menos un constituyente seleccionado de entre la martensita y la bainita para obtener una pieza de acero provista de un revestimiento con protección catódica sacrificial,
  - siendo la temperatura  $T_m$ , el tiempo  $t_m$ , el espesor del revestimiento previo y sus contenidos en lantano, en zinc y eventualmente en magnesio seleccionados de tal manera que el contenido medio final en hierro en una parte superior del revestimiento de dicha pieza en acero provista de un revestimiento con protección catódica sacrificial sea inferior al 75% en peso.



13. Pieza de acero provista de un revestimiento con protección catódica sacrificial obtenida mediante el procedimiento de embutición en caliente según la reivindicación 12.
- 5 14. Pieza de acero provista de un revestimiento con protección catódica sacrificial obtenida mediante el procedimiento de embutición en frío según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.

