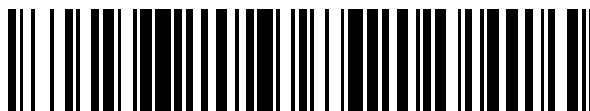


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 698 392**

51 Int. Cl.:

C23C 28/00 (2006.01)

C23C 2/06 (2006.01)

C23C 2/02 (2006.01)

C23C 2/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.07.2010 PCT/JP2010/061703**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.01.2012 WO12004889**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.07.2010 E 10854443 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.09.2018 EP 2527493**

54 Título: **Chapa de acero galvanizado**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.02.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MATSUMURA, KENICHIROH;
NAKAZAWA, MAKOTO;
YUI, MASAHIRO y
TAKAHASHI, TAKEHIRO**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 698 392 T3

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

DESCRIPCIÓN

Chapa de acero galvanizado

5 [Campo técnico de la invención]

La presente invención se refiere a una chapa de acero galvanizado.

[Técnica anterior]

10 Las chapas de acero galvanizado y galvano-recocido (GA), que son excelentes en la soldadura continua por puntos y resistencia a la corrosión después del pintado, se usan en una gran cantidad como chapas de acero para automóviles. Las chapas de acero galvanizado y galvano-recocido tuvieron problemas de "formación de polvo", que es un fenómeno en el que una capa rígida de galvanización se tritura en forma de polvo y se exfolia durante el moldeo por compresión en un caso en el que la capa de galvanización está demasiado aleada (es decir, en un caso en el que es abundante la fase Γ que incluye cristal cúbico centrado en el cuerpo de compuesto intermetálico de Zn y Fe ($\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$) con 20-28 % en masa de Fe) para hacer rígida la capa de galvanización. Además, en cuanto a un daño de la capa de galvanización, hubo problemas de "descamación", que es un fenómeno en el que se descama y se exfolia una capa de galvanización durante el moldeo por compresión bajo la alta presión superficial, en un caso en el que la capa de galvanizado está insuficientemente aleada (es decir, en un caso en el que es abundante la fase ζ que incluye cristal monoclinico de compuesto intermetálico de Zn y Fe (FeZn_{13}) con 5,5-6,2 % en masa de Fe) para inducir una adherencia entre la capa de galvanización y el troquel o el punzón. Sin embargo, debido a la avanzada tecnología de control de la capa de galvanizado y la tecnología de compresión, las chapas de acero galvanizado y galvano-recocido se usan sin problemas significativos. Para aumentar la resistencia a la formación de polvos, se reduce normalmente en cantidad la generación de fase Γ en una interfase entre una capa de galvanización y el sustrato de acero. Mientras tanto, para aumentar la resistencia a la descamación, normalmente se reduce en cantidad la fase ζ en una capa superficial de galvanización.

25 El Documento de patente 1 describe una chapa de acero galvanizado y galvano-recocido que tiene 1,0 μm o menos de fase Γ en una interfase entre una capa de galvanización y un sustrato de acero, teniendo la capa de galvanización una capa superficial de galvanización que no incluye una fase η , que es una fase de Zn hexagonal que no incluye más de 0,003 % en masa de Fe, o la fase ζ anteriormente mencionada.

30 El Documento de patente 2 describe una chapa de acero galvanizado y galvano-recocido que tiene fase Γ en un espesor de no más de 0,5 μm , y que tiene una capa de galvanización que no incluye fase η ni fase ζ en la capa superficial de galvanización.

35 El Documento de patente 3 describe una chapa de acero galvanizado y galvano-recocido que tiene una capa de galvanización sobre una superficie de la chapa de acero y que tiene una rugosidad superficial $R_{\text{máx}}$ de no más de 8 μm .

40 El Documento de patente 4 describe una chapa de acero galvanizado y galvano-recocido en donde se determina que el revestimiento superficial de la fase ζ y la relación de las intensidades de difracción de rayos X entre la fase ζ y otras fases está en intervalos específicos.

Otro enfoque para mejorar la moldeabilidad por compresión es una serie de técnicas que proporcionan un revestimiento lubricante sobre una superficie de la chapa de acero galvanizado en lugar de controlar la capa de galvanización como se ha descrito anteriormente.

45 El Documento de patente 5 describe una chapa de acero galvanizado que incluye los revestimientos I y II sobre una capa superficial de galvanización, en donde el revestimiento I tiene una función de evitar la adherencia y tiene uno o más óxidos/hidróxidos metálicos seleccionados de Mn, Mo, Co, Ni, Ca, Cr, V, W, Ti, Al y Zn como componente principal, y en donde el revestimiento II tiene una función de lubricación del laminado y tiene uno o dos tipos de oxácidos seleccionados de P y B como componente principal. El revestimiento II aumenta gradualmente en concentración hacia una interfase con capa de galvanización, y el revestimiento II aumenta gradualmente en concentración hacia una superficie de la chapa.

50 El Documento de patente 6 describe una chapa de acero galvanizado y galvano-recocido que tiene una porción plana sobre una superficie de una capa de galvanización de aleación de hierro-cinc, estando la porción plana provista de una capa de óxido que incluye: un óxido basado en Zn como un componente principal; un espesor de no menos de 8 nm y no más de 200 nm; y una anchura de la interfase de no menos de 25 nm y no más de 500 nm.

El Documento de patente 7 describe una chapa de acero galvanizado cuya capa fosfatada se forma sobre una superficie.

60 El Documento de patente 8 describe una chapa de acero galvanizado en donde la relación de las intensidades de difracción de rayos X entre las fases ζ y $\delta 1$ se determina para $d=1,900 \text{ \AA}$ y $d=1,990 \text{ \AA}$, respectivamente.

[Documento de la técnica relacionada]

65 [Documento de patente]

[Documento de patente 1] Solicitud de patente japonesa no examinada, primera publicación N° H01-068456

[Documento de patente 2] Solicitud de patente japonesa no examinada, primera publicación Nº H04-013855
 [Documento de patente 3] Solicitud de patente japonesa no examinada, primera publicación Nº H03-191045
 [Documento de patente 4] Solicitud de patente japonesa no examinada, primera publicación Nº H08-092714
 [Documento de patente 5] Solicitud de patente japonesa no examinada, primera publicación Nº H04-176878
 [Documento de patente 6] Solicitud de patente japonesa no examinada, primera publicación Nº 2003-171751
 [Documento de patente 7] Solicitud de patente japonesa no examinada, primera publicación Nº 2007-217784
 [Documento de patente 8] Solicitud de patente europea EP 1 288 325 A1

[Exposición de la Invención]

[Problema a resolver por la Invención]

Sin embargo, en las chapas de acero galvanizado y galvano-recocido descritas en el Documento de patente 1 y el Documento de patente 2, ni la fase η ni la fase ζ existen en la capa superficial de galvanización y el espesor de la fase Γ es pequeño. Estas capas de galvanización están formadas, por tanto, por una fase δ_1 sustancialmente única que incluye un cristal hexagonal de compuesto intermetálico de Zn y Fe (FeZn_7) con 7-11,4 % en masa de Fe. Aunque estas chapas de acero descritas tienen una estructura ideal de capa de galvanización para controlar tanto la resistencia a la formación de polvos como la resistencia a la descamación, la capacidad de deslizamiento durante el moldeo por compresión es inferior a la de las chapas de acero descritas en el Documento de patente 5, Documento de patente 6 y Documento de patente 7, que incluyen un revestimiento lubricante proporcionado sobre una superficie de una chapa de acero galvanizado.

La chapa de acero galvanizado y galvano-recocido descrita en el Documento de patente 3 incluye la fase ζ que existe cerca de la capa superficial de galvanización y tiene una cierta rugosidad conferida a la capa superficial de galvanización para compensar la resistencia reducida a la descamación. El efecto, sin embargo, es limitado. La chapa de acero galvanizado y galvano-recocido descrita en el Documento de patente 4 también incluye la fase ζ para mejorar la posibilidad de tratamiento de la conversión química y la capacidad de recubrimiento de la electrodeposición catódica. En términos tanto de la resistencia a la formación de polvo como la resistencia a la descamación, sin embargo, la chapa de acero galvanizado y galvano-recocido descrita en el Documento de patente 4 no tiene estructura ideal de estructura de la capa de galvanización. La chapa de acero galvanizado y galvano-recocido descrita en el Documento de patente 4 es inferior a la descrita en el Documento de patente 5, Documento de patente 6 y Documento de patente 7 en la capacidad de deslizamiento durante el moldeo por compresión.

Mientras tanto, en cuanto a la chapa de acero galvanizado y galvano-recocido descrita en el Documento de patente 5, la chapa de acero galvano-recocido a la que se proporciona un revestimiento lubricante sobre la capa superficial de la chapa de acero galvanizado puede lograr la capacidad de deslizamiento preferible durante el moldeo por compresión independientemente de si existe la fase ζ en la superficie de galvanización. Como resultado, se suprime la aparición de fractura, aunque se aplique una gran fuerza supresora de arrugas (fuerza de sujeción del blanco, BHF por sus siglas en inglés) en el momento del moldeo por compresión. Sin embargo, al mismo tiempo, se requiere una gran fuerza supresora de arrugas para eliminar la aparición de arrugas. Es decir, aunque aumenta el límite inferior de BHF con el que ocurren las fracturas, aumenta el límite inferior de la fuerza supresora de arrugas que se requiere para eliminar la arruga. Por tanto, el intervalo de BHF en el que no ocurren ni arrugas ni fracturas, es decir, el intervalo para lograr el moldeo por compresión, sigue siendo todavía el mismo que el de la técnica relacionada.

Las chapas de acero galvanizado y galvano-recocido descritas en el Documento de patente 6 y Documento de patente 7 pueden lograr capacidad de deslizamiento preferible durante el moldeo por compresión independientemente de si existe la fase ζ en la capa de la superficie de galvanización. El efecto, sin embargo, es más pequeño que el de la chapa de acero descrita en el Documento de patente 5. El intervalo para lograr el moldeo por compresión todavía sigue siendo el mismo que el de la técnica relacionada.

Como se ha descrito anteriormente, la técnica relacionada es excelente tanto en la resistencia a la formación de polvo como en la resistencia a la descamación, o la capacidad de deslizamiento durante el moldeo por compresión, pero fracasa en ampliar el intervalo de BHF que se puede emplear (fuerza de supresión de arrugas), es decir, el intervalo para lograr el moldeo por compresión. Por tanto, es deseable mejorar más la capacidad de moldeo por compresión, es decir, ampliar el intervalo de BHF (fuerza de supresión de arrugas), que es el intervalo para lograr el moldeo por compresión en el que no ocurren ni arrugas ni fracturas.

[Medios para resolver el problema]

Para resolver los problemas anteriores, la presente invención emplea lo siguiente.

(1) Un primer aspecto de la presente invención es una chapa de acero galvanizado que incluye: una chapa de acero; y una capa de galvanización en una cantidad de no menos de 20 g/m^2 y no más de 100 g/m^2 , proporcionándose la capa de galvanización sobre una superficie de la chapa de acero y que contiene Zn como componente principal; en donde la capa de galvanización incluye una capa de recubrimiento amorfa que tiene una sal inorgánica de oxácido y óxido metálico sobre una capa superficial de la capa de galvanización; la capa de galvanización incluye una fase ζ y una fase δ_1 ; la capa de galvanización incluye, en masa, 8 a 13 % de Fe; el Zn en el óxido metálico existe hasta una capa superficial más externa de la capa amorfa; y una relación I de las intensidades de difracción de rayos X, que se obtiene dividiendo una intensidad de la difracción de rayos X de la

fase ζ a $d = 0,126$, después de eliminar la intensidad de fondo, entre una intensidad de la difracción de rayos X de la fase δ_1 a $d = 0,127$, después de eliminar la intensidad de fondo, es 0,06 a 0,35.

(2) En la chapa de acero galvanizado según (1), la capa de galvanización puede incluir una fase Γ que tiene un espesor promedio de 1,5 μm o menos.

(3) En la chapa de acero galvanizado según (1), la capa de galvanización puede incluir Al en una cantidad de no menos de 0,10 g/m^2 y no más de 0,25 g/m^2 .

(4) En la chapa de acero galvanizado según (1), la capa de galvanización puede incluir Ni en una cantidad de más de 0 g/m^2 y no más de 0,40 g/m^2 .

(5) En la chapa de acero galvanizado según (4), la capa de galvanización incluye Al en una cantidad de no menos de 0,15 g/m^2 y no más de 0,45 g/m^2 .

(6) En la chapa de acero galvanizado según uno cualquiera de (1) a (5), la sal inorgánica de oxácido puede incluir al menos una de P y B.

(7) En la chapa de acero galvanizado según uno cualquiera de (1) a (5), el óxido metálico puede incluir al menos uno de los óxidos metálicos de Mn y Al.

(8) En la chapa de acero galvanizado según uno cualquiera de (1) a (5), una cantidad total de P y B en la sal inorgánica de oxácido puede ser no menos de 1 mg/m^2 y no más de 250 mg/m^2 ; y una cantidad total de Mn, Mo, Co, Ni, Ca, V, W, Ti y Ce en el óxido metálico que incluye Zn puede ser no menos de 1 mg/m^2 y no más de 250 mg/m^2 .

(9) En la chapa de acero galvanizado según uno cualquiera de (1) a (5), el Zn existente en la capa más externa de la capa de recubrimiento amorfa se proporciona de manera que un compuesto químico de un oxácido que contiene fósforo y un cinc sea un componente principal.

[Efectos de la Invención]

Según la configuración descrita en (1), un componente con una función de evitar la adherencia, una sal inorgánica de oxácido con una función de lubricación del laminado y un óxido metálico existen en un modo uniformemente mezclado en una capa de recubrimiento amorfa. Además, en cuanto a la estructura de la capa de galvanización, se hace que exista una cantidad predeterminada de la fase ζ en la capa superficial. Un efecto sinérgico generado por el revestimiento lubricante y la estructura de la capa de galvanización puede proporcionar una chapa de acero galvanizado por inmersión en caliente que es excelente en lubricidad y facilidad de tratamiento por conversión química. La chapa de acero también tiene un amplio intervalo para lograr el moldeo por compresión en comparación con el de la técnica relacionada. Entonces, se puede obtener un mayor rendimiento en el moldeo por compresión de las chapas de acero para cuerpos de automóvil más eficientemente que en la técnica relacionada. Además, la posibilidad de que el diseño del troquel y del punzón pueda ser ampliado para producir artículos moldeados por compresión diseñados de diversas maneras. Por tanto, se puede aumentar el valor comercial de los automóviles.

Según la configuración descrita en (2), se puede proporcionar una chapa de acero galvanizado que tiene resistencia preferible a la formación de polvos.

Según la configuración descrita en (3), puesto que se puede obtener fácilmente la estructura de la capa de galvanización según (1), se puede proporcionar una chapa de acero galvanizado que tiene un amplio intervalo para lograr el moldeo por compresión.

Según las configuraciones descritas en (4) y (5), puesto que se puede controlar adicionalmente la generación de la fase ζ en la capa de galvanización, se puede proporcionar una chapa de acero galvanizado que tiene un intervalo adicionalmente prolongado para lograr el moldeo por compresión.

Según las configuraciones descritas en (6), (7) y (8), puesto que se puede obtener fácilmente la estructura de la capa de galvanización según (1), se puede proporcionar una chapa de acero galvanizado que tiene un intervalo prolongado adicional para lograr el moldeo por compresión.

Según la configuración descrita en (9), puesto que se obtiene lubricidad apropiada, se puede proporcionar una chapa de acero galvanizado que tiene un amplio intervalo adicional para lograr el moldeo por compresión.

[Breve descripción de los dibujos]

La Figura 1 es un gráfico que ilustra la eliminación de la intensidad de fondo durante la obtención de un valor de I basándose en un resultado del análisis de difracción de rayos X de una chapa de acero galvanizado usando una ecuación de la relación I de las intensidades de difracción de rayos X de la fase ζ y la fase δ_1 en una capa de galvanización.

La Figura 2A es un gráfico que ilustra los resultados del análisis de profundidad por espectroscopía electrónica AUGER de un revestimiento lubricante de una chapa de acero galvanizado según una primera realización de la presente invención.

La Figura 2B es un gráfico que ilustra los resultados del análisis de profundidad por espectroscopía electrónica AUGER de un revestimiento lubricante de una chapa de acero galvanizado según una segunda realización de la presente invención.

La Figura 3 es una imagen de SEM en la que el área donde el revestimiento lubricante se analiza con respecto a la dirección de la profundidad se representa por un recuadro de línea blanca.

La Figura 4 es los espectros de Zn a nivel 3s y P a nivel 2p durante un análisis de estado de una superficie de revestimiento en la dirección de la profundidad por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.

La Figura 5 es un espectro de Zn a nivel 2p durante un análisis de estado de la superficie del revestimiento en la dirección de la profundidad por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.

La Figura 6 es un diagrama esquemático que ilustra una estructura de la chapa de acero galvanizado.

La Figura 7 muestra los ejemplos de la presente invención y ejemplos comparativos en la Tabla 3, representando el eje horizontal la relación I de las intensidades de difracción de rayos X de la fase ζ y la fase δ_1 con respecto a la relación de la fase ζ y la fase δ_1 en la capa de galvanización, y representando el eje vertical el valor obtenido dividiendo el límite inferior de la fuerza supresora de arrugas (β) con la que ocurren las fracturas entre el límite inferior de la fuerza supresora de arrugas (α) que se requiere para eliminar las arrugas.

La Figura 8 muestra los ejemplos de la presente invención y ejemplos comparativos en la Tabla 4, representando el eje horizontal la relación I de las intensidades de difracción de rayos X de la fase ζ y la fase δ_1 con respecto a la relación de la fase ζ y la fase δ_1 en la capa de galvanización, y representando el eje vertical el valor obtenido dividiendo el límite inferior de la fuerza supresora de arrugas (β) con la que ocurren las fracturas entre el límite inferior de la fuerza supresora de arrugas (α) que se requiere para eliminar las arrugas.

[Realización de la Invención]

Los presentes inventores han estudiado una técnica para proporcionar un revestimiento lubricante sobre una superficie de una chapa de acero galvanizado como se describe en Documento de patente 5 para resolver los problemas de la técnica relacionada. En la técnica relacionada se consideró, como condiciones adecuadas para proporcionar un intervalo de compresión prolongado para lograr el moldeo por compresión, que la chapa de acero tenía un revestimiento con una función de evitar la adherencia que aumentaba gradualmente la concentración hacia una interfase con una capa de galvanización, y un revestimiento con una función de lubricación del laminado que aumentaba gradualmente la concentración hacia una superficie de la capa de recubrimiento, es decir, hacia una superficie externa de la capa de galvanización. Si se aplica el concepto de la técnica relacionada a una chapa de acero galvanizado y galvano-recocido, la chapa de acero tiene mayor capacidad de deslizamiento, aunque la estructura de la capa de galvanización sea desventajosa para la capacidad de deslizamiento. Por tanto, se ha considerado que la estructura de la capa de galvanización no tiene influencia sobre la capacidad de deslizamiento. Los inventores han estudiado, en lugar de adherirse a estos dos conceptos relacionados de la técnica, una estructura ideal de la estructura de la capa de galvanización y una estructura ideal del revestimiento para proporcionar un amplio intervalo de una fuerza supresora de arrugas, es decir, un amplio intervalo para lograr el moldeo por compresión en el que no ocurren ni arrugas ni fracturas. Como resultado, se ha encontrado que el intervalo de la fuerza supresora de arrugas aplicable, es decir, el intervalo para lograr el moldeo por compresión, puede ser prolongado por un efecto sinérgico de un revestimiento lubricante y una estructura de la capa de galvanización, en donde el revestimiento lubricante tiene un componente con una función de evitar la adherencia y un componente con una función de lubricación del laminado que se mezclan juntos, y en donde la estructura de la capa de galvanización incluye una cantidad predeterminada de la fase ζ en la capa superficial.

La estructura adecuada de la estructura de revestimiento de la técnica relacionada presenta gran lubricidad aún cuando se aplica baja presión superficial, debido a una superficie de galvanización que incluye un componente de lubricación del laminado altamente concentrado y debido a una interfase de deslizamiento proporcionada entre el componente de lubricación del laminado y el componente que evita la adherencia. La técnica relacionada, por tanto, tiene la deficiencia de que es probable que se produzcan arrugas. Esta deficiencia se elimina distribuyendo tanto el componente de lubricación del laminado como el componente que previene la adherencia en el revestimiento lubricante. Sin embargo, como se describe en el Documento de patente 5, solamente con dicha contramedida, existe un problema de que la presión superficial límite para la aparición del desgaste por adherencia se vuelva baja cuando se trabaje bajo alta presión superficial, que puede ser desventajoso para la aparición de fracturas durante el moldeo por compresión. Entonces, los inventores estudiaron conferir una función equivalente para evitar la adherencia haciendo un revestimiento más rígido que el de la técnica relacionada. Como resultado, se descubrió que se mejora la presión superficial límite para la aparición de desgaste por adherencia y aumenta el límite inferior de la fuerza (β) con el que ocurre una fractura durante el moldeo por compresión, haciendo que una cierta cantidad de la fase ζ que tiene reactividad relativamente alta exista en la capa superficial de galvanización y que tome una mayor cantidad de Zn en el revestimiento lubricante usando una reacción de disolución de Zn de la capa superficial de galvanización de manera que aún exista el Zn en la capa más externa de la capa de recubrimiento. A partir de este conocimiento, los inventores encontraron que junto con la reducción del límite inferior de la fuerza supresora de arrugas (α) mencionada más adelante que se requiere para eliminar las arrugas, se puede lograr el objeto inicial de ampliar el intervalo de compresión para lograr el moldeo por compresión. También se encontró que el Zn en la capa más externa de recubrimiento que incluye un compuesto químico de óxido que contiene fósforo y cinc como componente principal puede proporcionar lubricidad adecuada adicional. Es importante controlar apropiadamente la cantidad de fase ζ restante, puesto que una cantidad excesivamente grande de fase ζ restante puede alterar la capacidad de deslizamiento y puede causar fracturas.

Los inventores estudiaron y encontraron además que, para hacer que exista cierta cantidad de fase ζ en la capa superficial de galvanización, se prefiere emplear un patrón de calentamiento de "calentar rápidamente a una alta temperatura y luego enfriar por enfriamiento natural o enfriamiento por gas-agua" en un proceso de galvano-recocido (aleación). Los inventores también encontraron que, para hacer que el componente con la función de evitar la adherencia, el componente con la función de lubricación del laminado y el Zn existan en un estado mixto en la capa de recubrimiento y hacer que el Zn exista en la capa más externa de la capa de recubrimiento, se forma preferiblemente un revestimiento con una disolución de

tratamiento que contiene una sal inorgánica de oxácido y un óxido metálico. Los inventores encontraron además que era ventajoso formar el revestimiento por recubrimiento por laminado, aunque controlando apropiadamente la concentración en la disolución de tratamiento y la temperatura de la chapa inmediatamente justo antes del proceso.

5 En lo sucesivo, se describirán en detalle las realizaciones de la presente invención.

En primer lugar, se describirán en detalle los componentes de una chapa de acero galvanizado según la primera realización de la presente invención. La capa de galvanización según la presente realización incluye Zn como componente principal y Fe en un contenido de no menos de 8 % y no más de 13 % en masa. En el presente documento, "incluye Zn como componente principal" significa un estado en el que el Zn se incluye en la cantidad de no menos de 50 % en masa.

10 Si el contenido de Fe en la capa de galvanización es inferior a 8 % en masa, debido a la insuficiente formación de aleación, la resistencia a la corrosión después del pintado se vuelve deficiente y una cantidad excesivamente grande de la fase ζ puede alterar la capacidad de deslizamiento para generar descamación durante el moldeo por compresión. Por otra parte, si el contenido de Fe supera 13 % en masa, la fase Γ se vuelve densa, alterando la resistencia a la formación de polvo. Con el fin de proporcionar mayor resistencia a la descamación, la resistencia a la formación de polvo y la resistencia a la corrosión después del pintado, el contenido de Fe se mantiene preferiblemente en no menos de 8,5 % en masa y no más de 12,5, más preferiblemente, no menos de 9 % en masa y no más de 12 % en masa.

20 Si la chapa de acero se usa para automóviles, la cantidad de la capa de galvanización es preferiblemente no menos de 20 g/m² y no más de 100 g/m², para una superficie. Si la cantidad de la capa de galvanización es inferior a 20 g/m², la resistencia a la corrosión se vuelve insuficiente, y es más preferible 30 g/m² o más. Si la cantidad de la capa de galvanización supera 100 g/m², se vuelve baja la soldabilidad continua por puntos, y es más preferible 70 g/m² o menos.

25 Con el fin de mantener satisfactoria la resistencia a la formación de polvo, el espesor de la fase Γ es preferiblemente no más de 1,5 μm , más preferiblemente no más de 1 μm , y adicionalmente preferiblemente 0,8 μm .

30 Si la cantidad de la capa de galvanización es no menos de 20 g/m² y no más de 100 g/m², la concentración de Al total en el baño de galvanización debe estar en un intervalo de no menos de 0,11 % en masa y no más de 0,15 % en masa para alea apropiadamente la capa de recubrimiento. Si la concentración de Al total en el baño de galvanización es inferior a 0,11 % en masa, el proceso de aleación se descontrola y conduce a aleación en exceso. Si la concentración de Al total en el baño de galvanización es superior a 0,15 % en masa, la aleación retardada puede causar un deterioro en la eficiencia de fabricación. Con las condiciones anteriores, la cantidad de Al total en la capa de galvanización, es decir, la cantidad de Al total derivada de las condiciones de la capa barrera y el baño de galvanización de la aleación inicial, entra dentro de un intervalo de no menos de 0,10 g/m² y no más de 0,25 g/m². La cantidad de Al en la capa de galvanización se controla preferiblemente para ser no menos de 0,13 g/m² y no más de 0,22 g/m², y más preferiblemente, no menos de 0,15 g/m² y no más de 0,20 g/m².

40 Con respecto a la relación de la fase ζ y la fase δ_1 en la capa de galvanización, la relación I de las intensidades de difracción de rayos X de esta fase ζ y fase δ_1 se establece para estar en un intervalo de no menos de 0,06 y no más de 0,35, cuando la relación I de las intensidades de difracción de rayos X se representa por la siguiente Ecuación (1).

$$I = \zeta (d = 0,126 \text{ nm}) / \delta_1 (d = 0,127 \text{ nm}) \quad (1)$$

45 En la Ecuación (1), $\zeta (d = 0,126 \text{ nm})$ representa el valor de la intensidad de difracción de rayos X de la fase ζ cuando la distancia de separación interplanar (d) es 0,126 nm. Además, $\delta_1 (d = 0,127 \text{ nm})$ representa el valor de la intensidad de difracción de rayos X de la fase δ_1 cuando la distancia de separación interplanar (d) es 0,127 nm.

50 Puesto que la fase ζ contiene una mayor cantidad de cinc cuando se compara con la de la fase δ_1 , un pequeño valor de la relación I de las intensidades de difracción de rayos X significa que la cantidad de cinc en la capa de galvanización es pequeña, y como resultado, se puede reducir la adherencia a un troquel o un punzón y mejora la capacidad de deslizamiento. Si la relación I de las intensidades de difracción de rayos X es inferior a 0,06, la capacidad de deslizamiento es excesivamente alta y aumenta el límite inferior de la fuerza supresora de arrugas (α) requerida para eliminar las arrugas, y al mismo tiempo disminuye la cantidad de Zn retenida en la capa de recubrimiento amorfa que incluye una sal inorgánica de oxácido y un óxido metálico que se disuelve de la capa superficial de galvanización, así, disminuye el límite de la fuerza supresora de arrugas con la que ocurre una fractura, estrechándose así el intervalo para lograr el moldeo por compresión. Si la relación I de las intensidades de difracción de rayos X es superior a 0,35, la capacidad de deslizamiento es insuficiente y disminuye el límite inferior de la fuerza supresora de arrugas (α) que se requiere para eliminar las arrugas, pero al mismo tiempo también disminuye el límite inferior de la fuerza de retención de arrugas (β) con la que se genera una fractura, así, el intervalo para lograr el moldeo por compresión también se estrecha en este caso. Es preferible que la relación de las intensidades de difracción de rayos X esté en un intervalo de no menos de 0,10 y no más de 0,35, y más preferiblemente, en un intervalo de no menos de 0,15 y no más de 0,30.

65 La intensidad de difracción de rayos X de $\zeta (d = 0,126 \text{ nm})$ y la relación de las intensidades de difracción de rayos X de $\delta_1 (d = 0,127 \text{ nm})$ son los valores después de eliminar la intensidad de fondo. Un proceso de eliminación de la intensidad de fondo se ilustrará en la Figura 1. En la Figura 1, el eje horizontal representa el ángulo de incidencia de los rayos X y el

eje vertical representa la intensidad de difracción.

En la Figura 1, K1 es una línea que representa la intensidad de fondo que tiene un pico 19 correspondiente a la fase δ_1 y K2 es una línea que representa la intensidad de fondo que tiene un pico 20 correspondiente a la fase ζ . Además, L es una línea que representa la intensidad de δ_1 ($d = 0,127 \text{ nm}$) después de eliminar la intensidad de fondo en la fase δ_1 y M es una línea que representa la intensidad de ζ ($d = 0,126 \text{ nm}$) después de eliminar la intensidad de fondo en la fase ζ .

A continuación, se describirán en detalle los componentes de una chapa de acero galvanizado según la segunda realización de la presente invención. La capa de galvanización según la presente realización incluye Zn como componente principal, Fe en un contenido de no menos de 8 % y no más de 13 % en masa, Al en una cantidad de no menos de $0,15 \text{ g/m}^2$ y no más de $0,45 \text{ g/m}^2$ y Ni en una cantidad de más de 0 g/m^2 y no más de $0,40 \text{ g/m}^2$.

En la segunda realización, la chapa de acero se recubre en baño previamente con una pequeña cantidad de Ni y luego se sumerge en un baño de galvanizado por inmersión en caliente con una concentración de Al superior a aquella en la primera realización para su galvanizado. La chapa de acero se galvaniza así con el fin de controlar adicionalmente la generación de la fase ζ . Según un diagrama de fases de la aleación ternaria Zn-Al-Fe, no es probable que se genere la fase ζ y es probable que se genere la fase δ_1 en una disolución de galvanización de mayor concentración de Al. Si se aumenta simplemente la concentración de Al en el baño de galvanización, se pueden generar muchas capas de barrera de Fe-Al en una interfase con sustrato de acero y así se retrasa el proceso de aleación, reduciéndose así la eficiencia de fabricación. Con el fin de evitar este fenómeno, la chapa de acero se recubre en baño previamente con una pequeña cantidad de Ni y luego se sumerge en un baño de galvanización en el que se hace que el Ni y el Al recubiertos previamente en baño reaccionen entre sí en el baño cerca de una interfase con la chapa de acero. De este modo, se reduce la concentración de Al cerca de la interfase y se controla la cantidad de la capa de barrera de Fe-Al generada en la interfase para que no sea excesivamente grande. Puesto que la concentración de Al en la capa de galvanización depositada es alta, no es probable que se genere la fase ζ durante la aleación.

Se determina que la cantidad de Ni en la capa de galvanización es más de 0 g/m^2 y no más de $0,40 \text{ g/m}^2$ basándose en un intervalo apropiado de la cantidad de Ni a recubrir previamente en baño. Una cantidad adecuada de Ni para el recubrimiento previo en baño es no menos de $0,10 \text{ g/m}^2$ y no más de $0,50 \text{ g/m}^2$. Cuando la chapa de acero recubierta previamente en baño se sumerge en un baño de galvanización por inmersión en caliente, el recubrimiento previo en baño se disuelve parcialmente en el baño de galvanización y se retira. Así, se determina que la cantidad de Ni que permanece en la capa de galvanización es más de 0 g/m^2 , o más preferiblemente, más de $0,07 \text{ g/m}^2$, y no más de $0,40 \text{ g/m}^2$. Se debe observar que si la cantidad de Ni de recubrimiento previo en baño es más de $0,10 \text{ g/m}^2$, se pueden eliminar la generación de porciones no recubiertas previamente en baño. Mientras tanto, si la cantidad de Ni de recubrimiento previo en baño supera $0,50 \text{ g/m}^2$, la reacción de Ni y Al en el baño se vuelve desafortunadamente excesivamente rápida y como resultado se forma una capa de barrera irregular para deteriorar el aspecto de la aleación producida.

Se determina que la cantidad de Al en la capa de galvanización es no menos de $0,15 \text{ g/m}^2$ y no más de $0,45 \text{ g/m}^2$ basándose en un intervalo apropiado de concentración de Al en el baño de galvanización. Si la cantidad de Ni de recubrimiento previo en baño es no menos de $0,10 \text{ g/m}^2$ y no más de $0,50 \text{ g/m}^2$, la concentración de Al total en el baño de galvanización debe estar en un intervalo de no menos de 0,16 % en masa y no más de 0,20 % en masa. Si la concentración de Al en el baño de galvanización es inferior a 0,16 % en masa, el proceso de aleación se descontrola y conduce a aleación en exceso. Si la concentración de Al en el baño de galvanización es superior a 0,20 % en masa, la aleación retrasada puede causar el deterioro en la eficiencia de fabricación. Si la cantidad de la capa de galvanización es no menos de 20 g/m^2 y no más de 100 g/m^2 , la cantidad de Al total en la capa de galvanización, es decir, la cantidad de Al total derivada de la capa de barrera y el baño de galvanización de la aleación inicial está en un intervalo de no menos de $0,15 \text{ g/m}^2$ y no más de $0,45 \text{ g/m}^2$.

En la segunda realización, cuando se compara con la primera realización, se puede aumentar la concentración de Al total en el baño de galvanización como se ha descrito anteriormente, y puesto que la fase ζ es difícil de generar y es probable que se genere la fase δ_1 , se puede controlar el valor de la relación I de las intensidades de difracción de rayos X para ser más bajo.

A continuación, se describirán en detalle los componentes del revestimiento lubricante. En tanto la primera como la segunda realizaciones, el revestimiento lubricante formado sobre la superficie de la capa de galvanización es una capa de recubrimiento amorfa de una sal inorgánica de oxoácido y un óxido metálico.

Los ejemplos de una sal inorgánica de oxoácido adecuada que se puede usar para formar el revestimiento en la primera y segunda realizaciones incluyen oxoácido que contiene P y su sal. Los ejemplos de otros materiales incluyen ácido bórico, que es oxoácido que contiene B, y su sal. Estos se pueden usar solos o en su mezcla. La mezcla incluye preferiblemente el oxoácido que contiene P. Además, la mezcla puede incluir coloides de óxido de Si, Al, Ti y similares. Se considera que estos materiales logran la función lubricante, básicamente debido a las partículas rodantes trituradas en el momento del moldeo por compresión.

Mientras tanto, el óxido metálico puede ser un óxido o hidróxido de Zn, Al, Ni, Mn, Mo, Co, Ni, Ca, V, W, Ti, Ce, y similares. Entre estos componentes añadidos a una disolución de reacción, el Zn, el Al y el Ni se introducen en el revestimiento

lubricante cuando el Zn, el Al y el Ni se disuelven desde la capa de galvanización hasta la disolución de reacción. El Zn es un componente especialmente importante para reforzar la función de evitar que la capa de galvanización se adhiera al troquel y punzón. Estos componentes introducidos en el revestimiento lubricante son detectables en el análisis atómico en la dirección de la profundidad por espectroscopía electrónica AUGER. La existencia de Zn en la capa más externa del revestimiento se puede detectar, sin pulverización iónica, mediante la detección de Zn por análisis elemental en una superficie de muestra por espectroscopía electrónica AUGER y espectroscopía fotoeléctrica de rayos X.

La cantidad de cada componente de la sal inorgánica de oxácido como los contenidos totales de P y B, y el óxido metálico como los contenidos totales de Zn, Al, Ni, Mo, Co, Ni, Va, V, W, Ti y Ce, es adecuadamente no menos de 1 mg/m² y no más de 250 mg/m². Si la cantidad de cada componente es inferior a 1 mg/m², los efectos del componente son insuficientes. Si la cantidad de cada componente es superior a 250 mg/m², se produce un efecto adverso para la capacidad de tratamiento por conversión química. Una cantidad más preferida de cada componente es no menos de 3 mg/m² y no más de 150 mg/m².

El revestimiento lubricante se diferencia significativamente de la técnica relacionada en que la sal inorgánica de oxácido y el óxido metálico que incluye Zn existen en el revestimiento lubricante y que los óxidos de Zn se proporcionan aún en la capa más externa de la capa de recubrimiento.

En la técnica adecuada descrita en el Documento de patente 5, un componente que contiene P con una función de lubricación del laminado tiene elevada concentración hacia una superficie de la capa de recubrimiento, y un componente que contiene Mn con una función de prevención de la adherencia tiene una fuerte concentración en la interfase con el sustrato de acero en la capa de recubrimiento. Se ilustran en un dibujo los resultados del análisis de espectroscopía por descarga luminiscente.

En comparación con la técnica relacionada, los resultados del análisis de profundidad por análisis de espectroscopía electrónica AUGER correspondientes a la primera y la segunda realizaciones se ilustran en las Figuras 2A y 2B. Se compararán los resultados del análisis referentes a la técnica descrita en el Documento de patente 5 y los resultados del análisis según la primera y la segunda realizaciones. En primer lugar, en la técnica descrita en el Documento de patente 5 de la técnica relacionada, el componente que contiene P y el componente que contiene Mn tienen picos en posiciones explícitamente diferentes. El Zn existe solo en la capa interna del revestimiento lubricante. Por otra parte, la presente invención incluye Zn en el revestimiento lubricante en una cantidad significativamente más alta que la de la técnica relacionada e incluye Zn que existe aún en la capa más externa del revestimiento lubricante.

Es decir, la chapa de acero galvanizado según la presente realización se diferencia de la técnica relacionada en que el componente de Zn existe aún en la capa más externa del revestimiento lubricante. Con esta configuración del revestimiento, se puede ampliar el intervalo para lograr el moldeo por compresión.

Aquí, el Zn en el revestimiento lubricante se puede generar de manera que el compuesto químico de oxácido que contiene fósforo y el Zn se conviertan en los principales componentes (50 % o más). En otras palabras, el Zn en la capa más externa se puede generar principalmente (50 % o más) para estar presente en un estado de un compuesto químico de oxácido que contiene fósforo y cinc (sal). El estado de Zn en el revestimiento se identifica por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X. Se realizó el análisis espectroscópico usando un espectrómetro de fotoelectrones de rayos X PHI5600 disponible de Ulvac-Phi Inc., sometiendo a pulverización catiónica la superficie del revestimiento en 2 nm (en términos de SiO₂) un minuto en un área de análisis que tiene un diámetro de 0,8 mm a una presión de Ar de 10⁻² Pa y un voltaje de aceleración de 4 kV. Los resultados del análisis espectroscópico con un analizador hemisférico electrostático usando un rayo X AlK α como la fuente de rayos X mientras que se varía el tiempo de pulverización catiónica se ilustran en las Figura 4 y 5. La Figura 4 ilustra los espectros 2p de P y los espectros 3s de Zn en una región desde la capa más externa hasta una profundidad de 18 nm. El eje horizontal representa la energía de enlace (eV). Se entiende que el componente principal es un compuesto químico de oxácido que contiene fósforo y cinc en una región desde la capa más externa hasta una profundidad de 2 nm, es una mezcla de sustancialmente la misma cantidad de fosfato de cinc, un compuesto químico de oxoácido que contiene fósforo y cinc, y un óxido de cinc y cinc metálico tienen sustancialmente la misma cantidad a la profundidad de 4 nm, y el componente principal es un óxido de cinc y cinc metálico en una región desde una profundidad de 6 nm hasta 18 nm. La Figura 5 ilustra un espectro de 2p de Zn de la misma muestra. El eje horizontal representa la energía de enlace (eV). Similarmente, se entiende que el componente principal es un compuesto químico de oxácido que contiene fósforo y cinc en una región desde la capa más externa hasta una profundidad de 2 nm, un compuesto químico de oxácido que contiene fósforo y cinc, un óxido de cinc y un cinc metálico tienen sustancialmente la misma cantidad a la profundidad de 4 nm, y el componente principal es un óxido de cinc y cinc metálico en una región desde una profundidad de 6 nm hasta 18 nm.

A continuación, se describirán las condiciones de fabricación de la chapa de acero galvanizado según las realizaciones de la presente invención. Se describirán en primer lugar las condiciones referentes a la capa de galvanización.

En esta realización, se fabrica una cantidad predeterminada de fase ζ para que exista en la capa de galvanización. Se determina que el espesor de la fase Γ es no más de 1,5 μm y preferiblemente no más de 1 μm , y adicionalmente preferiblemente no más de 0,8 μm .

El primer aspecto es emplear un patrón de calentamiento de "calentar rápidamente a una alta temperatura usando un calentador eléctrico de inducción o similares y después enfriamiento natural, enfriamiento por gas-agua o similares" durante un proceso de aleación, siendo la concentración de Al total en el baño de galvanización no menos de 0,11 % en masa y no más de 0,15 % en masa. Es eficaz que la temperatura superior para la aleación sea superior a la temperatura peritética de la fase ζ y llegue a ser inferior a la temperatura peritética durante el enfriamiento natural. Aunque la temperatura peritética de la fase ζ es 530° C en el diagrama de fases de la aleación binaria Zn-Fe, no es probable que la fase ζ se genere como un cristal primario en un baño que contiene Al a una temperatura de no menos de 500° C.

Se prefiere desde el punto de vista de la supresión del crecimiento de la fase Γ acortar el tiempo de retención después del calentamiento, y enfriar rápidamente. En particular, la temperatura de aleación no es más baja de 470° C a no más alta de 600° C y más preferiblemente no más baja de 500° C a no más alta de 530° C. El tiempo de retención no es mayor de 25 segundos, más preferiblemente no mayor de 5 segundos. La velocidad de enfriamiento durante el enfriamiento natural es no más de 25° C/s, más preferiblemente no más bajo de 4° C/s a no más de 8° C/s. La capa de galvanización se enfría preferiblemente hasta aproximadamente 350° C.

Como segundo aspecto, la chapa de acero se puede pre-chapar con Ni en una cantidad de no menos de 0,10 g/m² y no más de 0,50 g/m², y después se puede emplear un patrón de calentamiento de "calentar rápidamente a una alta temperatura usando un calentador eléctrico de inducción o similares y después enfriamiento natural, enfriamiento por gas-agua o similares" durante un proceso de aleación, siendo la concentración de Al total en el baño de galvanización no menos de 0,16 % en masa y no más de 0,20 % en masa. Puesto que la concentración de Al en el baño es alta, se prefiere que se determine que la temperatura de aleación sea tan alta como no más baja de 510° C a no más alta de 560° C, se determine que el tiempo de retención sea no más largo de 3 segundos, se determine que la velocidad de enfriamiento durante el enfriamiento natural sea no menos de 2° C/s y no más de 4° C/s y se enfríe a aproximadamente 450° C, y luego se enfríe por niebla. Según el segundo aspecto, en comparación con el primer aspecto, aunque la fase Γ es equivalente en espesor, la fase ζ se puede reducir en cantidad. Por tanto, se puede proporcionar un amplio intervalo para lograr el moldeo por compresión donde no ocurren ni arrugas ni fracturas.

En cualquier aspecto, es importante emplear un patrón de calentamiento de calentar rápidamente a una alta temperatura y luego enfriamiento natural, enfriamiento por gas-agua o similares. Un patrón de calentamiento no deseable en el que la chapa se calienta a una baja temperatura y se mantiene a dicha temperatura durante un rato puede producir chapas con una relación no deseable de la fase Γ y la fase ζ , por ejemplo, la fase Γ llega a ser excesivamente gruesa sin fase ζ restante, o la fase Γ es delgada con una cantidad excesivamente grande de fase ζ .

A continuación, se describirán las condiciones de fabricación del revestimiento lubricante de la chapa de acero galvanizado según las realizaciones de la invención. El revestimiento lubricante según las realizaciones de la invención incluye la sal inorgánica de oxácido y el óxido metálico en un estado mixto. Dicha configuración de revestimiento se establece por recubrimiento por laminado usando una disolución de tratamiento que incluye componentes de una sal inorgánica de oxoácido y un óxido metálico mientras se controla la concentración y la temperatura de la chapa de la chapa de acero galvanizado hasta un intervalo adecuado. Alternativamente se puede emplear un recubrimiento por laminado inverso.

Como ejemplos preferidos del componente que genera la sal inorgánica de oxácido, se pueden usar oxácido que contiene P (ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácido hipofosforoso o similares), ácido bórico, o similares, y sus sales. Se puede añadir un coloide de óxido de Si, Al, Ti u otros elementos. Como ejemplos preferidos del componente que genera el óxido metálico, por ejemplo, con respecto al Mn, se puede usar una sal inorgánica de sulfato de manganeso, nitrato o permanganato de manganeso. Además, se pueden añadir óxido o hidróxido de Zn, Al, Ni, Mo, Co, Ni, Ca, V, W, Ti o Ce, y para generar dicho óxido o hidróxido, se pueden usar sal de nitrato metálico, sal de carbonato, sal de amonio o sal de ácido sulfúrico. Además, si fuera necesario, se pueden añadir ácido sulfúrico, ácido nítrico o similares para aumentar la estabilidad de la disolución de tratamiento.

La concentración total de la disolución de tratamiento es no menos de 5 g/l y no más de 30 g/l. La concentración total en el presente documento es la suma de la concentración de P, B, Zn, Mn y similares sin incluir el oxígeno. Si la concentración total es inferior a 5 g/l, la eficiencia de producción del revestimiento lubricante se vuelve deficiente, que reduce la velocidad de enhebrado. Si la concentración total supera 30 g/l, es probable que se produzca distribución excesivamente irregular en el revestimiento lubricante. La temperatura de la disolución de tratamiento es preferiblemente no menos de 10° C y no más de 50° C. La temperatura de la chapa de la chapa de acero galvanizado inmediatamente antes de que se forme el revestimiento es no menos de 30° C y no más de 70° C. Dicho intervalo de temperatura es ventajoso en la disolución del Zn cuando se hace que la chapa entre en contacto con la disolución de tratamiento y en la formación de un revestimiento y el secado del revestimiento formado. Si la temperatura es inferior a 30° C, se presentarán menos efectos. Si la temperatura supera 70° C, la cantidad de Zn disuelto llegará a ser excesivamente grande, que debilita el revestimiento lubricante.

Para que un compuesto químico de oxácido que contiene fósforo y cinc sea el componente principal de Zn en la capa más externa de revestimiento, se desea aumentar la concentración de ácido de oxígeno que contiene P en la disolución de tratamiento, reducir la temperatura de secado del revestimiento a tan baja como sea posible y acortar el tiempo de secado. Preferiblemente, la concentración de ácido de oxígeno que contiene P es no menos de 10 g/l y el revestimiento se seca a una temperatura de no más de 60° C durante no más de 5 segundos. Si no se aplican las condiciones anteriores, se aumenta la cantidad de óxido de cinc a generar.

No se deben limitar las chapas de acero que se pueden usar en las realizaciones de la invención, sin embargo, si se requiere moldeo a alta compresión para la chapa de acero, se prefiere particularmente una chapa de acero al carbono extremadamente bajo que es excelente en capacidad de embutición profunda y capacidad de expansión. Por ejemplo, se usa apropiadamente una chapa de acero en la que se añade Ti o Nb para eliminar el C soluto, y si fuera necesario, se puede usar una chapa de acero que contiene P, Mn, Si, B u otros elementos para reforzar la misma. Dichas chapas de acero pueden lograr los efectos de la presente invención sin ningún problema. Además, una chapa de acero puede incluir inevitablemente elementos de trampa, tales como Cr, Cu, Ni y Sn.

Las chapas de acero según las realizaciones de la presente invención pueden lograr efectos sinérgicos de una estructura de revestimiento lubricante que incluye componentes con la función de prevención de la adherencia y componentes con la función de lubricación del laminado en estado mixto y una estructura de la capa de galvanización en la que se hace que exista en la superficie una cantidad predeterminada de la fase ζ . Por tanto, cuando se compara con las chapas de acero de la técnica relacionada, se puede ampliar un intervalo que se puede emplear de la fuerza supresora de arrugas, es decir, un intervalo para lograr el moldeo por compresión. Como resultado, se pueden obtener chapas de acero en las que el valor obtenido dividiendo el límite inferior de la fuerza supresora de arrugas (β) con la que ocurren las fracturas entre el límite inferior de la fuerza supresora de arrugas (α) que se requiere para eliminar las arrugas es preferiblemente superior a 1,21, más preferiblemente superior a 1,25, más preferiblemente superior a 1,27, y adicionalmente preferiblemente superior a 1,30.

[Ejemplo 1]

A continuación, la invención se describirá con referencia a los ejemplos. La invención, sin embargo, no se limita a estos ejemplos.

(1) Especímenes de ensayo

Se muestra en la Tabla 1 la composición de chapas de acero de muestra. Se usaron chapas de acero laminadas en frío con 0,7 mm de espesor.

(2) Condiciones de galvanización

Se desengrasó el espécimen de ensayo, se calentó a 800° C en una atmósfera al 4 % de H_2-N_2 y se dejó durante 60 s. Entonces, el espécimen de ensayo se secó al aire hasta 470° C, se sumergió en un baño de galvanización por inmersión en caliente de 460° C durante 3 s y se limpió para controlar la cantidad. Se calentó el espécimen de ensayo obtenido y se dejó en las condiciones mostradas en la Tabla 2, que se describirán después, se enfrió al aire hasta 350° C, se enfrió por niebla y luego se sacó.

(3) Análisis de la capa de galvanización

Se midieron las cantidades de Zn, Fe y Al en la capa de galvanización por plasma inductivamente acoplado (espectrometría de emisión atómica por ICP, por la expresión inglesa *Inductively Coupled Plasma*) después de que la capa de galvanización se disolviera con ácido clorhídrico que contenía inhibidor al cual se añadió 0,6 % de hexametilentetramina fabricada por WAKO Corporation Limited. Se sumaron estas cantidades para obtener la cantidad total. Se calculó el valor de la ecuación anteriormente mencionada con respecto a la relación I de las intensidades de difracción de rayos X de la fase ζ y la fase δ_1 con respecto a la relación de la fase ζ y la fase δ_1 en la capa de galvanización después de que se eliminara la intensidad de fondo por el método ilustrado en la Figura 1 del resultado obtenido por la difracción de rayos X. El espesor de la capa Γ se obtuvo por ataque químico de una sección transversal de la capa de galvanización con, por ejemplo, nital (una disolución de ataque químico que consiste en alcohol y ácido nítrico) y observando el entorno de la interfase con el sustrato de acero por un microscopio óptico. Para cada muestra $N = 3$, se observaron diez campos visuales normales suficientemente separados y se midieron sus espesores para proporcionar un espesor promedio de la fase Γ .

(4) Condiciones para formar el revestimiento

Se usaron las disoluciones de tratamiento que tienen una composición mostrada en la Tabla 2. Se precalentó la chapa de acero galvanizado hasta una temperatura predeterminada y luego se trató en cualquiera de los siguientes modos:

RL: recubrimiento por laminado y luego secado (temperatura de la chapa: 50° C);

Inm: inmersión, aclarado y secado (temperatura de la chapa: 50° C); y

EC: tratamiento electrolítico, aclarado y secado (temperatura de la chapa: 50° C).

(5) Análisis del revestimiento

Después de que se disolviera el revestimiento en una disolución de ácido crómico, se determinó la cantidad de cada elemento por plasma inductivamente acoplado (espectrometría de emisión atómica por ICP). La cantidad de la sal inorgánica de oxoácido mostrada en la Tabla 3 es la suma de las cantidades de P y B, y la cantidad del óxido metálico mostrada en la Tabla 3 es la suma de las cantidades de Mn, Zn, Al, Ce y Ti.

Se sometió a análisis de profundidad la estructura de revestimiento con respecto a una región hasta una profundidad de 10 nm desde la capa superficial en una superficie seleccionada de aproximadamente $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ en una porción plana sin significativos valles y crestas de la capa superficial de galvanización como se ilustra en la Figura 3. Al mismo tiempo, se realizó el análisis elemental para cada evento de pulverización catiónica (de 0,1 min cada uno) por espectroscopía

electrónica AUGER a la velocidad de pulverización catiónica de aproximadamente 10 nm/min. El estado en el que el P, Mn y Zn se incluyen en una mezcla uniforme sin irregularidad intencionada como se ilustra en las Figura 2A y 2B, y el Zn existe aún en la superficie de la capa de recubrimiento, se denomina tipo A en el presente documento. El estado en el que, como se ilustra en el quinto dibujo del Documento de patente 5, el componente que contiene P tiene un pico en el lado de la capa superficial y el componente que contiene Mn tiene un pico en el lado de la capa interna, picos que son explícitamente diferentes en posición, y no existe Zn en la superficie de la capa de recubrimiento, se denomina tipo B en el presente documento.

Con respecto al Zn en la capa más externa de revestimiento, se obtuvieron por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X los espectros ilustrados en las Figura 4 y 5 y luego se examinó si aún existía o no Zn en la capa más externa de revestimiento y si el Zn en la capa más externa es principalmente un compuesto químico de oxoácido que contiene fósforo y cinc (P-Zn) o basado en óxido de cinc (ZnO).

(6) Coeficiente de fricción

Se cortó en trozos de 17 mm de anchura y 300 mm de longitud la muestra con el revestimiento formado encima. Se aplicó Nox-Rust 550HN (marca registrada) (disponible de Parker Industries Inc.) a cada trozo en una cantidad de 1 g/m². Entonces se realizó un ensayo para determinar el coeficiente de fricción entre la chapa de acero y la herramienta de embutición a una velocidad de extracción de 500 mm/min. Se midió la fuerza de extracción mientras se variaba la fuerza de presión desde 200 kgf - 800 kgf (es decir, desde $1,96 \times 10^3$ N - $7,84 \times 10^3$ N). Se obtiene una inclinación con la fuerza de presión representada en el eje horizontal y se multiplicó el valor obtenido por 1/2 para proporcionar el coeficiente de fricción.

(7) Límite generador de arrugas y límite generador de fracturas

Se perforó la muestra con el revestimiento formado encima hasta un diámetro de 90 mm y luego se sometió a un ensayo de formación de forma cilíndrica con un diámetro de punzón de 50 mm (4R) y un diámetro del molde de 54 mm (4R). Se obtuvieron el límite inferior de la fuerza (α) con la que se eliminan las arrugas y el límite inferior de la fuerza (β) con la que ocurren las fracturas mientras se variaba la fuerza supresora de arrugas (fuerza de sujeción del blanco) desde 3 toneladas hasta 7 toneladas (es decir, desde $2,94 \times 10^4$ N hasta $6,93 \times 10^4$ N).

(8) Capacidad de tratamiento por conversión química

Se desengrasó la muestra con el revestimiento formado encima y se controló la superficie como se recomendó usando una disolución de tratamiento por conversión química comercialmente disponible (SD5000 disponible de Nippon Paint Co., Ltd.). Posteriormente, la muestra se sometió a un tratamiento por conversión química. La muestra se observó por EEM, se determinó que era "buena" si tenía un revestimiento uniforme y se determinó que era "regular" si tenía una porción no recubierta en una sección de un porcentaje de área de no más de 10 %.

(9) Material comparativo

Se prepararon materiales comparativos que no tenían recubrimiento encima (32 y 33 en la Tabla 3) y un material comparativo que tenía, en lugar del recubrimiento, 3 g/m² de electrochapado de Fe-Zn (Fe: 80 %) (34 en la Tabla 3).

Tabla 1

Acero	C	Si	Mn	P	S
I	0,001	0,011	0,11	0,005	0,004
II	0,002	0,005	0,64	0,025	0,007

Tabla 2

Disolución de tratamiento	Óxido inorgánico	Óxido metálico
□	Ácido fosfórico	Nitrato de manganeso
□	Ácido fosfórico	Permanganato
□	Ácido fosfórico	Sulfato de manganeso
□	Ácido bórico	Sulfato de cerio (IV)
□	Ácido nítrico	Nitrato de manganeso
□	Ácido fosfórico	Nitrato de níquel

Los resultados de la evaluación del rendimiento se muestran en la Tabla 3. En la Tabla 3, los artículos 1 a 24 se refieren a chapas de acero galvanizado según una realización de la invención y los artículos 25 a 34 se refieren a chapas de acero galvanizado según los ejemplos comparativos. La Figura 7 muestra ejemplos de la presente invención y ejemplos comparativos en la Tabla 3, representando el eje horizontal la relación I de las intensidades de difracción de rayos X de la fase ζ y la fase δ_1 con respecto a la relación de la fase ζ y la fase δ_1 en la capa de galvanización, y representando el eje vertical el valor obtenido dividiendo el límite inferior de la fuerza supresora de arrugas (β) con la que ocurren las fracturas entre el límite inferior de la fuerza supresora de arrugas (α) que se requiere para eliminar las arrugas.

Tabla 3

Artículo	Acero	Disolución de tratamiento	Configuración del tratamiento superficial										Método de fabricación			Resultado de la evaluación del rendimiento				
			Capa de galvanizado					Capa de recubrimiento			Estructura del revestimiento	Zn de la capa superficial	Condición de galvanización			Coeficiente de fricción	α (ton)	β (ton)	β/α	Capacidad de tratamiento por conversión química
			Cantidad aplicada (g/m^2)	Fe (%)	Al (g/m^2)	Valor de la ecuación (1)	Fase Γ (μm)	Inorgánico	Orgánico	Oxido metálico			Concentración total de Al en el baño (%)	Temperatura de aleación ($^{\circ}C$)	Tratamiento					
1	I	Ø	20	10,2	0,13	0,215	0,75	P	15	Mn, Zn, Al	A	ZnO	0,13	500	RL	0,150	4,8	6,1	1,27	Buena
2	I	Ø	30	10,1	0,14	0,237	0,70	P	20	Mn, Zn, Al	A	P-Zn	0,13	510	RL	0,155	4,7	6,2	1,32	Buena
3	I	Ø	45	10,8	0,16	0,327	0,70	P	25	Mn, Zn, Al	A	P-Zn	0,13	520	RL	0,150	4,7	6,2	1,32	Buena
4	I	Ø	60	9,7	0,18	0,288	0,70	P	50	Mn, Zn, Al	A	P-Zn	0,13	530	RL	0,140	4,7	6,2	1,32	Buena
5	II	Ø	70	11,7	0,19	0,070	1,20	P	15	Mn, Zn, Al	A	P-Zn	0,13	550	RL	0,140	4,8	6,2	1,29	Buena
6	II	Ø	70	9,4	0,20	0,230	0,65	P	75	Mn, Zn, Al	A	P-Zn	0,13	560	RL	0,145	4,7	6,1	1,30	Buena
7	I	Ø	25	9,2	0,17	0,323	0,60	P	15	Mn, Zn, Al	A	ZnO	0,14	520	RL	0,150	4,7	6,2	1,32	Buena
8	I	Ø	30	9,5	0,17	0,236	0,65	P	25	Mn, Zn, Al	A	P-Zn	0,14	520	RL	0,140	4,7	6,2	1,32	Buena
9	I	Ø	45	9,7	0,17	0,331	0,65	P	40	Mn, Zn, Al	A	P-Zn	0,14	520	RL	0,140	4,7	6,2	1,32	Buena
10	I	Ø	50	9,3	0,17	0,342	0,65	P	40	Mn, Zn, Al	A	P-Zn	0,14	520	RL	0,145	4,7	6,2	1,32	Buena

Tabla 3 (Continuación)

Artículo	Acero	Disolución de tratamiento	Configuración del tratamiento superficial										Método de fabricación			Resultado de la evaluación del rendimiento					
			Capa de galvanizado			Capa de recubrimiento			Estructura del revestimiento	Zn de la capa superficial	Condición de galvanización		Condicción de recubrimiento	Coeficiente de fricción	α (ton)	β (ton)	Capacidad de tratamiento por conversión química				
			Cantidad aplicada (g/m²)	Fe (%)	Al (g/m²)	Valor de la ecuación (1)	Fase Γ (μm)	Inorgánico			Oxido metálico										
								Tipo			Cantidad aplicada (mg/m²)	Tipo						Cantidad aplicada (mg/m²)			
11	I	☐	50	10,0	0,17	0,187	0,80	P	50	Mn, Zn, Al	30	A	P-Zn	0,14	530	RL	0,150	4,7	6,2	1,32	Buena
12	II	☐	60	9,7	0,17	0,189	0,75	P	50	Mn, Zn, Al	50	A	P-Zn	0,13	550	RL	0,145	4,7	6,2	1,32	Buena
13	II	☐	70	9,2	0,17	0,275	0,72	P	150	Mn, Zn, Al	100	A	P-Zn	0,13	540	RL	0,135	4,7	6,0	1,28	Buena
14	I	☐	70	8,8	0,22	0,158	0,45	P, B	20	Mn, Zn, Al, Ce	20	A	P-Zn	0,13	540	RL	0,145	4,6	6,1	1,33	Buena
15	I	☐	30	10,9	0,19	0,302	0,90	P, B	35	Mn, Zn, Al, Ce	20	A	P-Zn	0,15	530	RL	0,150	4,7	6,2	1,32	Buena
16	I	☐	45	9,5	0,17	0,315	0,60	P, B	35	Mn, Zn, Al, Ce	20	A	P-Zn	0,14	530	RL	0,145	4,7	6,2	1,32	Buena
17	I	☐	50	10,1	0,18	0,332	0,65	P, B	50	Mn, Zn, Al, Ce	25	A	P-Zn	0,14	530	RL	0,145	4,7	6,2	1,32	Buena
18	I	☐	50	9,7	0,17	0,314	0,70	P, B	50	Mn, Zn, Al, Ce	30	A	P-Zn	0,13	520	RL	0,140	4,7	6,2	1,32	Buena
19	II	☐	60	9,3	0,17	0,304	0,65	P, B	70	Mn, Zn, Al, Ce	50	A	P-Zn	0,13	540	RL	0,150	4,7	6,2	1,32	Buena
20	II	☐	70	8,5	0,17	0,206	0,45	P, B	200	Mn, Zn, Al, Ce	150	A	P-Zn	0,13	540	RL	0,130	4,7	6,2	1,32	Buena
21	I	☐	30	9,5	0,18	0,341	0,55	P	15	Mn, Zn, Al, Ni	10	A	ZnO	0,13	500	RL	0,150	4,7	6,2	1,32	Buena

Tabla 3 (Continuación)

Artículo	Acero	Disolución de tratamiento	Configuración del tratamiento superficial						Método de fabricación			Resultado de la evaluación del rendimiento									
			Capa de galvanizado			Capa de recubrimiento			Estructura del revestimiento	Zn de la capa superficial	Condicción de galvanización		Condicción de recubrimiento	Coeficiente de fricción	α (ton)	β (ton)	β/α	Capacidad de tratamiento por conversión química			
			Cantidad aplicada (g/m ²)	Fe (%)	Al (g/m ²)	Valor de la ecuación (1)	Fase γ (μm)	Inorgánico			Cantidad aplicada (mg/m ²)	Tipo							Oxido metálico	Concentración total de Al en el baño (%)	Temperatura de aleación (°C)
22	I	Ø	50	9,5	0,17	0,298	0,60	P	20	Mn, Zn, Al, Ni	20	A	P-Zn	0,13	520	RL	0,145	4,7	6,2	1,32	Buena
23	II	Ø	50	9,6	0,16	0,313	0,65	P	30	Mn, Zn, Al, Ni	20	A	P-Zn	0,13	550	RL	0,145	4,7	6,2	1,32	Buena
24	II	Ø	50	9,5	0,17	0,307	0,65	P	40	Mn, Zn, Al, Ni	25	A	P-Zn	0,13	540	RL	0,140	4,7	6,2	1,32	Buena
25	I	Ø	50	8,5	0,17	0,464	0,55	P	20	Mn	10	B	No existe	0,13	480	Imm	0,200	4,9	5,6	1,14	Buena
26	I	Ø	50	9,1	0,17	0,335	0,65	P	15	Mn	7	B	No existe	0,13	480	Imm	0,190	4,9	5,8	1,18	Buena
27	I	Ø	50	10,0	0,17	0,187	0,70	P	17	Mn	10	B	No existe	0,13	520	EC	0,155	4,9	5,8	1,18	Buena
28	I	Ø	50	11,0	0,17	0,102	1,10	P	450	Mn, Zn, Al	250	A	P-Zn	0,14	530	RL	0,135	4,8	6,1	1,27	Regular
29	I	Ø	50	8,8	0,17	0,350	0,65	P	25	Mn	15	B	No existe	0,14	480	Imm	0,165	5,0	5,8	1,16	Buena
30	I	Ø	50	8,1	0,17	0,414	0,60	P	25	Mn, Zn, Al, Ni	15	A	P-Zn	0,15	500	RL	0,195	4,6	5,5	1,20	Buena
31	II	Ø	50	8,2	0,17	0,385	0,60	P	40	Mn, Zn, Al, Ni	20	A	P-Zn	0,13	500	RL	0,180	4,6	5,5	1,20	Buena
32	I	no se aplica	50	10,5	0,17	0,120	1,00	no se aplica						500		0,155	4,5	5,4	1,20	Buena	
33	I	no se aplica	50	10,2	0,17	0,370	0,70	no se aplica						480		0,200	4,2	5,0	1,19	Buena	
34	I	no se aplica	50	10,0	0,17	0,350	0,70	no se aplica						480		0,140	5,0	6,4	1,28	Buena	

Las chapas de acero galvanizado según la invención tienen un bajo coeficiente de fricción, excelente capacidad de deslizamiento y capacidad satisfactoria de tratamiento por conversión química. En comparación con la técnica relacionada, las chapas de acero galvanizado según la invención tienen amplio intervalo para lograr el moldeo por compresión, definido entre el límite generador de arrugas y el límite generador de fracturas.

Por el contrario, las estructuras de recubrimiento de los revestimientos lubricantes de los Ejemplos comparativos 25, 26, 27 y 29 son de tipo B. Por consiguiente, el límite generador de arrugas es alto y así el intervalo para lograr el moldeo por compresión es más estrecho que el de la chapa de acero según una realización de la invención. Mientras tanto, los Ejemplos comparativos 28, 30 y 31 que tienen una estructura de recubrimiento de tipo A, las capas de galvanización de estos Ejemplos comparativos 28, 30 y 31 tienen pequeña capacidad de tratamiento por conversión química debido a una gran cantidad del recubrimiento, o no cumplen la ecuación con respecto a la relación I de las intensidades de difracción de rayos X de la fase ζ y la fase δ_1 en la capa de galvanización según la invención. Por consiguiente, el límite generador de fracturas es bajo y así el intervalo para lograr el moldeo por compresión es más estrecho que el de la chapa de acero según una realización de la invención.

[Ejemplo 2]

A continuación, se describirá el Ejemplo 2 que se diferencia del Ejemplo 1 en el proceso de galvanización.

(1) Espécimen de ensayo

Se muestra en la Tabla 1 la composición de las chapas de acero de muestra. Se usaron chapas de acero laminadas en frío con 0,7 mm de espesor.

(2) Condiciones de galvanización

Se desengrasó el espécimen de ensayo, se lavó en ácido y luego se pre-chapó con Ni por electrochapado en un baño de Watt. Entonces, se calentó el espécimen de ensayo a 470° C en una atmósfera de 4 % de H_2-N_2 , se sumergió en un baño de galvanización por inmersión en caliente de 460° C durante 3 s y luego se limpió para controlar la cantidad. Entonces, se calentó el espécimen de ensayo y se aleó en las condiciones mostradas en la Tabla 4, se enfrió con aire hasta 450° C, posteriormente se enfrió por niebla y se sacó.

(3) Análisis de la capa de galvanización

Se midieron las cantidades de Zn, Fe, Al y Ni en la capa de galvanización por plasma inductivamente acoplado (espectrometría de emisión atómica por ICP) después de que la capa de galvanización se disolviera con ácido clorhídrico que contiene inhibidor al cual se añadió 0,6 % de hexametilentetramina fabricada por WAKO Corporation Limited. Se sumaron las cantidades de Zn, Fe, Al y Ni para obtener la cantidad total. Otras condiciones fueron las mismas que en el Ejemplo 1.

(4) Condiciones para formar el revestimiento y análisis del revestimiento

Las condiciones para formar el revestimiento y el proceso del análisis del revestimiento fueron los mismos que en el Ejemplo 1.

(5) Ensayo de evaluación del rendimiento

Se evaluaron similarmente como en el Ejemplo 1 el coeficiente de fricción, los límites generadores de arrugas y de fracturas y la capacidad de tratamiento por conversión química.

Los resultados de la evaluación del rendimiento se muestran en la Tabla 4. En la Tabla 4, 35 a 50 se refieren a chapas de acero galvanizado según una realización de la invención y 51 a 57 se refieren a chapas de acero galvanizado según los ejemplos comparativos. La Figura 8 muestra ejemplos de la presente invención y ejemplos comparativos en la Tabla 4, representando el eje horizontal la relación I de las intensidades de difracción de rayos X de la fase ζ y la fase δ_1 con respecto a la relación de la fase ζ y la fase δ_1 en la capa de galvanización, y representando el eje vertical el valor obtenido dividiendo el límite inferior de la fuerza supresora de arrugas (β) con la que ocurren las fracturas entre el límite inferior de la fuerza supresora de arrugas (α) que se requiere para eliminar las arrugas.

Tabla 4

Artículo	Acero	Disolución de tratamiento	Configuración del tratamiento superficial										Método de fabricación				Resultado de la evaluación del rendimiento						
			Capa de galvanizado					Capa de recubrimiento			Estructura del revestimiento	Zn de la capa superficial	Condición de galvanización			Condición de recubrimiento	Coeficiente de fricción	α (ton)	β (ton)	β/α	Capacidad de tratamiento por conversión química		
			Cantidad aplicada (g/m²)	Fe (%)	Al (g/m²)	Ni (g/m²)	Valor de la ecuación (1)	Fase Γ (μm)	Óxido inorgánico				Óxido metálico										
									Tipo	Cantidad aplicada (mg/m²)			Tipo	Cantidad aplicada (mg/m²)									
35	I	☐	20	9,0	0,19	0,21	0,250	0,60	P	15	Mn, Zn, Al, Ni	10	A	ZnO	0,30	0,18	510	RL	0,135	4,8	6,2	1,29	Buena
36	I	☐	30	9,3	0,20	0,22	0,210	0,65	P	20	Mn, Zn, Al, Ni	15	A	P-Zn	0,30	0,18	520	RL	0,129	4,8	6,3	1,31	Buena
37	I	☐	45	9,3	0,23	0,22	0,195	0,60	P	30	Mn, Zn, Al, Ni	20	A	P-Zn	0,30	0,18	540	RL	0,135	4,8	6,4	1,33	Buena
38	II	☐	60	9,6	0,26	0,23	0,174	0,65	P	50	Mn, Zn, Al, Ni	20	A	P-Zn	0,30	0,18	540	RL	0,120	4,8	6,4	1,33	Buena
39	I	☐	70	9,1	0,28	0,21	0,310	0,65	P	50	Mn, Zn, Al, Ni	30	A	P-Zn	0,30	0,18	540	RL	0,150	4,7	6,2	1,32	Buena
40	I	☐	50	10,2	0,25	0,22	0,117	0,80	P	30	Mn, Zn, Al, Ni	25	A	P-Zn	0,30	0,19	550	RL	0,130	4,8	6,4	1,33	Buena
41	I	☐	50	10,5	0,25	0,21	0,065	1,00	P	35	Mn, Zn, Al, Ni	30	A	P-Zn	0,30	0,19	560	RL	0,120	4,9	6,2	1,27	Buena
42	II	☐	50	10,7	0,20	0,40	0,060	1,10	P	40	Mn, Zn, Al, Ni	30	A	P-Zn	0,50	0,19	540	RL	0,135	4,8	6,1	1,27	Buena
43	I	☐	20	9,0	0,31	0,08	0,210	0,65	P, B	15	Mn, Zn, Al, Ce	10	A	ZnO	0,15	0,18	500	RL	0,132	4,8	6,2	1,29	Buena
44	I	☐	30	9,3	0,32	0,09	0,160	0,70	P, B	25	Mn, Zn, Al, Ce	15	A	P-Zn	0,15	0,18	510	RL	0,127	4,8	6,3	1,31	Buena

Tabla 4 (Continuación)

Artículo	Acero	Disolución de tratamiento	Capa de galvanizado					Configuración del tratamiento superficial				Método de fabricación				Resultado de la evaluación del rendimiento				Capacidad de tratamiento por conversión química			
			Cantidad aplicada (g/m ²)	Fe (%)	Al (g/m ²)	Ni (g/m ²)	Valor de la ecuación (1)	Fase (μm)	Oxido inorgánico		Oxido metálico		Estructura del revestimiento	Zn de la capa superficial	Condición de galvanización		Condición de recubrimiento	Coeficiente de fricción	α (ton)		β (ton)	β/α	
									Tipo	Cantidad aplicada (mg/m ²)	Tipo	Cantidad aplicada (mg/m ²)			Pre-chapado con Ni (g/m ²)	Concentración total de Al en el baño (%)							Temperatura de aleación (°C)
45	I	☐	45	9,2	0,35	0,10	0,205	0,60	P, B	40	Mn, Zn, Al, Ce	20	A	P-Zn	0,15	0,18	530	RL	0,120	4,8	6,4	1,33	Buena
46	II	☐	60	9,0	0,38	0,10	0,201	0,60	P, B	50	Mn, Zn, Al, Ce	20	A	P-Zn	0,15	0,18	530	RL	0,115	4,8	6,4	1,33	Buena
47	I	☐	30	10,5	0,20	0,22	0,110	0,90	P	25	Mn, Zn, Al, Ni	25	A	P-Zn	0,30	0,18	530	RL	0,125	4,8	6,3	1,31	Buena
48	I	☐	45	9,7	0,23	0,21	0,166	0,65	P	30	Mn, Zn, Al, Ni	30	A	P-Zn	0,30	0,18	540	RL	0,120	4,8	6,4	1,33	Buena
49	I	☐	60	10,2	0,26	0,21	0,150	0,70	P	35	Mn, Zn, Al, Ni	35	A	P-Zn	0,30	0,18	540	RL	0,140	4,8	6,4	1,33	Buena
50	II	☐	70	9,3	0,40	0,08	0,130	0,70	P	50	Mn, Zn, Al, Ni	40	A	P-Zn	0,15	0,18	540	RL	0,140	4,8	6,2	1,29	Buena
51	I	☐	50	9,0	0,24	0,20	0,340	0,65	P	15	Mn	5	B	No existe	0,30	0,18	480	Imm	0,160	5,0	5,9	1,18	Buena
52	I	☐	50	10,0	0,24	0,21	0,170	0,75	P	25	Mn	10	B	No existe	0,30	0,18	500	Imm	0,140	5,0	6,0	1,20	Buena
53	I	☐	50	10,8	0,36	0,09	0,110	1,00	P, B	25	Mn	15	B	No existe	0,15	0,18	550	EC	0,120	5,0	6,0	1,20	Buena
54	I	☐	50	10,1	0,24	0,21	0,250	0,70	P	20	Mn	10	B	なし	0,30	0,19	500	EC	0,150	5,0	6,0	1,20	Buena
55	I	☐	50	11,6	0,39	0,10	0,040	1,30	P	20	Mn, Zn, Al, Ni	15	A	P-Zn	0,15	0,20	550	RL	0,110	5,0	5,8	1,16	Buena
56	I	☐	50	11,7	0,39	0,11	0,030	1,20	P	30	Mn, Zn, Al, Ni	15	A	P-Zn	0,15	0,20	550	RL	0,110	5,0	5,8	1,16	Buena

Tabla 4 (Continuación)

Artículo	Acero	Disolución de tratamiento	Configuración del tratamiento superficial										Método de fabricación			Resultado de la evaluación del rendimiento							
			Capa de galvanizado					Capa de recubrimiento			Estructura del revestimiento	Zn de la capa superficial	Condición de galvanización		Condición de recubrimiento	Coeficiente de fricción	α (ton)	β (ton)	β/α	Capacidad de tratamiento por conversión química			
			Cantidad aplicada (g/m^2)	Fe (%)	Al (g/m^2)	Ni (g/m^2)	Valor de la ecuación (1)	Fase Γ (μm)	Óxido inorgánico				Óxido metálico										
									Tipo	Cantidad aplicada (mg/m^2)			Tipo	Cantidad aplicada (mg/m^2)									
57	I	□	50	11,8	0,27	0,22	0,030	1,30	P	40	Mn, Zn, Al, Ni	30	A	P-Zn	0,30	0,20	550	RL	0,100	5,0	5,8	1,16	Buena

Las chapas de acero galvanizado según la invención tienen un bajo coeficiente de fricción, excelente capacidad de deslizamiento y capacidad de tratamiento satisfactoria por conversión química. En comparación con los ejemplos comparativos (es decir, la técnica relacionada), las chapas de acero galvanizado según la invención tienen un amplio intervalo para lograr el moldeo por compresión, definido entre el límite generador de arrugas y el límite generador de fracturas. En comparación con la chapa de acero galvanizado según una realización de la invención mostrada en la Tabla 3 (Ejemplo 1), la chapa de acero galvanizado del Ejemplo 2 tiene un amplio intervalo para lograr el moldeo por compresión.

[Aplicabilidad industrial]

En la presente invención, tanto el componente que tiene la función de prevención de la adherencia como el componente que tiene la función de lubricación del laminado se mezclan en el revestimiento lubricante entero aún en su capa más externa, y además, el Zn en el revestimiento lubricante se proporciona aún en la capa más externa. Se hace que exista una cantidad predeterminada de la fase ζ sobre la superficie de la capa de galvanización. Un efecto sinérgico generado por el revestimiento lubricante y la capa de galvanización puede ampliar el intervalo para el que se puede moldear por compresión la chapa de acero galvanizado. Como resultado, se puede obtener un mayor rendimiento en el moldeo por compresión de las chapas de acero para cuerpos de automóviles y las chapas de acero se pueden producir más eficientemente que en la técnica relacionada. Además, la posibilidad de que el diseño del troquel y el punzón se pueda expandir para producir artículos moldeados por compresión diseñados de forma variada, proporcionándose así automóviles de elevado valor comercial. Por consiguiente, la presente invención tiene amplia aplicabilidad industrial.

[Breve descripción de los símbolos de referencia]

K1: línea que representa la intensidad de fondo que tiene el pico 19 correspondiente a la fase δ_1

K2: línea que representa la intensidad de fondo que tiene el pico 20 correspondiente a la fase ζ

L: línea que representa la intensidad de δ_1 ($d = 0,127 \text{ nm}$) después de eliminar la intensidad de fondo en la fase δ_1

M: línea que representa la intensidad de ζ ($d = 0,126 \text{ nm}$) después de eliminar la intensidad de fondo en la fase ζ

1: chapa de acero galvanizado

2: chapa de acero

3: capa de galvanización

4: capa de recubrimiento amorfa (revestimiento lubricante)

REIVINDICACIONES

1. Una chapa de acero galvanizado que comprende:

- 5 una chapa de acero; y
una capa de galvanización en una cantidad de no menos de 20 g/m^2 y no más de 100 g/m^2 , proporcionándose la capa de galvanización sobre una superficie de la chapa de acero y que contiene Zn como componente principal, en donde
10 la capa de galvanización incluye una capa de recubrimiento amorfa que tiene una sal inorgánica de oxoácido y óxido metálico sobre una capa superficial de la capa de galvanización;
la capa de galvanización incluye una fase ζ y una fase δ_1 ;
la capa de galvanización incluye, en masa, 8 a 13 % de Fe;
el Zn en el óxido metálico existe hasta una capa superficial más externa de la capa amorfa; y
15 una relación I de las intensidades de difracción de rayos X, que se obtiene dividiendo una intensidad de la difracción de rayos X de la fase ζ a $d = 0,126 \text{ nm}$, después de eliminar la intensidad de fondo, entre una intensidad de la difracción de rayos X de la fase δ_1 a $d = 0,127 \text{ nm}$, después de eliminar la intensidad de fondo, es 0,06 a 0,35.

2. La chapa de acero galvanizado según la reivindicación 1, en donde la capa de galvanización incluye una fase Γ que tiene un espesor promedio de $1,5 \mu\text{m}$ o menos.

3. La chapa de acero galvanizado según la reivindicación 1, en donde la capa de galvanización incluye Al en una cantidad de no menos de $0,10 \text{ g/m}^2$ y no más de $0,25 \text{ g/m}^2$.

4. La chapa de acero galvanizado según la reivindicación 1, en donde la capa de galvanización incluye Ni en una cantidad de más de 0 g/m^2 y no más de $0,40 \text{ g/m}^2$.

5. La chapa de acero galvanizado según la reivindicación 4, en donde la capa de galvanización incluye Al en una cantidad de no menos de $0,15 \text{ g/m}^2$ y no más de $0,45 \text{ g/m}^2$.

6. La chapa de acero galvanizado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la sal inorgánica de oxácido incluye al menos una de P y B.

7. La chapa de acero galvanizado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el óxido metálico incluye al menos uno de los óxidos metálicos de Mn y Al.

8. La chapa de acero galvanizado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde:

- una cantidad total de P y B en la sal inorgánica de oxácido es no menos de 1 mg/m^2 y no más de 250 mg/m^2 ; y
una cantidad total de Mn, Mo, Co, Ni, Ca, V, W, Ti y Ce en el óxido metálico que incluye Zn es no menos de 1 mg/m^2 y no más de 250 mg/m^2 .

9. La chapa de acero galvanizado sumergida en caliente y galvano-recocido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el Zn que existe en la capa más externa de la capa de recubrimiento amorfa se proporciona de manera que un compuesto químico de un oxoácido que contiene fósforo y un cinc llegue a ser el componente principal.

FIG. 1

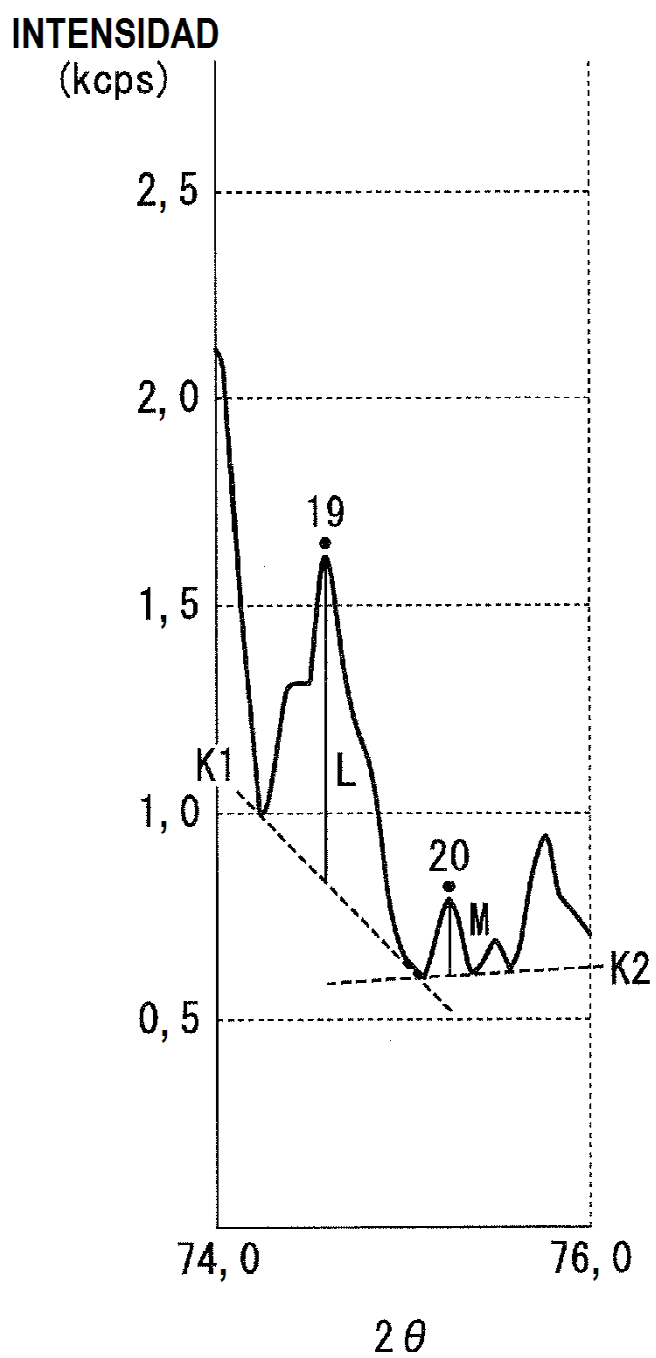


FIG. 2A

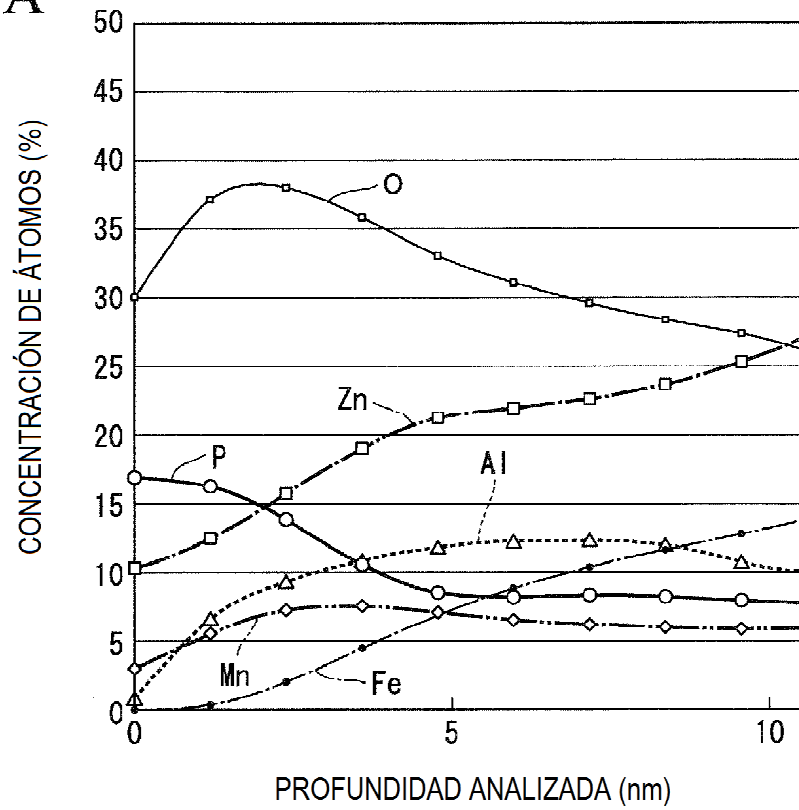


FIG. 2B

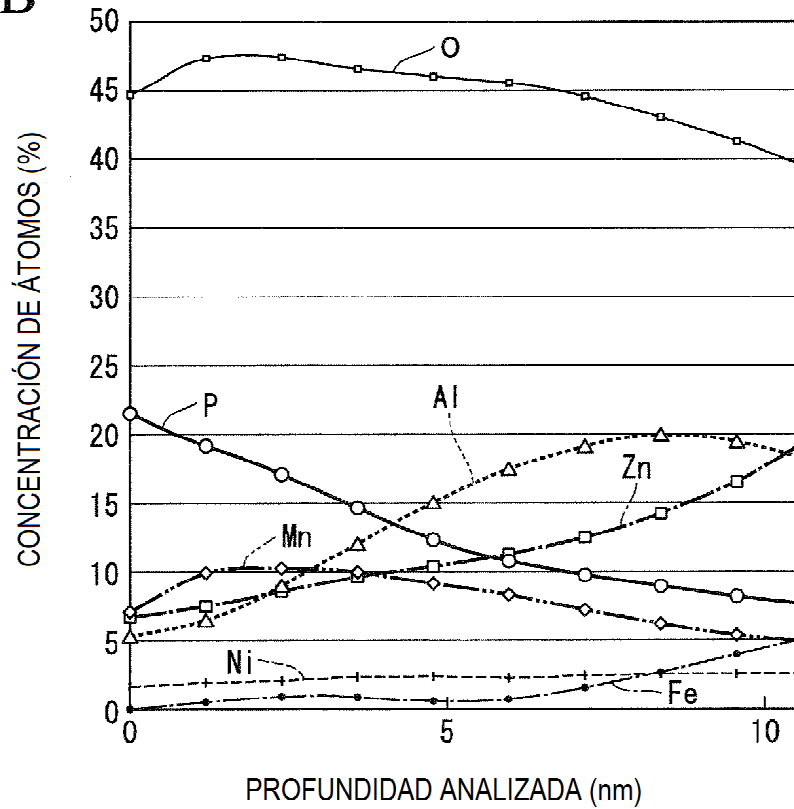


FIG. 3

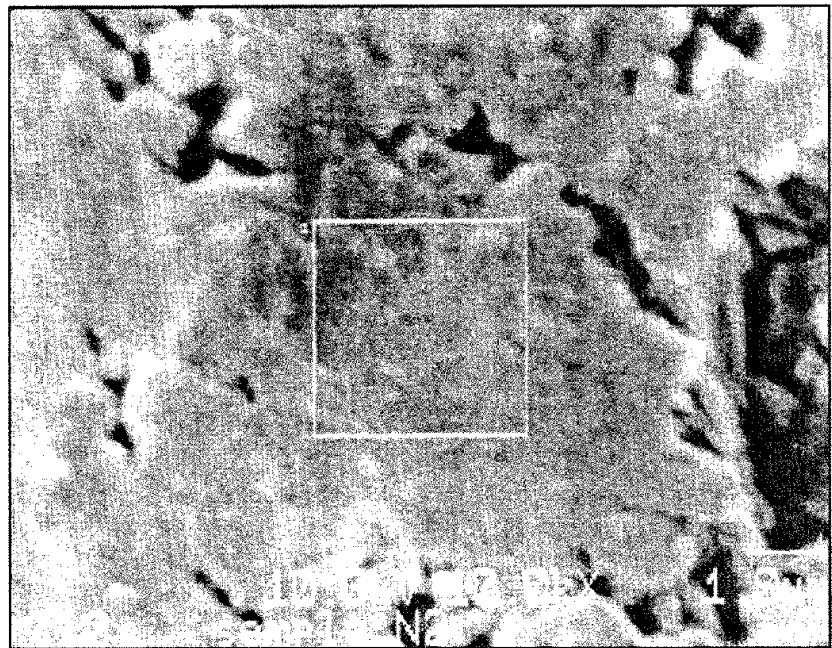


FIG. 4

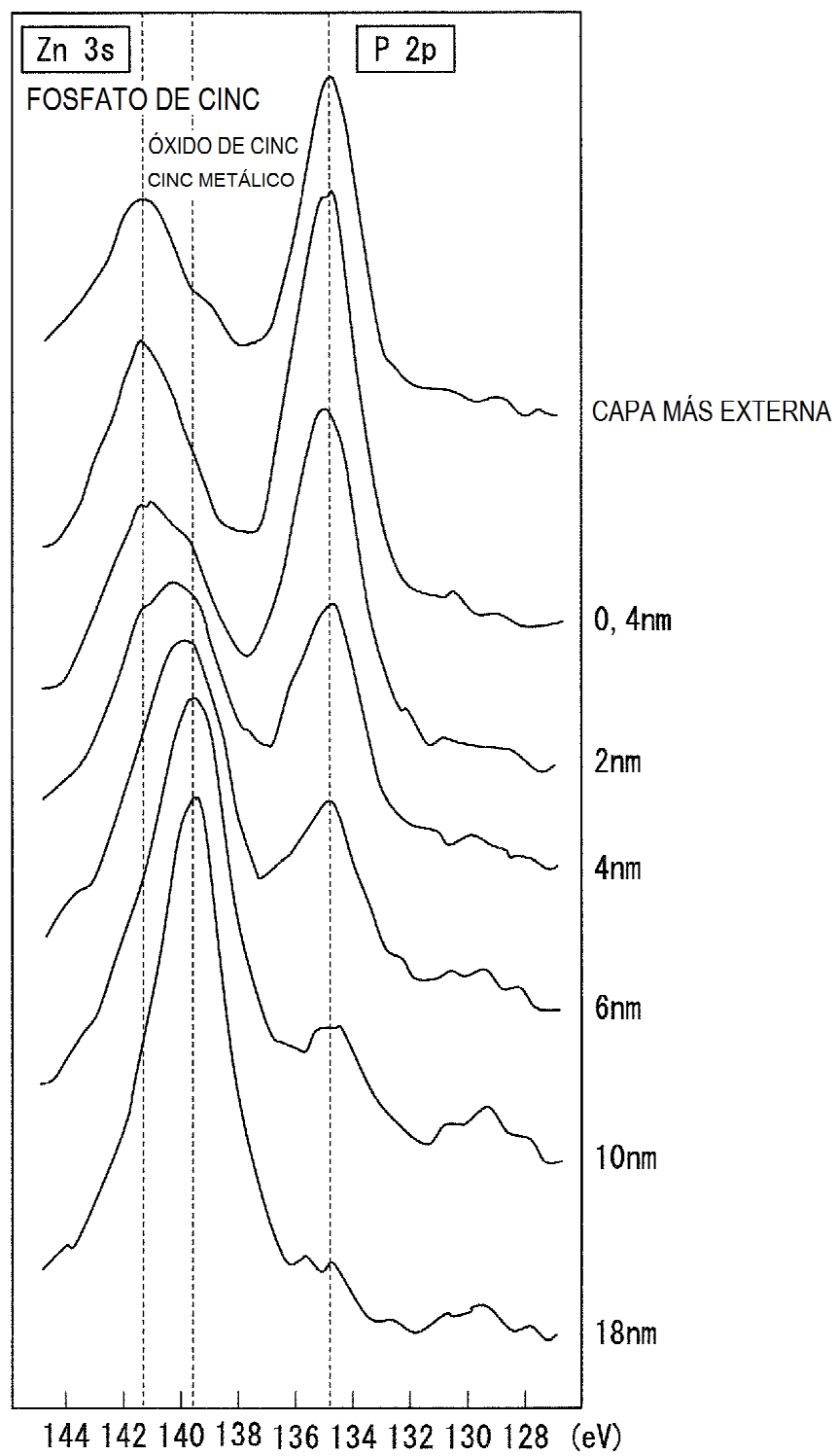


FIG. 5

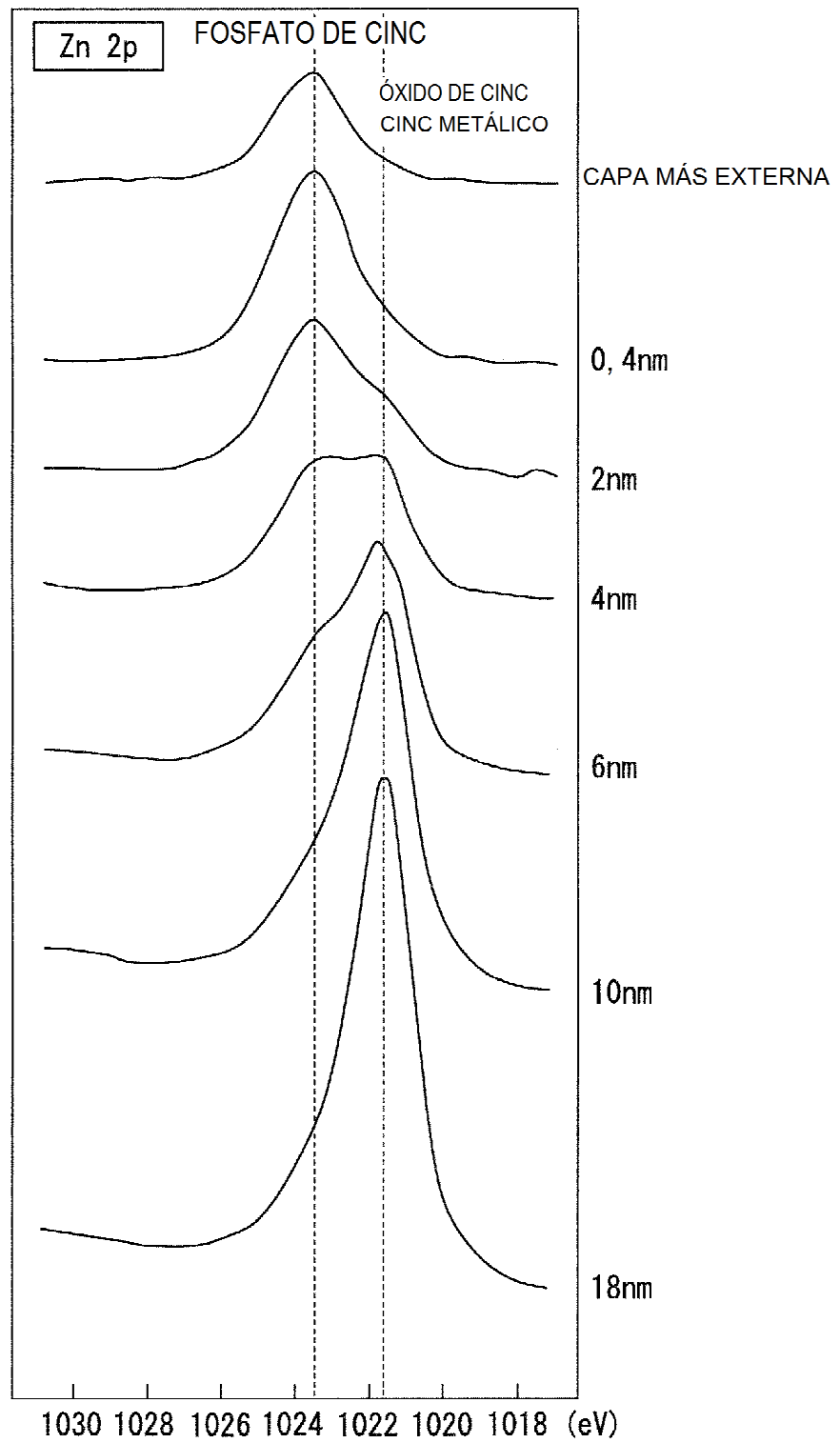


FIG. 6

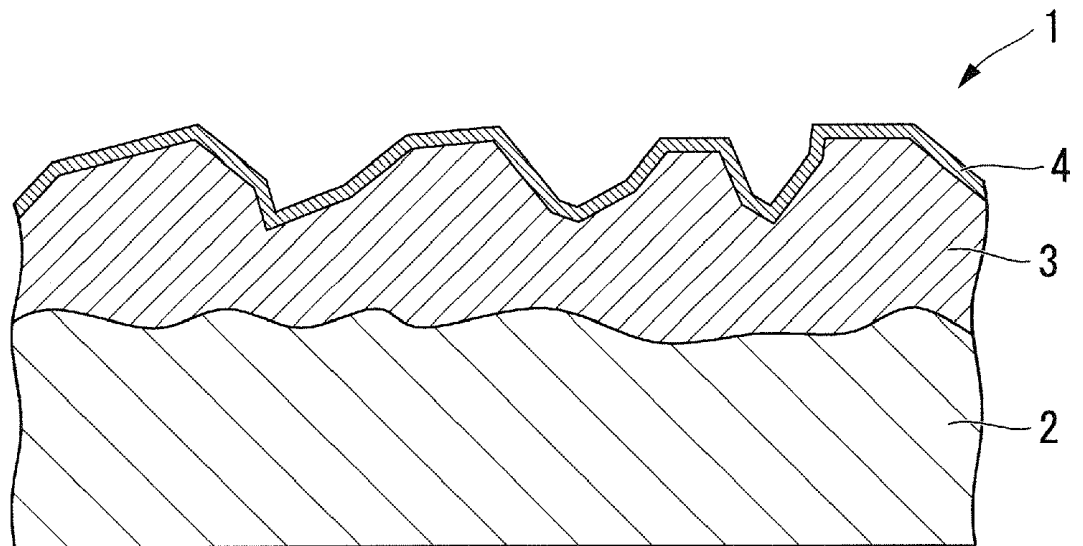


FIG. 7

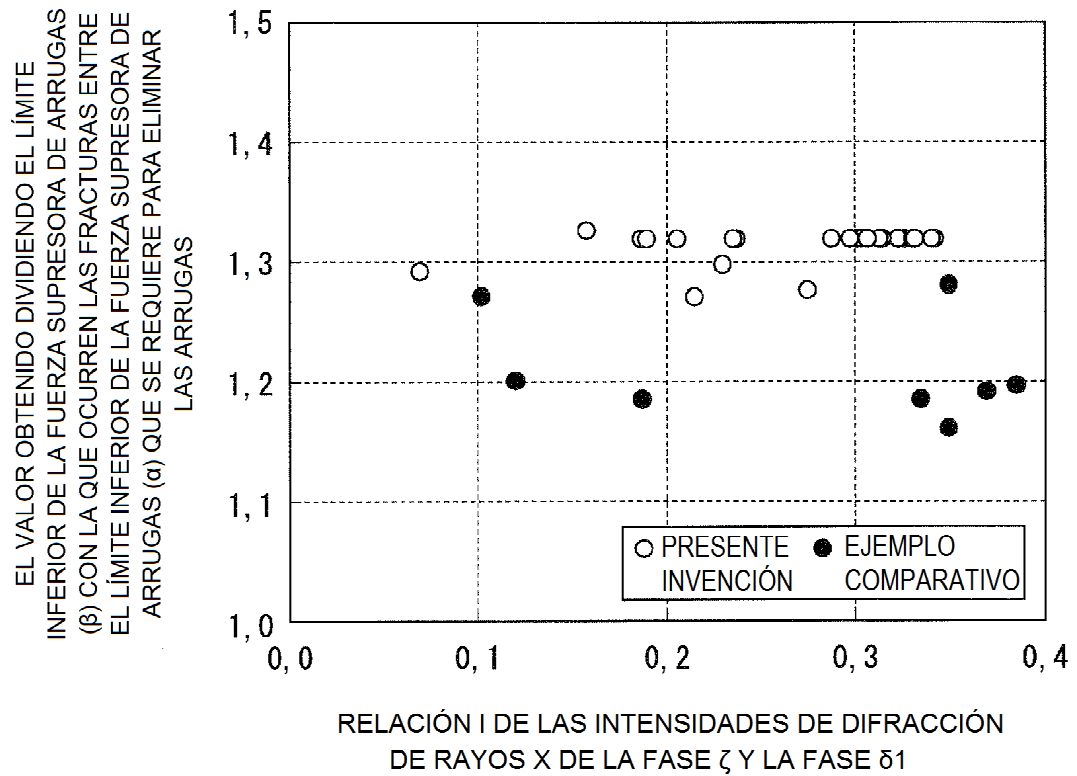


FIG. 8

