

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 707 368**

51 Int. Cl.:

C23C 2/12	(2006.01)
C23C 2/26	(2006.01)
C23C 2/40	(2006.01)
C23C 28/02	(2006.01)
C23C 14/02	(2006.01)
C23C 14/16	(2006.01)
C23C 14/58	(2006.01)
B32B 15/01	(2006.01)
C21D 9/46	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.01.2016 PCT/IB2016/000037**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **25.08.2016 WO16132194**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.01.2016 E 16709812 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.10.2018 EP 3259380**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de una pieza fosfatable a partir de una lámina revestida con un revestimiento a base de aluminio y un revestimiento de cinc**

30 Prioridad:
19.02.2015 WO PCT/IB2015/000194

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.04.2019

73 Titular/es:
**ARCELORMITTAL (100.0%)
24-26 Boulevard d'Avranches
1160 Luxembourg, LU**

72 Inventor/es:
**ALLELY, CHRISTIAN;
JACQUERON, ERIC y
CHALEIX, DANIEL**

74 Agente/Representante:
SALVÀ FERRER, Joan

ES 2 707 368 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

Procedimiento de fabricación de una pieza fosfatable a partir de una lámina revestida con un revestimiento a base de aluminio y un revestimiento de cinc

5

[0001] La invención se refiere a un procedimiento para preparar piezas de acero endurecidas por prensado fabricadas a partir de láminas revestidas con un revestimiento a base de aluminio y un revestimiento de cinc. La pieza tiene buenas características con respecto a la fosfatación y, por consiguiente, muestra buena adherencia de la pintura. Está especialmente destinada a la fabricación de piezas de vehículos motorizados.

10

[0002] Las piezas endurecidas por prensado se pueden revestir con una aleación a base de aluminio que tiene buenas propiedades anticorrosión y buenas propiedades térmicas. Generalmente, el procedimiento para preparar estas piezas comprende adquirir una lámina de acero, cortar la lámina para obtener una pieza en bruto, calentar la pieza en bruto, estampar en caliente seguido de enfriamiento para obtener un endurecimiento por transformación martensítica o martensítica-bainítica, para que la estructura del acero esté constituida por al menos un 75% de ferrita equiaxial, una cantidad de martensita superior o igual al 5% e inferior o igual al 20%, una cantidad de bainita inferior o igual al 10%. Las piezas endurecidas obtenidas de esta manera tienen muy buenas características mecánicas.

15

[0003] Normalmente, se añade una película de pintura sobre las piezas endurecidas por prensado, en particular una capa de cataforesis. Preferiblemente, una fosfatación se realiza a menudo de antemano. Por lo tanto, se forman cristales de fosfato sobre la superficie de la pieza endurecida a revestir, aumentando la adherencia de la pintura y, en particular, de la capa de cataforesis.

[0004] Las piezas revestidas con una aleación a base de aluminio no son fosfatables, es decir, no se forman cristales de fosfato en la superficie del revestimiento. Por lo tanto, la adición de una película de pintura se realiza directamente sin fosfatación previa. La microrrugosidad de la superficie de las piezas recubiertas con una aleación a base de aluminio permite la adherencia de la pintura. Sin embargo, en ciertas condiciones, la pintura no se distribuye homogéneamente sobre la superficie de la pieza, dando como resultado zonas de óxido rojo. El óxido rojo aparece en zonas donde la pintura está profundamente incrustada en el revestimiento a base de aluminio.

30

[0005] Se conoce la solicitud de patente EP2270257. Ésta describe una lámina de acero para estampación en caliente que comprende un primer revestimiento a base de aluminio y un segundo revestimiento que comprende un compuesto que tiene una estructura de wurtzita, preferiblemente el compuesto ese óxido de cinc (ZnO). El revestimiento de ZnO permite realizar una fosfatación después del procedimiento de endurecimiento por prensado. Sin embargo, en la práctica, la implementación de este método genera una tasa de cobertura de cristales de fosfato relativamente bajo sobre la superficie de la pieza, del orden del 20 al 70%. Esta tasa de cobertura es inaceptable porque no permite una buena adherencia de la pintura sobre la superficie de la pieza.

35

[0006] Se conoce también la solicitud de patente US 2012/0085466 A1. Describe una lámina de acero para el endurecimiento por prensado (por ejemplo, 22MnB5) revestida con un primer revestimiento a base de aluminio con un espesor de entre 10 y 30 μm , y un segundo revestimiento de cinc con un espesor de entre 2 y 10 μm .

40

[0007] El objeto de la presente invención es remediar los inconvenientes de la técnica anterior proporcionando una pieza endurecida por prensado fosfatable, que por lo tanto presenta buena adherencia de la pintura, a partir de una lámina de acero revestida. Su finalidad es proporcionar, en particular, una pieza endurecida por prensado que puede fosfatarse para obtener una alta tasa de cobertura de cristales de fosfato sobre la superficie de la pieza, es decir, un grado de cobertura superior o igual al 80%.

45

[0008] También tiene como objetivo proporcionar un procedimiento para preparar dicha lámina de acero.

50

[0009] También pretende proporcionar un procedimiento para fabricar una pieza endurecida por prensado fosfatable, en condiciones de productividad ventajosas.

55

[0010] También se refiere al uso de una pieza endurecida por prensado para la fabricación de piezas de vehículos motorizados.

60

[0011] A este efecto, el objeto de la invención es una lámina de acero de acuerdo con la reivindicación 1. La lámina de acero puede comprender además las características de las reivindicaciones 2 a 9.

65

[0012] Un objeto de la invención es también un procedimiento para preparar una lámina de acero revestida de acuerdo con la reivindicación 10. Este procedimiento de preparación también puede comprender características de las reivindicaciones 11 a 13.

60

[0013] El objeto de la invención es también un procedimiento para preparar una pieza endurecida por

65

prensado de acuerdo con la reivindicación 14. Este procedimiento de preparación también puede comprender características de las reivindicaciones 15 a 16.

5 **[0014]** El objeto de la invención es también una pieza endurecida por prensado de acuerdo con la reivindicación 17. Esta pieza también puede comprender características de las reivindicaciones 18 a 20.

[0015] Finalmente, el objeto de la invención es el uso de una pieza endurecida por prensado de acuerdo con la reivindicación 21.

10 **[0016]** Otras características y ventajas de la invención se harán evidentes tras la lectura de la siguiente descripción.

[0017] Con el fin de ilustrar la invención, se describirán diferentes realizaciones y ensayos a modo de ejemplos no limitativos, en particular con referencia a las figuras que representan:

15 La Figura 1 es una representación esquemática de una lámina de acero revestida de acuerdo con una realización de la invención.

La Figura 2 es una representación esquemática de una lámina de acero revestida de acuerdo con otra realización de la invención.

20 **[0018]** Para las Figuras 1 y 2, el espesor de las capas mostradas se proporciona sólo con fines ilustrativos y no se puede considerar como una representación a escala de las diferentes capas.

25 **[0019]** Las Figuras 3 y 4 muestran dos lados de las piezas endurecidas en tamaño real a partir de láminas de acero dotadas de un primer revestimiento a base de aluminio cuyo espesor es de 25 µm, y por un lado, un segundo revestimiento de cinc depositado por electrodeposición, cuyo espesor es de 1, 2 y 3 µm.

[0020] La Figura 5 muestra un ciclo de corrosión de la Norma VDA 231-102. Se definirán los siguientes términos:

- 30 - "revestimiento de cinc" significa un revestimiento que comprende principalmente cinc y posiblemente impurezas. Preferiblemente, el revestimiento contiene cinc y posiblemente impurezas,
 - "revestimiento a base de aluminio" significa un revestimiento que comprende una cantidad de aluminio superior al 50% en peso, preferiblemente superior o igual al 70% en peso, más preferiblemente superior o igual al 85% en peso,
 35 ventajosamente superior o igual al 88% en peso. Este revestimiento puede estar aleado o sin alea,
 - "tasa de cobertura de cristales de fosfato" se define por un porcentaje. 0% significa que la superficie de la pieza no está recubierta por cristales de fosfato, 100% significa que la superficie de la pieza está completamente recubierta.

40 **[0021]** Para todas las Figuras 1 a 5 y para el resto de la invención, la denominación "acero" o "lámina de acero" se refiere a una lámina de acero para endurecimiento por prensado que tiene una composición que permite a la pieza alcanzar una resistencia a la tracción superior o igual a 500 MPa, preferiblemente superior o igual a 1.000 MPa, ventajosamente superior o igual a 1.500 MPa. La composición en peso de la lámina de acero es preferiblemente la siguiente: $0,03\% \leq C \leq 0,50\%$; $0,3\% \leq Mn \leq 3,0\%$; $0,05\% \leq Si \leq 0,8\%$; $0,015\% \leq Ti \leq 0,2\%$; $0,005\% \leq Al \leq 0,1\%$; $0\% \leq Cr \leq 2,50\%$; $0\% \leq S \leq 0,05\%$; $0\% \leq P \leq 0,1\%$; $0\% \leq B \leq 0,010\%$; $0\% \leq Ni \leq 2,5\%$; $0\% \leq Mo$
 45 $\leq 0,7\%$; $0\% \leq Nb \leq 0,15\%$; $0\% \leq N \leq 0,015\%$; $0\% \leq Cu \leq 0,15\%$; $0\% \leq Ca \leq 0,01\%$; $0\% \leq W \leq 0,35\%$, estando el resto de la composición constituida por hierro e impurezas inevitables resultantes de la elaboración.

[0022] Por ejemplo, la lámina de acero es una lámina 22MnB5 cuya composición en peso es la siguiente:

- 50 $0,20\% \leq C \leq 0,25\%$
 $0,15\% \leq Si \leq 0,35\%$
 $1,10\% \geq Mn \geq 1,40\%$
 $0\% \geq Cr \geq 0,30\%$
 $0\% \geq Mo \geq 0,35\%$
 55 $0\% \geq P \geq 0,025\%$
 $0\% \geq S \geq 0,005\%$
 $0,020\% \geq Ti \geq 0,060\%$
 $0,020\% \geq Al \geq 0,060\%$
 $0,002\% \geq B \geq 0,004\%$,

60 estando el resto de la composición constituido por hierro e impurezas inevitables resultantes de la elaboración.

[0023] La lámina de acero puede ser también una lámina Usibor®2000 cuya composición en peso es la siguiente:

65

0,24% ≥ C ≥ 0,38%
 0,40% ≥ Mn ≥ 3%
 0,10% ≥ Si ≥ 0,70%
 0,015% ≥ Al ≥ 0,070%

5 0% ≥ Cr ≥ 2%
 0,25% ≥ Ni ≥ 2%
 0,020% ≥ Ti ≥ 0,10%
 0% ≥ Nb ≥ 0,060%
 0,0005% ≥ B ≥ 0,0040%
 10 0,003% ≥ N ≥ 0,010%
 0,0001 % ≥ S ≥ 0,005%
 0,0001 % ≥ P ≥ 0,025%

entendiéndose que el contenido de titanio y de nitrógeno satisface:

15
$$Ti/N > 3,42,$$

y que su contenido de carbono, manganeso, cromo y silicio satisface:

20
$$2,6C + \frac{Mn}{5,3} + \frac{Cr}{13} + \frac{Si}{15} \geq 1,1\%$$

comprendiendo opcionalmente la composición uno o más de los elementos siguientes:

0,05% ≥ Mo ≥ 0,65%
 0,001% ≥ W ≥ 0,30%
 25 0,0005% ≥ Ca ≥ 0,005%,

estando el resto de la composición constituido por hierro e impurezas inevitables resultantes de la elaboración.

[0024] En un ejemplo adicional, la lámina de acero es una lámina Ductibor®500, cuya composición en peso es la siguiente:

0,040% ≥ C ≥ 0,100%
 0,80% ≥ Mn ≥ 2,00%
 0% ≥ Si ≥ 0,30%
 35 0% ≥ S ≥ 0,005%
 0% ≥ P ≥ 0,030%
 0,010% ≥ Al ≥ 0,070%
 0,015% ≥ Nb ≥ 0,100%
 0,030% ≥ Ti ≥ 0,080%
 40 0% ≥ N ≥ 0,009%
 0% ≥ Cu ≥ 0,100%
 0% ≥ Ni ≥ 0,100%
 0% ≥ Cr ≥ 0,100%
 0% ≥ Mo ≥ 0,100%
 45 0% ≥ Ca ≥ 0,006%,

estando el resto de la composición constituido por hierro e impurezas inevitables resultantes de la elaboración.

[0025] Las láminas de acero se fabrican por laminación en caliente y opcionalmente se pueden volver a laminar en frío en función del espesor deseado.

[0026] Como se entenderá, en primer lugar, la invención se refiere a una lámina de acero revestida. La Figura 1 muestra una realización de la lámina 1 de acuerdo con la invención. La lámina está dotada de un revestimiento a base de aluminio 2 que comprende además un segundo revestimiento de cinc 3 cuyo espesor es inferior o igual a 55 1,1 μm; preferiblemente inferior o igual a 1,0 μm; más preferiblemente inferior o igual a 0,7 μm, y preferiblemente inferior o igual a 0,5 μm. Ventajosamente, el revestimiento de cinc tiene un espesor superior o igual a 0,1 μm.

[0027] Sin quedar ligado a una teoría, parece que si no se cumplen estas condiciones de espesor y, en particular, si el espesor de cinc es demasiado alto, no todo el cinc se oxida en óxido de cinc (ZnO) con suficiente rapidez durante el tratamiento térmico. De hecho, el oxígeno presente en el horno tardará demasiado tiempo en difundirse en el revestimiento de cinc para oxidarlo completamente. En consecuencia, una parte de cinc permanecerá demasiado tiempo en el estado líquido, y el cinc todavía líquido se difundirá en el revestimiento a base de aluminio y después en el acero. El cinc que se ha difundido profundamente en el sustrato puede causar fragilidad 60

y pérdida de adherencia de las capas superiores, es decir, del revestimiento a base de aluminio y de la capa de cataforesis.

5 **[0028]** Además, si no se cumplen las condiciones de espesor, también es posible que la microrrugosidad de la superficie aumente a medida que aumenta el espesor del revestimiento de cinc, promoviendo de esta manera las zonas de óxido rojo después de la deposición de la capa de cataforesis.

10 **[0029]** Por lo tanto, en la mayoría de los casos, la tasa de cobertura de los cristales de fosfato es baja, por lo que existe el riesgo de una mala adhesión de la capa de cataforesis. Sin embargo, en algunos casos, aunque la tasa de cobertura de los cristales de fosfato es alta, existe un riesgo de pérdida de adherencia de la capa de cataforesis y poca resistencia al óxido rojo bajo esta capa de cataforesis.

15 **[0030]** Por último, existe el riesgo de que el cinc, que permanece demasiado tiempo en estado líquido, contamine el horno en el que tiene lugar el tratamiento térmico.

20 **[0031]** El revestimiento a base de aluminio se realiza preferiblemente por inmersión en caliente en un baño de metal fundido. Normalmente, el baño comprende hasta el 3% de hierro y del 9% al 12% de silicio, siendo el resto aluminio. El espesor de la capa está, por ejemplo, comprendido entre 5 y 50 μm , preferiblemente entre 10 y 35 μm . Durante el tratamiento térmico anterior a la deformación en caliente, el revestimiento forma una capa de aleación que presenta una alta resistencia a la corrosión, a la abrasión, al desgaste y a la fatiga.

25 **[0032]** Preferiblemente, el producto del espesor del revestimiento a base de aluminio y el espesor del revestimiento de cinc está comprendido entre 2 y 25, preferiblemente entre 4 y 25, más preferiblemente entre 4 y 16, y ventajosamente entre 6 y 13; siendo el espesor de revestimiento de cinc inferior o igual a 1,1 μm , preferiblemente inferior o igual a 1,0 μm , más preferiblemente inferior o igual a 0,7 μm , y preferiblemente inferior o igual a 0,5 μm .

30 **[0033]** Sin desear quedar ligado a una teoría, es posible que si estas condiciones no se cumplen, en particular si el espesor del revestimiento a base de aluminio es demasiado alto, el revestimiento a base de aluminio permanecerá durante más tiempo en la fase líquida. Por consiguiente, la capa de ZnO formada al comienzo del tratamiento térmico y el revestimiento a base de aluminio interactuarán durante un largo periodo. Esta interacción puede dar como resultado una reducción por aluminio de la capa de ZnO en Zn, siendo este proceso regido por cinética lenta.

35 **[0034]** El revestimiento de cinc se puede depositar por cualquier procedimiento apropiado, por ejemplo, por cementación, por electrodeposición o por deposición al vacío por chorro de vapor sónico (JVD o deposición de vapor de chorro).

40 **[0035]** De acuerdo con una realización, el revestimiento de cinc se realiza por electrodeposición, por ejemplo, se realiza por inmersión en un baño de sulfato de cinc (ZnSO_4). Ventajosamente, la temperatura del baño T3 es inferior a 70 °C, preferiblemente T3 está comprendida entre 50 °C a 60 °C.

45 **[0036]** De acuerdo con otra realización, el revestimiento de cinc se deposita mediante cementación. Cuando el revestimiento de cinc se deposita por cementación, se realiza por pulverización o por inmersión. Por lo tanto, la lámina de acero revestida con un revestimiento metálico a base de aluminio se sumerge en un baño o se pulveriza con una solución que comprende hidróxido sódico (NaOH) y óxido de cinc (ZnO). Ventajosamente, la inmersión o la pulverización se realizan durante un tiempo t_4 que varía de 1 a 20 segundos, preferiblemente t_4 varía de 5 a 10 segundos. Se realiza a una temperatura T4 que varía de 40 a 60 °C, T4 siendo preferiblemente 60 °C.

50 **[0037]** Sin quedar ligado a una teoría particular, la mezcla de NaOH y ZnO permite la formación de cincato de sodio (Na_2ZnO_2), de acuerdo con la siguiente reacción: $2\text{NaOH} + \text{ZnO} \rightarrow \text{Na}_2\text{ZnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Después, Na_2ZnO_2 reaccionará con el aluminio presente en el revestimiento a base de aluminio para formar el revestimiento de cinc sobre la lámina de acero revestida con el revestimiento a base de aluminio de acuerdo con la siguiente reacción: $2\text{Al} + 3\text{Na}_2\text{ZnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Zn} + 2\text{NaAlO}_2 + 4\text{NaOH}$.

55 **[0038]** De acuerdo con otra realización, el revestimiento de cinc se deposita por deposición al vacío por chorro de vapor sónico. De acuerdo con esta realización, el vapor metálico de cinc se genera por calentamiento por inducción de un crisol que contiene un baño constituido por de cinc calentado a una temperatura T5 de al menos 600 °C, preferiblemente T5 es 700 °C, en una cámara de vacío a una presión P5 comprendida preferiblemente entre $6,10^{-2}$ y $2,10^{-1}$ mbar. El vapor se escapa del crisol a través de un conducto que conduce a un orificio de salida, 60 preferiblemente calibrado, para formar un chorro de velocidad sónica dirigido hacia la superficie del sustrato a revestir.

65 **[0039]** Ventajosamente, antes de la deposición de cinc realizada por JVD, la lámina de acero dotada de un revestimiento a base de aluminio está revestida con una capa delgada de acero inoxidable que comprende al menos el 10% en peso de cromo, siendo el resto hierro, elementos adicionales tales como níquel, carbono, molibdeno,

silicio, manganeso, fósforo o azufre e impurezas asociadas con el proceso de fabricación. Preferiblemente, la capa de acero inoxidable comprende al menos el 10% de cromo, al menos el 8% de níquel, siendo el resto hierro, elementos adicionales tales como los descritos anteriormente e impurezas asociadas con el proceso de fabricación. Preferiblemente, esta capa es de acero inoxidable 316 cuya composición en peso es la siguiente: $16 \geq \text{Cr} \geq 18\%$ y $10 \geq \text{Ni} \geq 14\%$. Por ejemplo, esta capa es de acero inoxidable 316L cuya composición en peso es la siguiente: C = 0,02%; $16 \geq \text{Cr} \geq 18\%$; $10,5 \geq \text{Ni} \geq 13\%$; $2 \geq \text{Mo} \geq 2,5\%$, Si = 1%; Mn = 2%; P = 0,04% y S = 0,03%. Su espesor puede ser, por ejemplo, superior o igual a 2 nm, preferiblemente entre 2 y 15 nm. La Figura 2 representa esta realización en la que la lámina 21 está revestida con un revestimiento a base de aluminio 22, una capa delgada de acero inoxidable 23 y un tercer revestimiento de cinc 24. La capa de acero inoxidable se puede depositar por cualquier procedimiento conocido por los expertos en la técnica. Por ejemplo, ésta se deposita por electrodeposición o por pulverización catódica de magnetron.

[0040] Independientemente del procedimiento de deposición usado para añadir el revestimiento de cinc, se puede realizar un desengrasado alcalino para aumentar la adherencia de la capa de revestimiento de cinc. Ventajosamente, el desengrasado se realiza usando un baño químico alcalino que comprende, por ejemplo, NaOH y/o hidróxido de potasio (KOH) y tensioactivos. El desengrasado se realiza ventajosamente por inmersión o pulverización durante un tiempo t_6 que varía de 1 a 120 segundos, preferiblemente de 2 a 20 segundos. La temperatura de desengrasado T_6 varía de 30 °C a 90 °C, siendo T_6 preferiblemente 60 °C. El pH del baño varía de 10 a 14.

[0041] Asimismo, se puede considerar el desengrasado ácido: En este caso, el baño químico comprende, por ejemplo, ácido fosfórico (H_3PO_4) y tensioactivos. El pH del baño varía de 0 a 2.

[0042] Independientemente del tipo de desengrasado implementado, generalmente va seguido del aclarado.

[0043] Las láminas de acero de acuerdo con la invención se endurecen después por prensado. Este método implica proporcionar una lámina de acero revestida previamente de acuerdo con la invención, posteriormente se corta la lámina para obtener una pieza en bruto. Esta pieza en bruto se calienta después en una atmósfera no protectora a la temperatura de austenización T_1 del acero que varía de 840 °C a 950 °C, preferiblemente de 840 °C a 930 °C. Preferiblemente, la pieza en bruto se calienta durante un tiempo t_1 que varía de 3 a 12 minutos, preferiblemente de 4 a 10 minutos, en una atmósfera inerte o una atmósfera que comprende aire. Durante este tratamiento térmico, el revestimiento de cinc se oxida en ZnO.

[0044] Después del tratamiento térmico, la pieza en bruto se transfiere a una herramienta de estampación en caliente, después se estampa en caliente a una temperatura T_2 que va de 600 a 830 °C. La pieza obtenida se enfría después en la propia herramienta de estampación, o después de la transferencia a una herramienta de enfriamiento específica.

[0045] La velocidad de enfriamiento se controla en función de la composición del acero, de manera que su microestructura final al final de la estampación en caliente comprende principalmente martensita, que contiene preferiblemente martensita, ya sea martensita y bainita o que está constituida por al menos el 75% de ferrita equiaxial, una cantidad de martensita superior o igual al 5% e inferior o igual al 20%, y una cantidad de bainita inferior o igual al 10%.

[0046] Por lo tanto, se obtiene una pieza endurecida por prensado fosfatable de acuerdo con la invención que comprende una capa de ZnO.

[0047] Para aplicaciones automotrices, después de la fosfatación, cada pieza se temple en un baño de cataforesis. Asimismo, es posible considerar aplicar secuencialmente una capa de pintura de imprimación, una capa de pintura base y, opcionalmente, una capa de acabado de barniz.

[0048] Antes de aplicar la capa de cataforesis a la pieza, se desgrasa previamente y después se fosfata para asegurar la adherencia de la cataforesis. Después de fosfatación de una pieza endurecida de acuerdo con la invención, se obtiene una pieza endurecida por prensado que comprende una capa de ZnO y también una capa de cristal de fosfato sobre la capa de ZnO. La tasa de cobertura de cristales de fosfato sobre la superficie de la pieza endurecida es elevada. Preferiblemente, la tasa de cobertura de los cristales de fosfato sobre la superficie de la pieza es superior o igual al 80%, más preferiblemente superior o igual al 90% y ventajosamente superior o igual al 99%.

[0049] La capa de cataforesis asegura a la pieza una protección complementaria contra la corrosión. La capa de pintura de imprimación, aplicada generalmente por pistola, prepara el aspecto final de la pieza y la protege contra la grava y contra los rayos UV. La capa de pintura base confiere a la pieza su color y su aspecto final. La capa de barniz le da a la superficie de la pieza buena resistencia mecánica, resistencia a agentes químicos agresivos y un buen aspecto de superficie.

65

[0050] Generalmente, el espesor de la capa de fosfatación está comprendido entre 1 y 2 μm . Las películas de pintura utilizadas para proteger y garantizar un aspecto superficial óptimo para las piezas comprenden, por ejemplo, una capa de cataforesis de 8 a 25 μm de espesor, una capa de pintura de imprimación de 35 a 45 μm de espesor y una capa de pintura base de 40 a 50 μm de espesor.

5

[0051] En los casos en que las películas de pintura comprenden además una capa de barniz, los espesores de las diferentes capas de pintura son generalmente los siguientes:

- capa de cataforesis: entre 8 y 25 μm , preferiblemente inferior a 20 μm ,
- 10 - capa de pintura de imprimación: inferior a 45 μm ,
- capa de pintura base: inferior a 20 μm , y capa de barniz: inferior a 55 μm .

[0052] Preferiblemente, el espesor total de las películas de pintura es inferior a 120 μm , o incluso 100 μm .

15 **[0053]** La invención se explicará a continuación mediante ensayos realizados a modo indicativo y no limitante.

EJEMPLOS

20 **[0054]** Para todos los ensayos, se utilizaron los siguientes aceros: Usibor®1500 o 22MnB5. Se revistieron con un revestimiento a base de aluminio que comprendía el 9% en peso de silicio, el 3% de hierro y el 88% de aluminio, cuyo espesor es de 14 o 25 μm .

[0055] La composición en peso de la lámina de acero Usibor® 1500 utilizada en los ejemplos es la siguiente:
 25 C = 0,2252%; Mn = 1,1735%; P = 0,0126%, S = 0,0009%; N = 0,0037%; Si = 0,2534%; Cu = 0,0187%; Ni = 0,0197%; Cr = 0,180%; Sn = 0,004%; Al = 0,0371%; Nb = 0,008%; Ti = 0,0382%; B = 0,0028 %; Mo = 0,0017%; As = 0,0023% y V = 0,0284%.

[0056] Por ejemplo, "Usibor® AluSi® 14 μm " significa que se trata de un acero Usibor®1500 como se ha
 30 definido previamente, que tiene un revestimiento a base de aluminio que comprende el 9% en peso de silicio, el 3% de hierro y el 88% de aluminio, cuyo espesor es de 14 μm .

[0057] Por ejemplo, "22MnB5 AlSi 14 μm " significa que se trata de un acero 22MnB5 dotado de un
 35 revestimiento a base de aluminio que comprende el 9% en peso de silicio, el 3% de hierro y el 88% de aluminio, cuyo espesor es de 14 μm .

Ejemplo 1: Prueba de fosfatabilidad y prueba de comportamiento del cinc:

[0058] La prueba de fosfatabilidad se sirve para determinar la distribución de cristales de fosfato sobre una
 40 pieza endurecida por prensado, en particular, evaluando la tasa de cobertura sobre la superficie de la pieza.

Ejemplo 1a:

[0059] En primer lugar, se hace una serie de 3 muestras, designadas 1, 2 y 3.
 45

[0060] Las muestras 1 y 2 se obtienen a partir de una lámina de acero 22MnB5 dotada de un primer
 revestimiento a base de aluminio y de un segundo revestimiento de ZnO cuyo espesor es de 0,2 μm de acuerdo con
 el procedimiento descrito en el documento EP2270257.

50 **[0061]** La muestra 3 se obtiene a partir de una lámina de acero Usibor® AluSi® de 25 μm .

[0062] La muestra 4 se obtiene a partir de una lámina de acero Usibor® AluSi® de 25 μm dotada además de
 un revestimiento de cinc depositado por cementación, cuyo espesor es de 0,17 μm . La deposición de cinc se realiza
 por inmersión en un baño que comprende NaOH a una concentración de 150 $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ y ZnO a una concentración de 15
 55 $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ durante 5 segundos. La temperatura del baño es de 60 °C.

[0063] Para cada una de las muestras, la lámina de acero revestida se corta para obtener una pieza en bruto.
 La pieza en bruto se calienta posteriormente a una temperatura de 900 °C durante un periodo que varía de 5
 minutos a 5 minutos y 30 segundos. La pieza en bruto se transfiere entonces a una prensa, después se estampa en
 60 caliente para obtener una pieza. Finalmente, dicha pieza se enfría para obtener un endurecimiento por
 transformación martensítica.

[0064] El desengrasado se realiza posteriormente con la ayuda de una solución de Gardoclean® 5176 y
 Gardobond® H 7352 a una temperatura de 55 °C. Posteriormente se aclara con agua. La superficie de la pieza se
 65 activa después por inmersión con una solución de Gardolene® V6513 a temperatura ambiente. Finalmente, la

fosfatación se realiza por inmersión durante 3 minutos en un baño que comprende una solución de Gardobond® 24 TA a una temperatura de 50 °C. La pieza se aclara con agua y después se seca con aire caliente. La superficie de estas muestras fosfatadas se observa usando SEM. Los resultados se indican en la tabla a continuación:

Muestra	1 (de acuerdo con el documento EP2270257)	2 (de acuerdo con el documento EP2270257)	3	4
Lámina de acero	22MnB5 AlSi 14 µm + ZnO	22MnB5 AlSi 25 µm + ZnO	Usibor® AluSi® 25 µm	Usibor® AluSi® 25 µm + Zn
Tiempo de calentamiento a 900 °C	5 minutos 30 segundos	5 minutos 30 segundos	5 minutos	5 minutos
Tipo de deposición	ZnO depositado por revestimiento	ZnO depositado por revestimiento	X	Zn depositado por cementación
Espesor de la capa	0,2 µm	0,2 µm	X	0,17 µm
Tasa de cobertura	65%	20%	0%	>99%

5

[0065] Se observa que solamente la muestra 4 presenta una alta tasa de cobertura de cristales de fosfato sobre la pieza endurecida.

Ejemplo 1b:

10

[0066] Se hace otra serie de muestras, designadas 4, 5 y 6.

[0067] La muestra 4 se obtiene a partir de una lámina de acero Usibor® AluSi® de 25 µm, dotada además en un lado de la lámina de un segundo revestimiento de cinc depositado por electrodeposición cuyo espesor es de 1 µm.

15

[0068] La muestra 5 se obtiene a partir de una lámina de acero Usibor® AluSi® de 25 µm, dotada además en un lado de la lámina de un segundo revestimiento de cinc depositado por electrodeposición cuyo espesor es de 2 µm.

20

[0069] La muestra 6 se obtiene a partir de una lámina de acero Usibor® AluSi® de 25 µm, dotada además en un lado de la lámina de un segundo revestimiento de cinc depositado por electrodeposición cuyo espesor es de 3 µm.

[0070] Para la deposición de cinc por electrodeposición, primero, el desengrasado de la lámina se realiza con la ayuda de una solución de Novaclean® 301 a una temperatura de 80 °C por inmersión durante 3 segundos. El desengrasado va seguido de un aclarado con agua. A continuación, el abrillantamiento se realiza con una solución de ácido sulfúrico a temperatura ambiente por inmersión durante 4 segundos. El abrillantamiento va seguido de un aclarado con agua. La lámina se sumerge después en un baño electrolítico que comprende ácido sulfúrico (H₂SO₄) y sulfato de cinc (ZnSO₄) a una temperatura de 50 °C. La densidad de corriente aplicada a la lámina de acero es de 80 A/dm². El pH del baño es 0,8.

30

[0071] El procedimiento de endurecimiento por prensado descrito en el Ejemplo 1a se aplica entonces a estas muestras. En este caso, la pieza en bruto se calienta a una temperatura T1 de 900 °C durante un tiempo t1 de 6 minutos y 30 segundos. La superficie de estas muestras fosfatadas se observa usando SEM. Los resultados se indican en la tabla a continuación:

35

Muestra	4	5	6
Lámina de acero	Usibor® AluSi® 25 µm + Zn	Usibor® AluSi® 25 µm + Zn	Usibor® AluSi® 25 µm + Zn
Tipo de deposición	Zn depositado por electrodeposición	Zn depositado por electrodeposición	Zn depositado por electrodeposición
Espesor de la capa	1 µm	2 µm	3 µm
Tasa de cobertura	95%	60%	65%

[0072] Se observa que solamente la muestra 4 presenta una alta tasa de cobertura de cristales de fosfato sobre la superficie de la pieza endurecida.

40

[0073] El comportamiento del cinc durante el tratamiento térmico a 900 °C también se observó para cada una

de las muestras 4 a 6. Se estudió el comportamiento del cinc en el lado donde ocurrió la deposición de cinc y el lado opuesto que no había sido revestido con cinc. Las Figuras 9 y 10 representan las muestras 4, 5 y 6 dispuestas en este orden. Los resultados se indican en la tabla a continuación:

Muestra	4	5	6
Espesor de la capa	1 μm	2 μm	3 μm
Figura	3		
Comportamiento del cinc en el lado donde hubo deposición de cinc	Buen comportamiento	Buen comportamiento	Buen comportamiento
Figura	4		
Aspecto del lado opuesto	Buen comportamiento	Difusión de cinc sobre el lado opuesto	Difusión de cinc sobre el lado opuesto

5 **[0074]** Se observa que el comportamiento del cinc es bueno durante el tratamiento térmico, es decir, que no hay nada notable que señalar para la muestra 4. Sin embargo, cuando el espesor de la capa de cinc es igual a 2 o 3 μm (muestras 5 y 6), el cinc se difunde en el lado opuesto. La difusión de cinc es perjudicial a escala industrial en el horno en el que se realiza el tratamiento térmico austenítico y bajo la prensa de estampación.

10 Ejemplo 1c:

[0075] Se hace otra serie de muestras, designadas 7, 8 y 9.

[0076] Las muestras se obtienen a partir de láminas de acero Usibor® AluSi® de 14 μm dotadas además en un lado de la lámina de un segundo revestimiento de cinc depositado por electrodeposición con la ayuda de un baño de sulfato de cinc. Dependiendo de las muestras, el espesor del revestimiento de cinc varía de 0,5 μm a 1,5 μm .

[0077] Para la deposición de cinc por electrodeposición, primero, el desengrasado de la lámina se realiza con la ayuda de una solución de Novaclean® 301 a una temperatura de 80 °C por inmersión durante 3 segundos. El desengrasado va seguido de un aclarado con agua. A continuación, el abrillantamiento se realiza con una solución de ácido sulfúrico a temperatura ambiente por inmersión durante 4 segundos. El abrillantamiento va seguido de un aclarado con agua. La lámina se sumerge después en un baño electrolítico que comprende H₂SO₄ y ZnSO₄ a una temperatura de 50 °C. La densidad de corriente aplicada a la lámina de acero es de 15 A/dm². El pH del baño es 3.

25 **[0078]** Para cada una de las muestras, se corta la lámina revestida para obtener una pieza en bruto. La pieza en bruto se calienta posteriormente a una temperatura de 900 °C durante un periodo de 5 minutos y 30 segundos. La pieza en bruto se transfiere entonces a una prensa, después se estampa en caliente para obtener una pieza. Finalmente, dicha pieza se enfría para obtener un endurecimiento por transformación martensítica.

30 **[0079]** Después se realizará un desengrasado y una fosfatación, como se define en el Ejemplo 1a, sobre las piezas endurecidas obtenidas. La superficie de estas muestras fosfatadas se observa usando SEM. Los resultados se indican en la tabla a continuación:

Muestra	7	8	9
Lámina de acero	Usibor® AluSi® 14 μm + cinc	Usibor® AluSi® 14 μm + cinc	Usibor® AluSi® 14 μm + cinc
Tipo de deposición	Zn depositado por electrodeposición	Zn depositado por electrodeposición	Zn depositado por electrodeposición
Espesor de la capa	0,5 μm	1,0 μm	1,5 μm
Tasa de cobertura	>95%	>95%	>98%

35 **[0080]** Se observa que todas las muestras presentan una alta tasa de cobertura de cristales de fosfato sobre la superficie de la pieza endurecida.

Ejemplo 2: Prueba de adherencia de la capa de cataforesis:

40 **[0081]** Este método se utiliza para determinar la adherencia de la capa de cataforesis depositada sobre la pieza endurecida por prensado.

[0082] Se deposita una capa de cataforesis de 20 μm en las muestras 7 a 9 obtenidas en el Ejemplo 1c. Con este fin, las muestras 7 a 9 se templan en un baño que comprende una solución acuosa que comprende Pigment paste® W9712 y Resin blend® W7911 de la empresa PPG Industries. Se aplica una tensión de 180 V durante 180 segundos con un gradiente de tensión de 0 a 180 V durante los primeros 30 segundos. Una vez realizada la deposición de cataforesis, la pieza se aclara en agua y después se endurece en un horno a una temperatura de 178 °C durante 30 minutos. Por lo tanto, se obtienen piezas pintadas endurecidas por prensado.

Ejemplo 2a: Prueba de adherencia en medio seco o "adherencia de electrodeposición en seco":

5 **[0083]** Se hace una rejilla sobre las piezas pintadas con un cortador. Posteriormente, se evalúa la pintura que se ha despegado de la pieza a simple vista: 0 indica excelente, es decir que la pintura no se despega y 5 indica muy mal, es decir, se ha despegado más del 65% de la pintura. Los resultados se indican en la tabla a continuación:

Muestra	10	11	12
Espesor Zn	0,5 µm	1,0 µm	1,5 µm
Adherencia de la pintura	0	0	5

10 **[0084]** Se observa que la adherencia de la pintura es excelente cuando la pieza endurecida se prepara a partir de una lámina de acero dotada de un revestimiento de cinc cuyo espesor es 0,5 o 1,0 µm. Sin embargo, cuando la pieza endurecida se prepara a partir de una lámina de acero que tiene una capa de cinc que tiene un espesor de 1,5 µm, la adherencia de la capa de cataforesis es muy escasa.

Ejemplo 2b: Prueba de adherencia en medio húmedo o "adherencia de electrodeposición en húmedo":

15 **[0085]** En primer lugar, las piezas pintadas se sumergen en agua desmineralizada en una cámara cerrada durante 10 días a una temperatura de 50 °C. Posteriormente, se realiza la rejilla descrita en el Ejemplo 2a. Se obtuvieron los siguientes resultados:

Muestra	13	14	15
Espesor Zn	0,5 µm	1,0 µm	1,5 µm
Adherencia de la pintura	0	1	4,5

20 **[0086]** Se observa que la adherencia de la pintura es muy buena cuando la pieza endurecida se prepara a partir de una lámina de acero dotada de un revestimiento de cinc cuyo espesor es 0,5 o 1,0 µm. Por el contrario, cuando la pieza endurecida se prepara a partir de una lámina de acero que tiene una capa de cinc que tiene un espesor de 1,5 µm, la adherencia de la capa de cataforesis es escasa.

Ejemplo 3: Prueba de corrosión:

25 **[0087]** Este método se utiliza para determinar la resistencia a la corrosión, en particular la presencia de óxido rojo, de una pieza pintada.

30 **[0088]** Las muestras 16 a 18 se prepararon aplicando el procedimiento descrito en el Ejemplo 2. En este ejemplo, la capa de cataforesis depositada tiene un espesor de 8 µm. Con este fin, el tiempo total para la deposición de la capa de cataforesis se reduce a 30 segundos.

35 **[0089]** Esta prueba consiste en someter las piezas pintadas a 6 ciclos de corrosión de acuerdo con la nueva norma VDA 231-102. Un ciclo consiste en colocar las muestras en una cámara cerrada en la que se pulveriza una solución acuosa de cloruro sódico al 1 % en peso sobre las muestras a una velocidad de 3 ml/h mientras la temperatura varía de 50 °C a -15 °C y la tasa de humedad se varía del 50 al 100%. Este ciclo se muestra en la Figura 5.

40 **[0090]** La presencia de óxido rojo se evalúa a simple vista: 3 indica excelente, es decir, hay poco o nada de óxido rojo, y 0 indica muy mal, es decir, hay una gran cantidad de óxido rojo.

Muestra	16	17	18
Espesor Zn	0,5 µm	1,0 µm	1,5 µm
Corrosión	2,5	2,5	1

45 **[0091]** Se observa que cuando la pieza pintada se prepara a partir de una lámina de acero dotada de un revestimiento de cinc que tiene un espesor de 0,5 y 1,0 µm, la resistencia al óxido rojo es muy buena. Por otro lado, cuando la pieza pintada se prepara a partir de una lámina de acero dotada de un revestimiento de cinc que tiene un espesor de 1,5 µm, la resistencia al óxido rojo es mala.

50 **[0092]** Las piezas endurecidas de acuerdo con la invención permiten de esta manera una buena adherencia a la pintura y una buena resistencia al óxido rojo.

Ejemplo 4: Prueba de adherencia:

55 **[0093]** Este método se utiliza para determinar la fuerza requerida a aplicar para separar dos aceros unidos

entre sí en forma de sándwich. Estos aceros se obtienen a partir de láminas de acero Usibor® AluSi® que no están revestidas ni revestidas con cinc de acuerdo con la invención.

5 **[0094]** Para este fin, las muestras 19 y 20 se obtuvieron a partir de una lámina de acero Usibor® AluSi® de 14 µm dotada además de un segundo revestimiento de cinc depositado por electrodeposición con un espesor de 0,6 µm.

10 **[0095]** Las muestras 21 y 22 se obtuvieron a partir de una lámina de acero Usibor® AluSi® de 25 µm dotada además de un segundo revestimiento de cinc depositado por electrodeposición con un espesor de 0,6 µm.

[0096] Las muestras 23 y 24 se obtienen a partir de una lámina de acero Usibor® AluSi® de 25 µm.

15 **[0097]** Para la deposición de cinc por electrodeposición, primero, el primer desengrasado de la lámina se realiza con la ayuda de una solución de Garboclean® S5170-S5093 a una temperatura de 80 °C por pulverización. Posteriormente, se realiza un segundo desengrasado por inmersión con la misma solución a una temperatura de 40 °C. El desengrasado va seguido de un aclarado con agua. Posteriormente, el abrillantado se realiza con una solución de ácido sulfúrico. El abrillantamiento va seguido de un aclarado con agua. La lámina se sumerge después en un baño electrolítico que comprende H₂SO₄ y ZnSO₄.

20 **[0098]** Posteriormente, en cada caso, se corta una lámina de acero Usibor® AluSi® revestida o no revestida con cinc para obtener una pieza en bruto. La pieza en bruto se calienta posteriormente a una temperatura de 900 °C durante un periodo que varía de 5 o 10 minutos. La pieza en bruto se transfiere entonces a una prensa, después se estampa en caliente para obtener una pieza. Finalmente, dicha pieza se enfría para obtener un endurecimiento por transformación martensítica.

25 **[0099]** Para cada una de las muestras, se unieron dos láminas de acero equivalentes usando un adhesivo de contacto denominado Betamate 1480V203G de la empresa DOW. Las muestras se calentaron después durante 30 minutos a 180 °C permitiendo de este modo el endurecimiento del adhesivo de contacto. Después del enfriamiento, se ejerce una tensión mecánica a ambos lados de cada una de las láminas para despegar las dos láminas de acero.
30 La tensión de cizalla media se mide posteriormente en megapascales. Los resultados se muestran en la tabla a continuación:

Muestra	19	20	21	22	23	24
Lámina de acero	Usibor® AluSi® 14 µm + Zn	Usibor® AluSi® 14 µm + Zn	Usibor® AluSi® 25 µm + Zn	Usibor® AluSi® 25 µm + Zn	Usibor® AluSi® 25 µm	Usibor® AluSi® 25 µm
Tiempo de calentamiento a 900 °C	5 minutos	10 minutos	5 minutos	10 minutos	5 minutos	10 minutos
Tipo de deposición	Zn depositado por electrodeposición	x	x			
Espesor de la capa	0,6 µm ± 0,2 µm	x	x			
Tensión mecánica (MPa)	39	38	37	37	37	38

35 **[0100]** Se observa que se obtiene un alto esfuerzo de cizallamiento de rotura para cada muestra. Por lo tanto, para las muestras 19 a 22, esto significa que las interfaces unidas por revestimiento de cinc, es decir, la interfaz entre el revestimiento a base de aluminio y la capa de ZnO obtenida durante el tratamiento térmico y la interfaz entre la misma capa de ZnO y el adhesivo de contacto, no son frágiles.

Ejemplo 5: Prueba de hidrógeno difundido:

40 **[0101]** Este método se utiliza para determinar la cantidad de hidrógeno absorbido durante el tratamiento térmico austenítico.

45 **[0102]** La muestra 25 se obtuvo a partir de una lámina de acero Usibor® AluSi® de 25 µm dotada además de un segundo revestimiento de cinc depositado por electrodeposición con un espesor de 0,6 µm.

[0103] La muestra 26 se obtiene a partir de una lámina de acero Usibor® AluSi® de 25 µm.

[0104] Para la deposición de cinc por electrodeposición, se repitió el procedimiento descrito en el Ejemplo 4.

[0105] Posteriormente, para cada muestra, se corta una lámina de acero Usibor® AluSi® revestida o no revestida con cinc para obtener una pieza en bruto. La pieza en bruto se calienta posteriormente a una temperatura de 900 °C durante un periodo de 6 minutos y 30 segundos. La pieza en bruto se transfiere entonces a una prensa, después se estampa en caliente para obtener una pieza. Finalmente, dicha pieza se enfría para obtener un endurecimiento por transformación martensítica.

[0106] Por último, la medición de la cantidad de hidrógeno absorbido por las muestras durante el tratamiento térmico se realizó por desorción térmica utilizando un TDA o analizador de desorción térmica. A este efecto, cada muestra, colocada en una cámara de cuarzo, se calienta lentamente en un horno por infrarrojos en un flujo de nitrógeno. La mezcla de hidrógeno/nitrógeno liberada es capturada por un detector de fugas y la concentración de hidrógeno se mide mediante un espectrómetro de masas. Los resultados se muestran en la tabla a continuación:

Muestra	25	26
Lámina de acero	Usibor® AluSi® 25 µm+ Zn	Usibor® AluSi® 25 µm
Tiempo de calentamiento a 900 °C	6 minutos 30 segundos	6 minutos 30 segundos
Tipo de deposición	Zn depositado por electrodeposición	x
Espesor de la capa	0,6 µm ± 0,2 µm	x
Cantidad de hidrógeno desorbido (ppm)	0,2	0,15

[0107] Se observa que la cantidad de hidrógeno difundido desorbido es similar, ya esté la muestra una lámina de acero no revestida o revestida con cinc de acuerdo con la invención.

Ejemplo 6: Prueba de soldadura:

Ejemplo 6a: Rango de soldadura

[0108] Este método se utiliza para determinar el rango de intensidad de soldadura válido para una muestra, es decir, el intervalo de intensidad sobre el cual se puede realizar la soldadura por puntos sin inconvenientes tales como la expulsión de metal procedente de revestimiento metálico. El rango de soldadura debe ser generalmente superior a 1 kA en las especificaciones del fabricante de automóviles.

[0109] La muestra 27 se obtuvo a partir de una lámina de acero Usibor® AluSi® de 14 µm dotada además de un segundo revestimiento de cinc depositado por electrodeposición con un espesor de 0,6 µm.

[0110] Para la deposición por electrodeposición, se repitió el procedimiento descrito en el Ejemplo 4.

[0111] Después, se cortó la muestra para obtener una pieza en bruto. La pieza en bruto se calentó a una temperatura de 900 °C durante un periodo de 5 minutos y 30 segundos. La pieza en bruto se transfiere entonces a una prensa, después se estampa en caliente para obtener una pieza. Finalmente, dicha pieza se enfrió para obtener un endurecimiento por transformación martensítica.

[0112] La muestra 28 se preparó aplicando el procedimiento descrito en el Ejemplo 5.

[0113] En esta prueba, para cada una de las muestras, dos láminas de acero equivalentes se soldaron por puntos. Con este fin, se colocaron electrodos en ambos lados de cada lámina de acero revestida de acuerdo con la invención. Se aplica una fuerza de compresión de 450 daN entre los electrodos. La corriente alterna de frecuencia de 50 Hz aplicada a los electrodos pasa a través de la muestra, permitiendo de esta manera soldar las dos láminas de acero. Además, una intensidad de 3 kA se fija al comienzo de la prueba y se aumenta gradualmente para determinar la intensidad máxima (Imáx) a partir de la cual se expulsa el metal fundido. Posteriormente, la intensidad se reduce gradualmente para determinar la intensidad mínima (Imín) a partir de la cual el diámetro de la soldadura por puntos es inferior al valor umbral permitido. El rango de soldadura está limitado por la Imáx y la Imín. Los resultados se muestran en la tabla a continuación:

Muestra	27	28
Lámina de acero	Usibor® AluSi® 14 µm + Zn	Usibor® AluSi® 25 µm+ Zn
Tiempo de calentamiento a 900 °C	5 minutos 30 segundos	6 minutos 30 segundos
Tipo de deposición	Zn depositado por electrodeposición.	Zn depositado por electrodeposición
Espesor de la capa de Zn	0,6 µm ± 0,2 µm	0,6 µm ± 0,2 µm
Rango de intensidad de soldadura (kA)	1,6 kA	1,4 kA

[0114] Se observa que el rango de soldadura de cada muestra es superior a 1 kA.

Ejemplo 6b: Propiedades mecánicas

5 **[0115]** Este método se utiliza para determinar las propiedades mecánicas de una soldadura por puntos. Para ello, se aplica una tensión mecánica a una soldadura por puntos hasta que se rompe.

10 **[0116]** Las muestras 29 y 31 son respectivamente las muestras 27 y 28 del Ejemplo 6a.

[0117] Las muestras 30 y 32 se obtienen respectivamente a partir de láminas de acero Usibor® AluSi® de 14 µm y Usibor® AluSi® de 25 µm.

15 **[0118]** En esta prueba, las muestras están compuestas por dos láminas de acero equivalentes soldadas en forma de cruz. Se aplica una fuerza para romper el punto soldado. Esta fuerza, conocida como resistencia a la tracción cruzada (CTS), se expresa en daN. Depende del diámetro de la soldadura por puntos y del espesor del metal, es decir, el espesor del acero y el revestimiento metálico. Esto permite calcular el coeficiente α que es la relación del valor de CTS sobre el producto del diámetro de la soldadura por puntos multiplicado por el espesor del sustrato. Este coeficiente se expresa en daN/mm². Los resultados se muestran en la tabla a continuación:

Muestra	29	30	31	32
Lámina de acero	Usibor® AluSi® 14 µm + Zn	Usibor® AluSi® 14 µm	Usibor® AluSi® 25 µm+ Zn	Usibor® AluSi® 25 µm
Tiempo de calentamiento a 900 °C	5 minutos 30 segundos	5 minutos 30 segundos	6 minutos 30 segundos	6 minutos 30 segundos
Tipo de deposición	Zn depositado por electrodeposición	x	Zn depositado por electrodeposición	x
Espesor de la capa	0,6 µm ± 0,2 µm	x	0,6 µm ± 0,2 µm	x
α (daN/mm ²)	72	68	70	70

[0119] Se observa que los coeficientes α para las muestras 29 y 30 y para las muestras 31 y 32 son similares.

25 Ejemplo 6c: Vida útil de los electrodos

[0120] Este método se utiliza para determinar la vida útil de los electrodos, es decir, el número de puntos soldados que se pueden realizar con un par de electrodos antes de que los electrodos estén demasiado deteriorados y la calidad de los puntos soldados ya no sea aceptable.

30 **[0121]** Las muestras 33 y 34 son respectivamente las muestras 27 y 28 del Ejemplo 6a.

[0122] En esta prueba, basta con realizar los puntos soldados, con un mismo par de electrodos, y con medir su diámetro cada 100 puntos. De hecho, cuanto más se utilice un par de electrodos para la soldadura, más disminuirá el diámetro de los puntos soldados. Por lo tanto, existe un diámetro de los puntos soldados en las especificaciones del fabricante de automóviles. Se describe generalmente como $4x\sqrt{t}$, siendo t el espesor del metal, es decir, el espesor de la lámina en mm. Por debajo de este diámetro, se considera que el electrodo está desgastado.

40 **[0123]** Por lo tanto, el diámetro de los puntos soldados se midió en función del número de soldaduras realizadas. Como el espesor de metal de las muestras 33 y 34 es de 1,5 mm, el diámetro crítico del punto de soldadura es de 4,89 mm. Los ensayos se interrumpieron después de 1000 puntos de soldadura. Los resultados se muestran en la tabla a continuación:

	Número de puntos de soldadura					Muestras
	200	400	600	800	1000	
Diámetro de los puntos de soldadura (mm)	6,45	6,55	6,40	5,8	5,6	33
	6,7	6,6	6,6	6,40	6,3	34

45 **[0124]** Se observa que el diámetro de los puntos de soldadura está muy por encima del valor límite de 4,89 mm para todos los puntos realizados. Además, se observa que el diámetro de los puntos disminuye muy poco de 200 a 1000 puntos.

REIVINDICACIONES

1. Lámina de acero, para endurecimiento por prensado, revestida con un revestimiento a base de aluminio que comprende además un segundo revestimiento de cinc cuyo espesor es inferior o igual a 1,1 µm.
5
2. Lámina de acero de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el espesor del revestimiento de cinc es inferior o igual a 1,0 µm.
3. Lámina de acero de acuerdo con la reivindicación 2, en la que el espesor del revestimiento de cinc es inferior o igual a 0,7 µm.
10
4. Lámina de acero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el revestimiento a base de aluminio comprende hasta el 3% de hierro y del 9% al 12% de silicio, siendo el resto aluminio.
15
5. Lámina de acero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la lámina de acero está recubierta por al menos en un lado con un revestimiento a base de aluminio cuyo espesor está comprendido entre 5 y 50 µm.
6. Lámina de acero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el revestimiento a base de aluminio está directamente en contacto con el revestimiento de cinc.
20
7. Lámina de acero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el producto del espesor de revestimiento a base de aluminio y el espesor del revestimiento de cinc está comprendido entre 2 y 25.
25
8. Lámina de acero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, cuya composición en peso es la siguiente:
30
- 0,20% ≥ C ≥ 0,25%
0,15% ≥ Si ≥ 0,35%
1,10% ≥ Mn ≥ 1,40%
0% ≥ Cr ≥ 0,30%
0% ≥ Mo ≥ 0,35%
35 0% ≥ P ≥ 0,025%
0% ≥ S ≥ 0,005%
0,020% ≥ Ti ≥ 0,060%
0,020% ≥ Al ≥ 0,060%
0,002% ≥ B ≥ 0,004%,
40
- estando el resto de la composición constituido por hierro e impurezas inevitables resultantes de la elaboración.
9. Lámina de acero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, cuya composición en peso es la siguiente:
45
- 0,24% ≥ C ≥ 0,38%
0,40% ≥ Mn ≥ 3%
0,10% ≥ Si ≥ 0,70%
0,015% ≥ Al ≥ 0,070%
50 0% ≥ Cr ≥ 2%
0,25% ≥ Ni ≥ 2%
0,020% ≥ Ti ≥ 0,10%
0% ≥ Nb ≥ 0,060%
0,0005% ≥ B ≥ 0,0040%
55 0,003% ≥ N ≥ 0,010%
0,0001% ≥ S ≥ 0,005%
0,0001% ≥ P ≥ 0,025%
- entendiéndose que el contenido de titanio y de nitrógeno satisface:
60
- Ti/N > 3,42,
- y que su contenido de carbono, manganeso, cromo y silicio satisface:

ES 2 707 368 T3

$$2,6C + \frac{Mn}{5,3} + \frac{Cr}{13} + \frac{Si}{15} \geq 1,1\%$$

comprendiendo opcionalmente la composición uno o más de los elementos siguientes:

0,05% ≥ Mo ≥ 0,65%

5 0,001 % ≥ W ≥ 0,30%

0,0005% ≥ Ca ≥ 0,005%,

estando el resto de la composición constituido por hierro e impurezas inevitables resultantes de la elaboración.

- 10 10. Procedimiento para preparar una lámina de acero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el revestimiento de cinc se realiza por cementación, por electrodeposición, o por deposición al vacío por chorro de vapor sónico.
11. Procedimiento de fabricación de acuerdo con la reivindicación 10, en el que, cuando el revestimiento de cinc se deposita mediante cementación o electrodeposición, dicho revestimiento se deposita directamente sobre el revestimiento a base de aluminio.
12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el revestimiento de cinc depositado por cementación se realiza por inmersión o por pulverización.
- 20 13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, en el que, cuando el revestimiento se deposita al vacío por chorro de vapor sónico, se deposita una capa delgada de acero inoxidable entre el revestimiento a base de aluminio y el revestimiento de cinc.
- 25 14. Procedimiento para preparar una pieza endurecida por prensado revestida con un revestimiento fosfatable que comprende las etapas sucesivas en las que:
- A) se proporciona una lámina de acero, para endurecimiento por prensado, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 o fabricada por un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13,
- 30 B) se corta la lámina obtenida en la etapa A) para obtener una pieza en bruto, después
- C) se calienta la pieza en bruto a una temperatura T1 en el intervalo de 840 °C a 950 °C para obtener una estructura completamente austenítica en el acero,
- D) se transfiere después la pieza en bruto a una prensa,
- 35 E) la pieza en bruto se prensa en caliente para obtener una pieza,
- F) se enfría la pieza obtenida en la etapa E) para obtener una estructura martensítica o martensítica-bainítica en el acero constituida por al menos el 75% de ferrita equiaxial, una cantidad de martensita superior o igual al 5% e inferior o igual al 20%, una cantidad de bainita inferior o igual al 10%.
- 40 15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, en el que la etapa C) se implementa durante un tiempo t1 que varía de 3 a 12 minutos en una atmósfera inerte o una atmósfera que comprende aire.
16. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14 o 15, en el que, durante la etapa E), la estampación en caliente se realiza a una temperatura T2 que varía de 600 °C y 830 °C.
- 45 17. Pieza endurecida que se puede obtener por un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 14 a 16, que comprende una capa de ZnO y además una capa de cristales de fosfato sobre la capa de ZnO obtenida después de una etapa de fosfatación adicional G).
- 50 18. Pieza de acuerdo con la reivindicación 17, en la que la tasa de cobertura de cristales de fosfato sobre la superficie de la pieza es superior o igual al 90%.
19. Pieza de acuerdo con la reivindicación 18, en la que la tasa de cobertura de cristales de fosfato sobre la superficie de la pieza es superior o igual al 99%.
- 55 20. Pieza de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 19, que comprende además una capa de cataforesis sobre la capa de cristales de fosfato.
21. Uso de una pieza endurecida por prensado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 20, fabricada mediante un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 16, para la fabricación de piezas de vehículos motorizados.
- 60

Figura 1

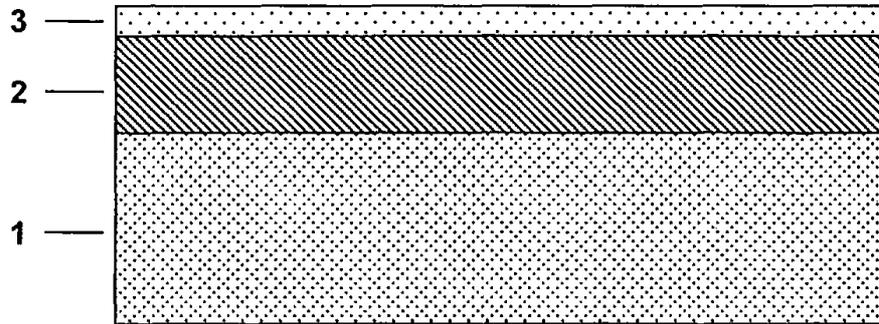


Figura 2

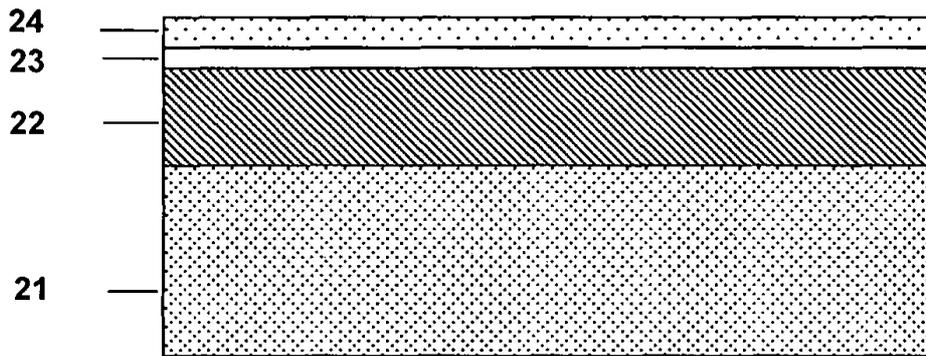


Figura 3

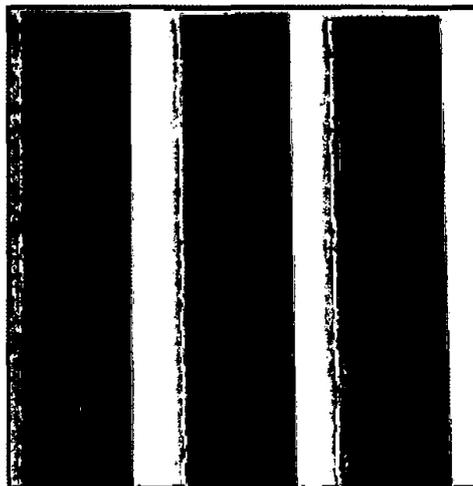


Figura 4

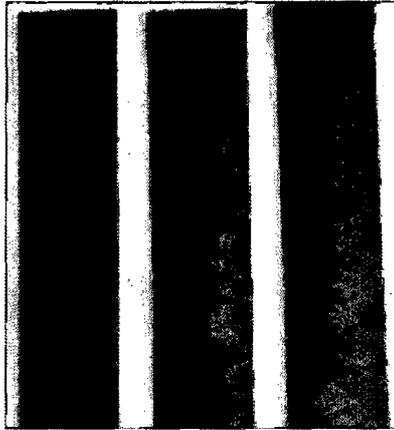


Figura 5

