

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 713 075**

51 Int. Cl.:

C23C 2/28

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.03.2008 PCT/JP2008/055189**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.09.2008 WO08111688**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.03.2008 E 08722555 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.12.2018 EP 2135968**

54 Título: **Material de acero chapado con una aleación basada en Mg**

30 Prioridad:

15.03.2007 JP 2007066740

19.09.2007 JP 2007242561

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

17.05.2019

73 Titular/es:

NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION (100.0%)

**6-1, Marunouchi 2-chome, Chiyoda-ku
Tokyo 100-8071, JP**

72 Inventor/es:

**TOKUDA, KOHEI y
NOSE, KOICHI**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 713 075 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

Material de acero chapado con una aleación basada en Mg

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un material de acero chapado con una aleación basada en Mg provisto de una aleación con una composición de alto contenido en Mg (aleación basada en Mg).

Antecedentes de la técnica

10 Como material de acero chapado con un metal por inmersión en caliente se está utilizando un material de acero chapado con Zn por inmersión en caliente en una amplia gama de campos tales como automóviles, materiales de construcción, electrodomésticos, etc. En general, con el fin de garantizar un efecto a largo plazo a prueba de óxido es efectiva una gran cantidad de deposición de chapado.

Esto es porque con un chapado de Zn, la velocidad de corrosión de la capa de chapado en sí misma es más lenta que la del metal de hierro del material de acero e incluso en lugares en los que el hierro está expuesto, el bajo potencial de corrosión del Zn presenta una capacidad de protección contra la corrosión por sacrificio con respecto al material de acero.

15 Estos efectos de resistencia a la corrosión y a prueba corrosión se obtienen por el consumo de Zn, por lo que cuanto mayor sea la cantidad de Zn por unidad de área, mayor será el tiempo durante el cual se puede mantener el efecto de resistencia a la corrosión y de protección contra la corrosión.

20 Por otro lado, si la cantidad de deposición de Zn aumenta, la procesabilidad, la soldabilidad y otras características requeridas para un material de acero tienden a deteriorarse. Por esta razón, en el chapado con Zn, si es posible, se está buscando la exhibición de una alta resistencia a la corrosión mediante una cantidad de deposición más pequeña.

Además, en los últimos años, el agotamiento de los recursos de Zn se ha considerado un problema. Para reducir la cantidad de Zn usada, se está buscando un chapado de Zn que tenga una alta resistencia a la corrosión mediante una baja cantidad de deposición.

25 Para obtener una resistencia a la corrosión suficiente mediante una baja cantidad de deposición de chapado de Zn, se agrega un elemento de aleación al recubrimiento de Zn para mejorar la resistencia a la corrosión. Hasta ahora se han hecho numerosos intentos. En la actualidad, se están utilizando ampliamente los chapados de aleaciones de Zn-Ni, chapados de aleaciones de Zn-Fe, etc., particularmente para chapas de acero para automóviles. Los chapados de aleaciones de Zn-Al también se están utilizando ampliamente para materiales de construcción.

30 En particular, para mejorar aún más la resistencia a la corrosión en los chapados de aleaciones de Zn-Al, se están desarrollando métodos para agregar Mg o Si. Por ejemplo, la capa de chapado de aleación del acero de superior resistencia a la corrosión descrita en la Publicación de Patente Japonesa (A) No. 2002-60978 contiene, en % en masa, Al: 1 a 50% y Mg: 0,1 a 20%.

35 Además, en el chapado con aleaciones de Zn-Mg descrito en la Publicación de Patente Japonesa (A) No. 2005-82834, la capa de chapado de aleación contiene, en % en masa, de 0,05 a 3% de Mg, con lo que se obtiene una resistencia a la corrosión. En esta técnica anterior, el contenido de Mg de la capa de chapado es a lo sumo, en % en masa, 20% aproximadamente.

De esta manera, en la técnica anterior, el contenido de Mg se ha mantenido bajo. Hay principalmente tres razones para esto.

40 La primera razón es que, si se agrega Mg en una concentración alta, aumenta la posibilidad de aumentar el punto de fusión del baño de chapado y que, incluso después del chapado, aumenta la posibilidad de formación de compuestos intermetálicos que causan el deterioro de la procesabilidad.

45 Cuando se agrega Mg al baño de Zn, el Mg puede disolverse con relativa facilidad hasta un % en masa de aproximadamente 3%. Esto se debe a que el Mg agregado forma $MgZn_2$ (compuesto intermetálico) y este $MgZn_2$ forma una composición eutéctica con Zn y causa que el punto de fusión descienda.

Sin embargo, si se agrega Mg por encima del 3%, la cantidad de formación de $MgZn_2$ aumenta y el resultado se desvía de una composición eutéctica, por lo que el punto de fusión del baño de chapado aumenta rápidamente y la viscosidad del baño de chapado aumenta.

50 Además, si la cantidad de adición de Mg se acerca al 20%, el Mg agregado forma insolubles y aumenta la cantidad de escoria producida. El Mg se acumula en la escoria en la superficie del baño de chapado en una alta concentración. Dependiendo de la atmósfera, éste entra en ignición en la superficie del baño. El chapado se vuelve difícil.

Además, si se agrega Mg en una alta concentración de 10% o más, en la capa de chapado de aleación después de la solidificación se forman compuestos intermetálicos y una capa de aleación en grandes cantidades.

5 Los compuestos intermetálicos presentes en la capa de chapado de aleación y la capa de aleación formada en el límite de la lámina de acero y la capa de chapado tienen poca capacidad de deformación plástica, por lo que si se utiliza una composición de baño de chapado que contenga Mg en una alta concentración, se forma una capa de chapado que tiene mala procesabilidad y se vuelven notables los problemas de agrietamiento de la capa de chapado y la descamación de la lámina de acero.

10 Debido a las condiciones anteriores que permiten la formación del chapado y al problema de la procesabilidad de la capa de chapado, hasta ahora la cantidad de Mg agregado se ha considerado limitada a alrededor de un % en masa de alrededor del 20%.

La segunda razón por la que el contenido de Mg se ha mantenido bajo es que el Mg tiene una mala reactividad con el Fe. El Mg no forma compuestos intermetálicos con el Fe y no disuelve el Fe en absoluto (por ejemplo, *Journal of the Japan Institute of Metals*, vol. 59, no. 3 (1995), p. 284 to 289).

15 Además, el Mg se oxida fácilmente. Una película de óxido de Mg causa el deterioro de la humectabilidad con el Fe, lo que da lugar al deterioro de la adherencia.

Incluso con el chapado de aleación de Zn-Mg o el chapado de aleación de Zn-Mg-Al, la cantidad activa de Zn o Al se hace más pequeña debido al Mg agregado. Por lo tanto, se suprime la formación de una capa de aleación de Zn-Fe o una capa de aleación de Al-Fe que contribuye a la adhesión entre la capa de chapado y el Fe.

20 Como resultado, en el chapado con aleación de Zn-Mg, cuanto mayor sea la concentración de Mg, más difícil será asegurar la adhesión. En el momento de procesar, la capa de chapado se descama fácilmente, etc. Por lo tanto, solo fue posible fabricar un material de acero chapado con aleación con propiedades de material inferiores.

La tercera razón por la que el contenido de Mg se ha mantenido bajo es que se creía que con una composición de chapado que contiene Mg en una concentración alta, la resistencia a la corrosión se vuelve peor.

25 El Mg es el metal que más fácilmente se oxida entre los metales de uso práctico, por lo que incluso con un chapado con una aleación con una concentración de Mg de un % en masa del 50% o más, se ha creído que el Mg se oxidaría y la resistencia a la corrosión se volvería mala y carecería de sentido práctico.

Debido a estas razones, un material de acero provisto de una capa de chapado de Zn por inmersión en caliente que contiene Mg en una alta concentración genera preocupaciones en términos de producción y rendimiento y no ha existido hasta ahora.

30 En la Publicación de Patente Japonesa (A) No. 8-13186 se describe un método para producir mediante galvanoplastia una lámina de acero chapado provista de una capa de chapado de aleación de Zn-Mg que contiene 35% en masa o más de Mg.

35 Hasta ahora, los métodos para producir material de acero chapado provisto de una capa de chapado de Zn-Mg que contiene Mg en una concentración alta han sido todos métodos ineficientes, tales como los métodos de galvanoplastia que usan sales fundidas o disolventes no acuosos. Todavía no se ha propuesto un método de producción que utilice el método de chapado por inmersión en caliente de superior eficiencia.

Además, el método para producir una lámina de acero chapada con Zn-Mg utilizando el método de chapado por deposición de vapor que utiliza el punto de fusión bajo y la alta presión de vapor de Mg se ha descrito en "*Nisshin Steel Technical Reports*, No. 78 35 (1998), 18-27".

40 De acuerdo con este método de producción, se cree que es posible producir una lámina de acero chapada provista de una capa de chapado que contenga Mg en una alta concentración, pero es necesaria la deposición en estado de vapor en el orden de Zn → Mg → Zn. Si se compara con el método de chapado por inmersión en caliente, es un método de producción ineficiente.

45 Además, la concentración de Mg de la capa de chapado de una lámina de acero chapada con Zn-Mg producida por el método de producción descrito en "*Nisshin Steel Technical Reports*, No. 78 35 (1998), 18-27" es 11 a 13% en masa. No se está estudiando una capa de chapado de aleación de Mg-Zn que contiene Mg en una concentración alta y su rendimiento no ha sido descrito en absoluto.

50 La concentración de Mg de la capa de chapado de los materiales de acero chapados por inmersión en caliente descritos hasta ahora ha sido como máximo, en % en masa, solo el 20%. Casi todas las investigaciones en este campo se han limitado al intervalo de Mg del 20% o menos.

Hasta ahora, en realidad nunca se ha estudiado el chapado por inmersión en caliente que contiene Mg en una alta concentración. Por lo tanto, hasta ahora nunca se han aclarado las propiedades de una capa de chapado por inmersión en caliente que contiene Mg en una alta concentración.

Descripción de la invención

5 La presente invención tiene como objeto la provisión de un material de acero chapado con una aleación metálica por inmersión en caliente que comprende un material de acero chapado provisto de una capa de chapado de aleación de Mg-Zn por inmersión en caliente que contiene Mg en una alta concentración y que consigue tanto adhesión como resistencia a la corrosión.

Los inventores estudiaron la adición de Mg en una alta concentración como un medio para obtener una alta resistencia a la corrosión en el chapado de Zn por inmersión en caliente.

10 Como resultado, los inventores descubrieron que si se ajusta la composición del baño en un intervalo específico de composición en un baño de chapado de Zn basado en Mg que contiene Mg en una concentración alta, es posible reducir el punto de fusión del baño de chapado por inmersión en caliente a menos que el punto de ignición del Mg y reducir tanto la viscosidad del baño de chapado como la cantidad de producción de escoria y es posible producir por inmersión en caliente un material de acero chapado provisto de una capa de chapado de aleación basada en Mg. Advértase que, a veces, en lo que sigue a "Zn basado en Mg" se le denomina como "Mg-Zn".

15 Además, los inventores investigaron las propiedades físicas y la estructura de la sección transversal de esta capa de chapado de aleación de Mg-Zn y, como resultado, descubrieron que en un chapado de aleación de bajo contenido de Mg, se eliminaba la formación de una capa de aleación de Zn-Fe, etc., que contribuía a la adhesión del chapado, pero si se incluye Mg en una concentración alta, si el Zn está presente en la capa de chapado hasta cierto punto, el Fe se difunde desde el material de la matriz a la capa de chapado y permite asegurar la adhesión.

20 Además, descubrieron que la adherencia de una capa de chapado de aleación de Zn basada en Mg con una lámina de acero se mejora aún más si se aplica a la lámina de acero un pre-chapado con una película metálica de Ni, Cu, Sn, etc.

Además, los inventores descubrieron que, en parte del intervalo de composiciones de la presente invención, es posible formar una fase amorfa con una velocidad de enfriamiento práctica y que, si la fase amorfa se convierte en un porcentaje en volumen del 5% o más, se pueden suprimir los defectos que forman los puntos de inicio del pelado y el agrietamiento de la capa de chapado y los efectos perjudiciales de los compuestos intermetálicos.

25 Además, los inventores descubrieron que la resistencia a la corrosión de la capa de chapado de aleación basada en Mg de la presente invención es superior a la de la capa de chapado de Zn por inmersión en caliente convencional, pero al incorporar una fase amorfa, la resistencia a la corrosión se mejora respecto a una capa de chapado de la misma composición, pero que solamente comprende una fase cristalina dependiendo de las condiciones de uso.

30 Incluso si la capa de chapado no es una fase amorfa, sino cristalina, en parte del intervalo de composiciones de la presente invención, es posible congelar la fase estable a alta temperatura sin que exista el estado de equilibrio a temperatura ambiente tal como está hasta la temperatura ambiente mediante una velocidad de enfriamiento práctica.

Además, los inventores descubrieron que una capa de chapado que contiene esta fase estable a alta temperatura tiene una resistencia a la corrosión y una capacidad de protección contra la corrosión por sacrificio extremadamente superiores, por lo que puede utilizarse como una capa de chapado de alta resistencia a la corrosión y alta capacidad de protección contra la corrosión por sacrificio, nunca antes existente en el pasado.

35 La dificultad de formar una capa de chapado que contenga una fase amorfa, una fase estable a alta temperatura u otra fase de no equilibrio en la superficie de la lámina de acero se debe al hecho de que, después del chapado por inmersión en caliente, es necesario enfriar la capa de chapado mediante una gran velocidad de enfriamiento.

40 Los inventores estudiaron el objetivo de formar fácilmente una capa de chapado de aleación de Mg-Zn por inmersión en caliente que contenga esta fase de no equilibrio en la superficie de la lámina de acero y separar el proceso de chapado por inmersión en caliente y el proceso de enfriamiento.

Como resultado, alcanzaron la serie de procesos térmicos de recalentamiento y enfriamiento rápido. Se dejó que las láminas de acero chapadas con aleación de Mg-Zn se enfriaran de manera natural después del chapado (en lo que sigue, este recalentamiento y enfriamiento rápido a veces se denomina "recalentamiento/enfriamiento rápido").

45 Usualmente, si se chapa, se recalienta a continuación un material de acero chapado provisto de una capa de chapado por inmersión en caliente que contiene Al o Zn, el Fe suministrado por el material de acero chapado y el Al y/o el Zn en la capa de chapado forman capas de compuestos intermetálicos (aleación) (en lo que sigue, algunas veces a esto se le denomina "aleación").

50 Sin embargo, los inventores descubrieron que al recalentar/enfriar rápidamente mediante un control de temperatura específico en un intervalo específico de composiciones en la capa de chapado con una aleación de Mg-Zn por inmersión en caliente de la presente invención, es posible suprimir la aleación del Fe y el Al o la aleación del Fe y el Zn.

Es decir, en un intervalo específico de composiciones, es posible volver a fundir la capa de chapado mientras que se suprime la aleación. Si se utiliza esto, incluso con una línea de chapado ordinaria que no cuenta con las

instalaciones de enfriamiento super rápido, es posible realizar primero un enfriamiento lento para fabricar un material de acero chapado provisto de un chapado de aleación de Mg-Zn en fase de equilibrio por inmersión en caliente, luego, fuera de línea o en línea, recalentar y enfriar rápidamente este material de acero para producir una lámina de acero chapado provista de una capa de chapado por inmersión en caliente en fase no de equilibrio.

- 5 Es decir, al separar el proceso de enfriamiento rápido requerido para obtener una fase de no equilibrio de la pieza de chapado por inmersión en caliente, es posible formar fácilmente una capa de chapado de fase de no equilibrio de aleación Mg-Zn por inmersión en caliente que contiene una fase amorfa o una fase estable a alta temperatura en el material de acero.

La presente invención se realizó basándose en el descubrimiento anterior y tiene como su esencia lo siguiente:

- 10 (1) Un material de acero chapado de una aleación basada en Mg caracterizado por estar provisto de una capa de chapado de aleación basada en Mg por inmersión en caliente.
- (2) Un material de acero chapado de una aleación basada en Mg caracterizada por estar provisto de una capa de chapado de una aleación basada en Mg por inmersión en caliente que contiene Zn: 15% en átomos a menos que 45% en átomos.
- 15 (3) Un material de acero chapado con una aleación basada en Mg caracterizada por estar provisto de una capa de chapado de una aleación basada en Mg que contiene Zn: 15% en átomos a menos que 45% en átomos y además contiene uno o más elementos seleccionados de un grupo de elementos A: Si, Ti, Cr, Cu, Fe, Ni, Zr, Nb, Mo y Ag en un total de 0,03 a 5% en átomos.
- (4) Un material de acero chapado de una aleación basada en Mg caracterizado por estar provisto de una capa de chapado de una aleación basada en Mg por inmersión en caliente que contiene Zn: 15% en átomos o más y Mg: por encima de 35% en átomos y que además contiene uno o más elementos seleccionados del grupo de elementos B: Al, Ca, Y y La en un total de 0,03 a 15% en átomos.
- 20 (5) Un material de acero chapado con una aleación basada en Mg caracterizada por estar provisto de una capa de chapado con una aleación basada en Mg por inmersión en caliente que contiene Zn: 15% en átomos o más y Mg: por encima de 35% en átomos y que además contiene uno o más elementos seleccionados del grupo de elementos B: Al, Ca, Y y La (B1) en un total de 0,03 a 15% en átomos cuando Mg: por encima de 55% en átomos y (B2) en un total de 2 a 15% cuando Mg: 55% en átomos o menos.
- 25 (6) Un material de acero chapado de una aleación basada en Mg como se establece en (4) o (5), caracterizado porque dicha capa de chapado de una aleación basada en Mg por inmersión en caliente contiene Mg: 85% en átomos o menos.
- 30 (7) Un material de acero chapado de una aleación basada en Mg como se establece en (4) o (5), caracterizado porque dicha capa de chapado de una aleación basada en Mg por inmersión en caliente contiene Mg: 55 a 85% en átomos.
- (8) Un material de acero chapado de una aleación basada en Mg como se establece en una cualquiera de (4) a (7) caracterizado porque dicha capa de chapado de una aleación basada en Mg por inmersión en caliente contiene además uno o más elementos seleccionados del grupo de elementos A: Si, Ti, Cr, Cu, Fe, Ni, Zr, Nb, Mo y Ag en un total de 0,03 a 5% en átomos.
- 35 (9) Un material de acero chapado de una aleación basada en Mg como se establece en uno cualquiera de los apartados (1) a (8) caracterizado porque dicha capa de chapado de una aleación basada en Mg por inmersión en caliente contiene Zn: 15% en átomos a menos que 45% en átomos y contiene una fase amorfa en un porcentaje en volumen del 5% o más.
- 40 (10) Un material de acero chapado con una aleación basada en Mg caracterizada por estar provisto de una capa de chapado de una aleación basada en Mg que contiene Zn: 15% en átomos a menos que 44,97% en átomos, que además contiene uno o más elementos seleccionados del grupo compuesto de elementos del grupo de elementos A: Si, Ti, Cr, Cu, Fe, Ni, Zr, Nb, Mo y Ag y el grupo de elementos B': Ca, Y y La en un total de elementos del grupo de elementos A de 0,03 a 5% en átomos y además un total de elementos del grupo de elementos B' de 0,03 a 15% en átomos (donde, cuando dicho total es menor que 0,03 a 5% en átomos, Mg: por encima de 55% en átomos y cuando 5 a 15% en átomos, Zn: menos que 40% en átomos), y que contiene una fase amorfa en un porcentaje en volumen de 5% o más.
- 45 (11) Un material de acero chapado con una aleación basada en Mg como se indica en cualquiera de (1) a (8) caracterizado porque dicha capa de chapado de una aleación basada en Mg por inmersión en caliente contiene un compuesto intermetálico Zn_3Mg_7 en una relación de intensidades de rayos X (relación de la intensidad de picos de difracción de Zn_3Mg_7 (excluyendo el pico de difracción del espaciado entre planos de difracción de 0,233 nm) en la suma de todas las intensidades de los picos de difracción que aparecen en el espaciado entre planos de difracción de 0,1089 a 1,766 nm (excluyendo el pico de difracción del espaciado entre planos de difracción de 0,233 nm) de
- 50
- 55

10% o más.

5 (12) Un material de acero chapado con una aleación basada en Mg caracterizado por estar provisto de una capa de chapado de una aleación basada en Mg por inmersión en caliente que contiene Zn: 20% en átomos o más y Mg: 50% a 75% en átomos, que además contiene uno o más elementos seleccionados del grupo de elementos B: Al, Ca, Y y La en un total de 0,03 a 12% en átomos (donde cuando dicho total es de 1 a 12% en átomos, el contenido de Al es: 1% en átomos o más), y que contiene un compuesto intermetálico Zn_3Mg_7 en una cantidad requerida.

10 (13) Un material de acero chapado con una aleación basada en Mg como se indica en uno cualquiera de los apartados (1) a (8), caracterizado porque dicha capa de chapado de una aleación basada en Mg por inmersión en caliente contiene una fase de no equilibrio obtenida al mantener dicha capa de chapado a una temperatura de un punto de fusión del chapado de aleación basada en Mg hasta (punto de fusión del chapado de aleación basada en Mg + 100°C) durante 1 minuto o menos, y a continuación enfriándola rápidamente.

(14) Un material de acero chapado con una aleación basada en Mg como se establece en (13), caracterizado porque dicha fase de no equilibrio es una o ambas de una fase amorfa y un compuesto intermetálico Zn_3Mg_7 .

15 (15) Un material de acero chapado en una aleación basada en Mg como se establece en (13) o (14), caracterizado porque dicho enfriamiento rápido es enfriamiento con agua o enfriamiento con agua nebulizada.

(16) Un material de acero chapado con una aleación basada en Mg como se establece en uno cualquiera de los apartados (1) a (15), caracterizado porque la interfaz entre dicha capa de chapado de aleación basada en Mg por inmersión en caliente y el material de acero está provista de una capa de pre-chapado compuesta de uno o más elementos seleccionados de Ni, Cu, Sn, Cr, Co y Ag.

20 (17) Un material de acero chapado con una aleación basada en Mg según se establece en uno cualquiera de los apartados (1) a (16), caracterizado porque dicha capa de chapado de aleación basada en Mg por inmersión en caliente contiene un resto hasta 100% de Mg e impurezas inevitables.

La presente invención (material de acero chapado de una aleación basada en Mg) permite la producción por el procedimiento habitual de chapado por inmersión en caliente, por lo que es superior en universalidad y economía.

25 Además, la capa de chapado de aleación de Mg-Zn por inmersión en caliente de la presente invención permite una resistencia a la corrosión superior a la de una capa de chapado con Zn por inmersión en caliente a la vez que mantiene baja la concentración de Zn, lo que contribuye al ahorro de recursos de Zn.

30 Además, la capa de chapado de una aleación basada en Mg por inmersión en caliente de la presente invención es excelente no solo por su resistencia a la corrosión, sino también por su procesabilidad, por lo que la presente invención puede ser ampliamente utilizada como miembro estructural o miembro funcional en automóviles, materiales de construcción y electrodomésticos.

Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 es una vista que muestra la región de composiciones en la que el punto de fusión llega a 580°C o menos debido a la adición de Al, Ca, Y y/o La.

35 La Fig. 2 es una vista que muestra la región de composiciones en la que el punto de fusión llega a 520°C o menos debido a la adición de Al, Ca, Y y/o La.

La Fig. 3 es una vista que muestra la región de composiciones en la que se obtiene una fase amorfa.

La Fig. 4 es una vista que muestra un diagrama de fases de una aleación binaria de Mg-Zn.

La Fig. 5 es una vista que muestra la región de composiciones en la que se obtiene Zn_3Mg_7 .

40 La Fig. 6 es una vista que muestra la estructura de la sección transversal de una capa de chapado (fase cristalina) de Mg - Zn al 25% en átomos - Ca al 5% en átomos.

La Fig. 7 es una vista que muestra la estructura en sección transversal de una capa de chapado (fase amorfa) de Mg - Zn al 25% en átomos - Ca al 5% en átomos.

45 La Fig. 8 es una vista que muestra un patrón de difracción de rayos X de una capa de chapado (fase amorfa) de Mg - Zn al 25% en átomos - Ca al 5% en átomos.

La Fig. 9 es una vista que muestra una imagen FE-TEM (imagen de campo brillante) cerca de la interfaz de una capa de chapado (fase amorfa) de Mg - Zn al 25% en átomos - Ca al 5% en átomos.

La Fig. 10 es una vista que muestra los resultados del análisis elemental por EDX en el punto de cruce en la imagen FE-TEM mostrada en la Fig. 9.

La Fig. 11 es una vista que muestra un patrón de difracción de haz de electrones en el punto de cruce en la imagen FE-TEM mostrada en la Fig. 9.

La Fig. 12 es una vista que muestra un patrón de difracción de rayos X de una capa de chapado (fase amorfa, Zn_3Mg_7) del Núm. 16 en la Tabla 9 de Mg - Zn al 25% en átomos - Ca al 5% en átomos - Al al 4% en átomos.

- 5 La Fig. 13 es una vista que muestra un patrón de difracción de rayos X de una capa de chapado (Zn_3Mg_7) del No. 3 en la Tabla 9 de Mg - Zn al 27% en átomos - Ca al 1% en átomos - Al al 6% en átomos.

- 10 La Fig. 14 es una vista que muestra el patrón de difracción de rayos X de una capa de chapado del Núm. 3 en la Tabla 9 (en la figura, 10) de Mg - Zn al 27% en átomos - Ca al 1% en átomos - Al al 6% en átomos, el patrón de difracción de rayos X de una capa de chapado del No. 6 (en la figura, 11) de Mg - Zn al 27% en átomos - Ca al 1% en átomos - Al al 8% en átomos, el patrón de difracción de rayos X de una capa de chapado del Núm. 7 (en la figura, 12) de Mg - Zn al 27% en átomos - Ca al 1% en átomos - Al al 10% en átomos, y el patrón de difracción de rayos X de una capa de chapado del Núm. 8 (en la figura, 13) Mg - Zn al 27% en átomos - Ca al 1% en átomos - Al al 13% en átomos.

La Fig. 15 es una vista que muestra el modo de un ensayo de corrosión por ciclos.

- 15 La Fig. 16 es una vista que muestra los aspectos de la corrosión en los resultados de los ensayos de corrosión por ciclos de acuerdo con los materiales de ensayo de la invención y los materiales de ensayo comparativos.

La Fig. 17 es una vista que muestra la morfología de corrosión en la sección transversal de la lámina de acero del Material 1 del Ensayo Comparativo.

- 20 La Fig. 18 es una vista que muestra la morfología de corrosión en la sección transversal de la lámina de acero del Material 2 del Ensayo Comparativo.

La Fig. 19 es una vista que muestra la morfología de corrosión en la sección transversal de los productos de corrosión del Material de Ensayo 1 de la Invención (hasta 21 ciclos).

La Fig. 20 es una vista que muestra la morfología de la corrosión en la sección transversal de los productos de corrosión del Material de Ensayo 1 de la Invención (después de 21 ciclos a 56 ciclos).

- 25 La Fig. 21 es una vista que muestra la morfología de corrosión en la sección transversal de los productos de corrosión del Material de Ensayo 2 de la invención (hasta 21 ciclos).

La Fig. 22 es una vista que muestra la morfología de corrosión en la sección transversal de los productos de corrosión del Material de Ensayo 2 de la Invención (después de 21 ciclos a 56 ciclos).

- 30 La Fig. 23 es una vista que muestra los resultados del examen por EPMA de la sección transversal de los productos de corrosión formados en 42 ciclos del Material de Ensayo 1 de la Invención.

La Fig. 24 es una vista que muestra los resultados del examen por EPMA de la sección transversal de los productos de corrosión formados en 42 ciclos del Material de Ensayo 2 de la Invención.

La Fig. 25 es una vista que muestra un diagrama de fases de una aleación de Al-Mg.

La Fig. 26 es una vista que muestra un diagrama de fases de una aleación de Cu-Mg.

- 35 La Fig. 27 es una vista que muestra un diagrama de fases de una aleación de Ni-Mg.

El mejor modo de llevar a cabo la invención

A continuación, se explicará la presente invención en detalle.

- 40 Intrínsecamente, el Mg es un metal extremadamente difícil de depositar sobre un material de acero mediante el método de chapado en caliente. Esto se debe al hecho de que (i) el Mg no reacciona mucho con el Fe y, además, (ii) el Mg no se disuelve mucho en el Fe (incluso si se disuelve, aproximadamente 10 ppm), es decir, se deba a la deficiente compatibilidad entre los elementos.

Por esta razón, a la inversa, es posible utilizar la mala compatibilidad para usar el material de acero tal como es como un material "crisol" para fundir el Mg. Es decir, si se usa un "crisol" de acero para fundir el Mg, el "crisol" no se dañará y se puede mantener el Mg fundido.

- 45 Debido a las razones anteriores y la propiedad de la actividad del Mg de entrar en ignición fácilmente en el punto de fusión, no ha sido posible formar una capa de chapado de Mg o una capa de chapado de una aleación basada en Mg que contenga Mg en una concentración alta (por ejemplo, una aleación de Zn basada en Mg) en un material de acero por el método de chapado por inmersión en caliente.

- 5 Sin embargo, el Mg es un metal con un bajo potencial de corrosión y un efecto extremadamente superior de protección contra la corrosión por sacrificio para un material de acero. Los inventores tomaron nota de este punto superior e investigaron intensamente la técnica de formación por el método de chapado por inmersión en caliente de una capa de chapado de una aleación basada en Mg (por ejemplo, aleación de Zn basada en Mg) que contiene Mg en una alta concentración en la superficie de un material de acero. Como resultado, descubrieron que (x) si se utiliza un baño de chapado de una aleación de Zn basada en Mg compuesta de Mg a la cual se agrega una cantidad requerida de Zn para formar una lámina de acero chapado, es posible formar sobre la superficie de la lámina de acero una capa de chapado de una aleación de Zn basada en Mg de superior adhesión con la lámina de acero.
- 10 Adviértase que, en lo que sigue, la "capa de chapado de aleación" y la "capa de chapado", a menos que particularmente se explique lo contrario, significan una "capa de chapado de aleación compuesta de una fase cristalina" y una "capa de chapado compuesta de una fase cristalina".
- En el método de formación de una capa de chapado de aleación basada en Mg de la presente invención, se emplea la técnica de adición de Zn al Mg basada en el anterior descubrimiento (x). Es decir, en la presente invención, la técnica de "agregar Zn al Mg" forma la base de la presente invención.
- 15 Si se intenta formar la capa de chapado de aleación basada en Mg de la presente invención mediante la técnica convencional de agregar una alta concentración de Mg al Zn, junto con el aumento en la cantidad de adición de Mg, como se explicó anteriormente, la cantidad de producción de $MgZn_2$ aumenta, el punto de fusión del baño de chapado aumenta y la viscosidad de la laminación aumenta. La disolución de Mg en Zn ya no es posible a una cierta concentración. El Mg restante no disuelto termina entrando en ignición en la atmósfera.
- 20 Por otra parte, cuando se agrega Zn al Mg como con la técnica de adición de la presente invención, no surge el fenómeno mencionado anteriormente. La adición de Zn al Mg no se ha considerado hasta ahora, pero los inventores realizaron una investigación intensiva y, como resultado, descubrieron una técnica para agregar Zn al Mg.
- Si se añade Zn al Mg, ya que la composición (Mg: 70% en átomos - Zn: 30%) es una composición eutéctica, si la cantidad de adición de Zn aumenta, la viscosidad del baño de chapado cae.
- 25 Como aleaciones de Mg que exhiben diagramas de fase similares a un diagrama de fase de Zn-Mg, hay una aleación de Al-Mg, una aleación de Cu-Mg y una aleación de Ni-Mg. Para referencia, la Fig. 25 muestra un diagrama de fases de una aleación de Al-Mg, la Fig. 26 muestra un diagrama de fases de una aleación de Cu-Mg, y la Fig. 27 muestra un diagrama de fases de una aleación de Ni-Mg.
- 30 Como se entenderá a partir de estas figuras, si se agrega Al, Cu o Ni en una cantidad de 10 a 30% en átomos, se forma una composición eutéctica con Mg. La composición eutéctica difiere en relación atómica con la composición eutéctica de la aleación de Mg-Zn, pero los inventores creían que el Al, Cu y Ni son elementos provistos de funciones similares al Zn.
- 35 La razón por la cual no era posible agregar una alta concentración de Mg al Zn hasta ahora era que el compuesto intermetálico $MgZn_2$ se producía en el momento de la adición del Mg, pero, en la presente invención, se empleó la técnica de agregar Zn al Mg para evitar la producción de $MgZn_2$ y, por lo tanto, se hizo posible la formación de una capa de chapado de aleación de Zn basada en Mg que contenía Mg en una alta concentración sobre la superficie del material de acero.
- 40 Para agregar más simplemente Zn al Mg, primero se prepara una pequeña cantidad de lingote de Mg-Zn con alto contenido de Mg en una atmósfera de argón. Este lingote se funde en la atmósfera y se agregan alternativamente Mg y Zn para aumentar las cantidades fundidas para que no se desvíen mucho de la composición eutéctica (Mg: 70% en átomos, Zn: 30% en átomos).
- 45 La composición eutéctica de aleación de Mg-Zn funde cerca de 350°C, por lo que es posible evitar la ignición del Mg (punto de ignición 560°C). La fusión del Mg en la atmósfera es acompañada por el peligro de iniciar incendios y explosiones, por lo que es preferible fundirlo tanto como sea posible en una atmósfera de argón u otra atmósfera inerte. Sin embargo, la cantidad de la aleación de Mg-Zn objetivo es grande, por lo que cuando no es posible preparar toda la cantidad objetivo de aleación de Mg-Zn en una atmósfera de argón, es preferible emplear la técnica de preparar solo la aleación semilla en una atmósfera de argón en la forma anterior, y luego agregar alternativamente Mg y Zn en la atmósfera.
- 50 Ténganse en cuenta que, para suprimir la ignición del Mg y la producción de óxidos negros, es suficiente agregar Ca al Mg al mismo tiempo que se agrega el Zn. La razón por la cual el Mg se estabiliza debido a la adición de Ca es, como una de las razones, que el Ca se oxida más fácilmente que el Mg.
- 55 Los inventores utilizaron el baño de chapado de aleación basado en Mg preparado por el método de adición de la presente invención para formar una capa de chapado de aleación basada en Mg sobre una lámina de acero e investigaron la morfología de corrosión en dicha lámina de acero chapada.
- Además, compararon los resultados de sus investigaciones y la morfología de la corrosión en la lámina de acero

convencional chapada de aleación Zn por inmersión en caliente.

Sometieron la presente invención y las láminas de acero chapadas convencionales a ensayos de corrosión por ciclos para investigarlas.

La Fig. 15 muestra los modos del ensayo de corrosión por ciclos.

5 El ensayo de corrosión por ciclos utilizado en la presente memoria es un ensayo de corrosión desarrollado para coincidir relativamente bien con el estado real de corrosión en el ensayo de exposición general. El desarrollo se llevó a cabo mediante la reducción de la concentración de sal en el proceso de rociado con sal en un ensayo de corrosión acelerada que se ha sido establecido como un ensayo de corrosión que coincide con el estado real de corrosión de la lámina de acero para automóviles.

10 Los inventores realizaron los ensayos cíclicos y, como resultado, aprendieron que la morfología de la corrosión en un material de acero chapado de una aleación basada en Mg de la presente invención difiere sustancialmente en la morfología de la corrosión en el material convencional de acero chapado de aleación de Zn por inmersión en caliente. Específicamente, aprendieron lo siguiente:

15 (y) En una capa de chapado con una concentración suficientemente alta de Mg, la mayoría de los productos de corrosión son $Mg(OH)_2$, carbonato de magnesio básico y otros "productos de corrosión compuestos principalmente de Mg".

20 (z) Los "productos de corrosión compuestos principalmente de Mg" muestran un efecto de protección del metal de hierro mucho más intenso que los productos de corrosión compuestos principalmente de Zn y suprimen notablemente la formación de óxido rojo incluso después de que todos los cambios del metal del chapado a los productos de corrosión.

En la presente memoria se explicarán parte de los resultados de los ensayos de corrosión cíclicos hasta obtener el descubrimiento (y) y el descubrimiento (z).

Los inventores utilizaron los siguientes cuatro tipos de materiales de ensayo para los ensayos de corrosión por ciclos:

25 (1) Lámina de acero provista de una capa de chapado (amorfa, espesor de la capa: 10 μm) de aleación de Mg al 68% en átomos – Zn al 27% en átomos – Ca al 5% en átomos (Material de Ensayo de la Invención 1).

(2) Lámina de acero provista de una capa de chapado (cristalina, espesor de la capa: 10 μm) de aleación de Mg al 68% en átomos - Zn al 27% en átomos – Ca al 5% en átomos (Material de Ensayo de la Invención 2).

(3) Lámina de acero provista de una capa de chapado de Zn por inmersión en caliente (espesor de la capa: 14 μm) (Material de Ensayo Comparativo 1 (material disponible comercialmente)).

30 (4) Lámina de acero provista de una capa de chapado de aleación de Zn-Al-Mg por inmersión en caliente (espesor de la capa: 12 μm) (Material de Ensayo Comparativo 2 (material disponible comercialmente)).

La Fig. 16 muestra los aspectos de corrosión de los resultados de los ensayos de corrosión por ciclos según los Materiales de Ensayo de la invención 1 y 2 y los Materiales de Ensayo Comparativos 1 y 2.

35 En el Material de Ensayo Comparativo 1, tras 28 ciclos también se forma óxido rojo en la superficie de la lámina de acero y también se produce corrosión del metal de hierro. En los otros materiales de ensayo, la superficie está cubierta por los productos de corrosión y la corrosión del metal de hierro no se produce.

A los 56 ciclos, en el Material de Ensayo Comparativo 2, se forma óxido rojo en la superficie de la lámina de acero y también se produce corrosión del metal de hierro. Por otra parte, en los Materiales de Ensayo de la Invención 1 y 2, no se forma óxido rojo en la superficie de la lámina de acero y el metal de hierro está protegido.

40 De éstos, se entenderá que la capa de chapado de aleación basada en Mg de la presente invención obtenida por inmersión en caliente es notablemente superior a la capa de chapado de Zn convencional y la capa de chapado de aleación de Zn en resistencia a la corrosión y capacidad de protección contra la corrosión por sacrificio.

A continuación, los inventores examinaron la sección transversal de la lámina de acero chapada con un microscopio óptico para examinar la morfología de la corrosión. La Figs. 17 a 20 muestran los resultados.

45 La Fig. 17 muestra la morfología de la corrosión en la sección transversal de la lámina de acero del Material de Ensayo Comparativo 1 provisto de una capa de chapado de Zn por inmersión en caliente (espesor de la capa: 14 μm). A los 14 ciclos, se forma óxido rojo. Además, de la sección transversal a los 21 ciclos se aprende que, después de la formación de óxido rojo, el metal de hierro se corroe rápidamente.

50 La Fig. 18 muestra la morfología de la corrosión en la sección transversal de la lámina de acero del Material de Ensayo Comparativo 2 provisto de una capa de chapado de aleación de Zn-Al-Mg por inmersión en caliente (espesor

de la capa: 12 μm). A los 56 ciclos, se forma óxido rojo. La velocidad de corrosión de la capa de chapado es lenta, pero los productos de corrosión tienen poca acción protectora del metal de hierro. Incluso si se forman productos de corrosión, el metal de hierro se corroe.

5 La Fig. 19 muestra la morfología de la corrosión tras 21 ciclos en la sección transversal de la lámina de acero del Material de Ensayo de la Invención 1 provisto de una capa de chapado (amorfa, espesor de la capa: 10 μm) de aleación de Mg al 68% en átomos - Zn al 27% en átomos - Ca al 5% en átomos, mientras que la Fig. 20 muestra la morfología de corrosión desde los 21 ciclos a los 56 ciclos.

10 Como se muestra en la Fig. 19, tras 14 ciclos, se formó una pequeña cantidad de los productos de corrosión A. Después de esto, en la sección transversal tras 21 ciclos, los productos de corrosión B se formaron poco a poco a partir de los productos de corrosión A.

Durante este tiempo, el avance de la velocidad de corrosión es rápido en la fase amorfa. Como se muestra en la Fig. 20, tras 28 ciclos, cuando los productos de corrosión B alcanzan los 20 μm , la capa de chapado se convierte casi completamente en una capa de corrosión.

15 Esto no significa que la resistencia a la corrosión de la capa de chapado amorfa cambie rápidamente. Parte de la corrosión de la capa de chapado alcanza la lámina de acero, por lo que la capacidad de resistencia a la corrosión por sacrificio actúa fuertemente y la velocidad de corrosión de la capa de chapado se acelera. Al aumentar el espesor de la capa de chapado, también es posible hacer que la resistencia a la corrosión al comienzo del ensayo de corrosión por ciclos sea excelente.

20 Sin embargo, después de esto, la corrosión se detiene. Incluso con 42 ciclos y los siguientes 56 ciclos, el metal de hierro no se corroe.

Cuando la capa de chapado es una capa amorfa, se requiere tiempo para la formación de los productos de corrosión B con una alta capacidad de protección, pero al final, los productos de corrosión se convierten en una estructura de dos capas de los productos de corrosión A y de corrosión B y suprime la corrosión del hierro metálico.

25 La Fig. 23 muestra el resultado cuando se observa por EPMA la sección transversal de los productos de corrosión formados mediante 42 ciclos del Material de Ensayo de la Invención 1. En el momento de los 42 ciclos, la capa de chapado del Material de Ensayo de la Invención 1 se convierte en el estado de dos capas de los productos de corrosión A y los productos de corrosión B.

30 En los productos de corrosión A de la capa inferior, la concentración de Cl y la concentración de O son altas. Por otra parte, la concentración de Zn, la concentración de Mg y la concentración de Ca son concentraciones promedio. Por otra parte, en la capa superior los productos de corrosión B, la concentración de C, la concentración de O y la concentración de Mg son extremadamente altas.

A partir de estos resultados, los productos de corrosión A están compuestos de un óxido o cloruro de Zn, Mg y Ca. Por otra parte, se puede deducir que los productos de corrosión B están compuestos por compuestos de carbonato de Mg.

35 Por lo tanto, se puede suponer que el efecto de protección contra la corrosión del chapado de aleación basada en Mg se debe probablemente a los compuestos de carbonato de Mg.

Adviértase que, en el punto de 42 ciclos, en la capa de chapado, el frente de corrosión alcanza la interfaz entre la capa de chapado y el metal de hierro, pero se aprendió que no se produjo ninguna disolución de Fe en absoluto.

40 La Fig. 21 muestra la morfología de corrosión hasta 21 ciclos en la sección transversal de la lámina de acero del Material de Ensayo de la Invención 2 provisto de una capa de chapado (cristalina, espesor de la capa: 10 μm) de aleación de Mg al 68% en átomos - Zn al 27% en átomos - Ca al 5% en átomos, mientras que la Fig. 22 muestra la morfología de la corrosión después de los ciclos 21 a 56.

45 Cuando la capa de chapado es cristalina, al principio, se forman los productos de corrosión A y cubren toda la superficie de la capa de chapado (véase 7 ciclos). En este momento, la pérdida de espesor por corrosión es de aproximadamente 5 μm . Esta velocidad de corrosión es la misma que en el caso de una capa de chapado de Zn por inmersión en caliente (Material de Ensayo Comparativo 1).

Sin embargo, los productos de corrosión B se forman inmediatamente a partir de los productos de corrosión A (véase 14 ciclos), por lo que se suprime la corrosión de la capa de chapado y del metal de hierro.

50 La capa de chapado se corroe poco a poco, pero en el medio, la pérdida de chapado se iguala a la de la capa de fase amorfa en la que lleva su tiempo que se formen los productos de corrosión B. En algunos casos, la pérdida por corrosión de la capa cristalina de chapado puede incluso reducirse (véase 28 ciclos de la Fig. 22).

Como se muestra en la Fig. 22, a los 42 ciclos y 56 ciclos, la capa de chapado cambia casi completamente a los productos de corrosión A, pero de la misma manera que la capa amorfa de chapado, la corrosión se detiene y no se

produce corrosión del metal de hierro.

5 La Fig. 24 muestra los resultados de la observación por EPMA de la sección transversal de los productos de corrosión formados mediante 42 ciclos del Material de Ensayo de la Invención 2. La capa de chapado del Material de Ensayo de la Invención 2, de la misma manera que la capa de chapado del Material de Ensayo de la Invención 1, es un estado de dos capas de los productos de corrosión A y los productos de corrosión B.

A partir de las figuras, se entenderá que Cl, O, Zn, Mg y Ca se detectan con fuerza en los productos de corrosión A, y C, O y Mg se detectan en los productos de corrosión B.

A partir de esto, se cree que los productos de corrosión formados son similares a los productos de corrosión formados en el Material de Ensayo de la Invención 1.

10 Al final, cuando la capa de chapado es cristalina, los productos de corrosión B muy protectores contra la corrosión se forman inmediatamente en una etapa relativamente temprana, por lo que la velocidad de corrosión es rápida en la etapa temprana, pero disminuye en la etapa media de la corrosión.

Finalmente, los productos de corrosión se convierten en una estructura de dos capas de los productos de corrosión A y los productos de corrosión B y suprimen la corrosión del metal de hierro.

15 Como se explicó anteriormente, la morfología de la corrosión en el material de acero chapado con aleación a base de Mg de la presente invención en realidad difiere de la morfología de la corrosión en el material de acero convencional chapado con aleación de Zn por inmersión en caliente.

A continuación, se explicarán las razones para limitar la composición de los ingredientes de la capa de chapado de aleación basada en Mg por inmersión en caliente de la presente invención.

20 Para asegurar la adhesión entre la capa de chapado y el material de acero en una capa de chapado de aleación de Mg-Zn por inmersión en caliente, es necesario hacer que el Fe se difunda en la capa de chapado. Por esta razón, es necesario incluir Zn en el baño de chapado por inmersión en caliente. El Zn tiene que estar en una concentración de 15% en átomos o más.

25 Adviértase que, a continuación, a menos que se explique particularmente el %, el % que muestra las composiciones significa % en átomos.

Si el contenido de Zn es inferior al 15%, la actividad del Zn en el baño de chapado es insuficiente, no se produce suficiente difusión del Fe y no se puede obtener una adhesión suficiente entre la capa de chapado y el material de acero. Debido a la difusión, el Fe está a veces contenido en toda la capa de chapado hasta un 3% o aproximadamente.

30 Sin embargo, la concentración difusa de Fe aumenta en la interfaz entre la capa de chapado y la lámina de acero. Cuando el grosor de la capa de chapado es pequeño, la concentración difusa del Fe aumenta.

35 En la presente memoria, el 3% en el caso de aumentar la concentración de Fe es la concentración cuando el espesor de la capa de chapado es de 10 μm o menos. Para mejorar la adherencia de la capa de chapado, se requiere la difusión del Fe, aunque sea leve, pero la cantidad sólo necesita ser del 0,1% en una capa de chapado con un espesor de aproximadamente 10 μm .

Al hacer que el Mg contenga Zn en un 15% a menos que 45%, el punto de fusión del Mg cae notablemente y llega a 520°C o menos. Esto se debe al hecho de que la composición (Mg: 70% - Zn: 30%) es una composición eutéctica binaria (Mg-MgZn₂).

40 El punto de fusión de una composición eutéctica es más bajo que el punto de ignición del Mg, es decir, alrededor de 520°C, por lo que incluso si se realiza un chapado de aleación basada en Mg en la atmósfera, el Mg no entrará en ignición. Por esta razón, una composición eutéctica binaria (Mg-MgZn₂) es la composición óptima como condición de chapado.

45 Si el Zn llega a 45% o más, el resultado termina alejándose de una composición eutéctica binaria, la cantidad de producción de MgZn₂ aumenta, el punto de fusión del baño de chapado aumenta y la viscosidad también aumenta. Además, si el Zn es del 45% o más, es probable que el punto de fusión del baño de chapado exceda el punto de ignición, por lo que Zn tiene que estar en menos que 45%.

50 La resistencia a la corrosión de la capa de chapado de aleación basada en Mg por inmersión en caliente de la presente invención es superior a la resistencia a la corrosión de una capa chapada en Zn por inmersión en caliente de una lámina de acero chapada en Zn por inmersión en caliente. El potencial de corrosión de la capa de chapado de aleación basada en Mg por inmersión en caliente de la presente invención es de -1,0 a -1,5V (en disolución acuosa de NaCl al 0,5%, frente a Ag/AgCl). La capacidad de protección contra la corrosión por sacrificio con respecto al material de acero también es notablemente superior.

Es decir, la capa de chapado de aleación basada en Mg por inmersión en caliente de la presente invención es muy superior a la capa convencional de chapado de Zn por inmersión en caliente en resistencia a la corrosión y en la capacidad de resistencia a la corrosión por sacrificio.

5 Con el fin de aumentar aún más la resistencia a la corrosión de un chapado de aleación basada en Mg por inmersión en caliente, se añaden al baño de chapado uno o más elementos seleccionados de Fe, Cr, Cu, Ag, Ni, Ti, Zr, Mo, Si y/o Nb (grupo de elementos A).

Si estos elementos se agregan en un total de 0,03% o más, la densidad de corriente de corrosión cerca del potencial de corrosión de la curva de polarización obtenida por medición electroquímica comienza a reducirse.

10 Si la cantidad total de adición de los elementos anteriores es superior al 5%, el punto de fusión del baño de chapado aumenta y el chapado se vuelve difícil, por lo que la cantidad total añadida al baño de chapado de los elementos del grupo de elementos A es preferiblemente del 5% o menos.

para mejorar la resistencia a la corrosión también se agregan adecuadamente al baño de chapado uno o más elementos seleccionados de Al, Ca, Y y/o La (grupo de elementos B). Si se agrega un total de hasta el 10%, el punto de fusión y la viscosidad del baño de chapado caerán.

15 Con la adición de un total de 0,03% o más, la densidad de corriente de corrosión cerca del potencial de corrosión de la curva de polarización obtenida por medición electroquímica comienza a reducirse y la resistencia a la corrosión de la capa de chapado mejora, pero si la cantidad total de adición excede 15%, el punto de fusión del baño de chapado se hace más alto, por lo que la cantidad total de adición de los elementos del grupo de elementos B agregados al baño de chapado es preferiblemente del 15% o menos.

20 Además, debido a la adición de Al, Ca, Y y/o La, el punto de fusión y la viscosidad de la aleación de Mg-Zn disminuyen, por lo que incluso si el contenido de Zn es del 45% o más, el punto de fusión del baño de chapado llega a ser menor que el punto de ignición del Mg de 520°C y existe un intervalo de composiciones en el que es posible el chapado en la atmósfera con una aleación basada en Mg.

25 Adviértase que, debido a la adición de Al, Ca, Y y/o La, el punto de ignición de la aleación de Mg-Zn se eleva a aproximadamente 580°C.

La Fig. 1 muestra la región de composición en la que el punto de fusión llega a 580°C o menos debido a la adición de Al, Ca, Y y/o La. En la figura, 1 es la línea del eutéctico binario (Mg-MgZn₂) y 2 es la línea del eutéctico ternario.

Si el contenido de Zn es de 15% o más, el contenido de Mg es superior a 35% y la cantidad total de adición de Al, Ca, Y y/o La es de 0,03 a 15%, la viscosidad del baño de chapado es baja y el punto de fusión es 580°C o menos.

30 Limitando adicionalmente la región de composiciones mostrada en la Fig. 1, el punto de fusión se puede hacer 520°C o menos. La Fig. 2 muestra la región de composiciones donde el punto de fusión se convierte en 520°C debido a la adición de Al, Ca, Y y/o La.

35 Si el contenido de Zn es del 15% a menos que 45%, el contenido de Mg es superior al 35% y la cantidad total de adición de Al, Ca, Y y/o La es del 0,03 al 15%, la viscosidad del baño de chapado es baja y el punto de fusión llega a 520°C o menos.

Incluso si el contenido de Zn es del 45% o más, si el contenido de Mg es superior al 35% y la cantidad total de adición de Al, Ca, Y y/o La es de 2 a 15%, la viscosidad del baño de chapado es baja y el punto de fusión llega a ser 520°C o menos.

40 La cantidad total de adición de los elementos del grupo de elementos B se hace 0,03 a 15%, ya que se cree que cerca de la concentración del elemento de 7,5%, hay una línea de eutéctico ternario formada por los elementos del grupo de elementos B, Mg, y MgZn₂ (en la Fig. 2, véase "2"), y el estado líquido de la aleación de Mg-Zn se estabiliza cerca de esta composición de eutéctico ternario.

45 Por esta razón, incluso si el contenido de Zn es del 45% o más y el chapado está lejos de ser una composición eutéctica binaria, es posible aproximarse a una línea de eutéctico ternario mediante la adición de elementos del grupo de elementos B y el estado líquido de la aleación de Mg-Zn estabiliza.

Sin embargo, si se agregan los elementos del grupo de elementos B en un total de más que 15%, el chapado se desvía en gran medida de la línea del eutéctico ternario, el punto de fusión de la aleación de Mg-Zn aumenta y el chapado de aleación basada en Mg se torna difícil, por lo que el límite superior de la cantidad total de adición de los elementos del grupo de elementos B es preferiblemente del 15%.

50 Además, si el contenido de Mg llega a ser del 35% o menos, pronto ya no existe una línea eutéctica. Incluso si se ajusta la cantidad de adición del grupo de elementos B, aumentan las cantidades de producción de MgZn₂, CaZn₅, etc., el punto de fusión del baño de chapado es de 520°C o más, y el chapado de aleación basada en Mg resulta difícil. Por lo tanto, el límite inferior de Mg llega a ser superior al 35%.

En el caso de un chapado de aleación de Mg-Zn, si se aumenta la velocidad de enfriamiento en el intervalo de composiciones de Zn de 15% a menos que 45%, es posible obtener una fase amorfa.

5 Si la capa de chapado contiene una fase amorfa en una cantidad, en porcentaje en volumen de la capa de chapado, de 5% o más, la resistencia a la corrosión de la capa de chapado es superior a la resistencia a la corrosión de una capa de chapado de la misma composición pero que comprende sólo una fase cristalina.

Si la fase amorfa está presente en la capa de chapado, el potencial de corrosión se vuelve más noble en comparación con el potencial de corrosión de una capa de chapado de la misma composición pero que comprende sólo una fase cristalina.

10 Si la capa de chapado contiene una fase amorfa en 5% en volumen o más, el potencial de corrosión aumenta en 0,01 V o más en comparación con el potencial de corrosión de una capa de chapado de la misma composición, pero que comprende solo una fase cristalina. Además, la densidad de corriente de corrosión en el potencial de corrosión también se vuelve más pequeña.

15 La resistencia a la corrosión en un entorno real puede evaluarse mediante un ensayo de corrosión por ciclos. Una capa de chapado que contiene una fase amorfa en una cantidad de 35% en volumen o más como resultado de la evaluación tiene una pérdida de corrosión menor al inicio de un ensayo de corrosión por ciclos que una capa de chapado de la misma composición, pero que sólo comprende una fase cristalina.

Si la capa de chapado contiene una fase amorfa en una cantidad, en porcentaje en volumen, inferior al 5%, la capa de chapado exhibe una resistencia a la corrosión igual a la de una capa de chapado de la misma composición, pero que comprende sólo una fase cristalina (capa de chapado enfriada mediante gas nitrógeno después del chapado).

20 El aumento del potencial de corrosión es inferior a 0,01 V, la densidad de corriente de corrosión también se vuelve sustancialmente igual y no se puede ver un cambio claro en las características. La evaluación de la resistencia a la corrosión mediante un ensayo de corrosión por ciclos fue similar.

25 Las razones por las que la resistencia a la corrosión se mejora si la capa de chapado contiene una fase amorfa no están claras, pero se cree que: (a) la fase amorfa es una estructura homogénea sin límites de grano cristalino donde los elementos se segregan ni compuestos intermetálicos, (b) los elementos que mejoran la resistencia a la corrosión pueden disolverse en la fase de la matriz hasta el límite de disolución, y (c) una fase amorfa es una fase de no equilibrio, por lo que la superficie se activa y se forma rápidamente una película densa de óxido.

30 Además, cuando se forma una capa de chapado que contiene una fase amorfa, si se agrega Ca, Y y/o La (grupo de elementos B'), se mejora la capacidad de formación de la fase amorfa derivada de la composición de la capa de chapado.

Si se agregan al baño de chapado elementos del grupo de elementos B' que aumentan la capacidad de formación de la fase amorfa, es posible formar fácilmente una capa de chapado de aleación basada en Mg por inmersión en caliente que contenga una fase amorfa en una lámina de acero.

35 El grupo de elementos B' presenta átomos gigantes en comparación con el Zn y el Mg. Para aumentar la capacidad de formación de la fase amorfa, es suficiente que los átomos que inhibirían el movimiento de los átomos en el momento de la solidificación estén incluidos en la aleación para que el estado líquido sea lo más estable posible.

Como tales átomos, además de Ca, Y y La, pueden mencionarse Ce, Yb y otros elementos lantánidos de tamaño de átomo relativamente grande. Se considera que estos elementos exhiben acciones y efectos similares al grupo de elementos B.

40 La adición de Al es efectiva para mejorar la resistencia a la corrosión, pero no tiene acción para mejorar la capacidad de formación de la fase amorfa.

Se cree que esto se debe a que la entalpía de la formación del líquido de Al con Zn es positiva y el Al es un elemento con propiedades diferentes del Ca, Y y/o La con entalpía en estado líquido negativa con el Zn.

45 Las composiciones que dan una fase amorfa en una capa de chapado de aleación basada en Mg por inmersión en caliente son limitadas.

La Fig. 3 muestra una región de composiciones que da una fase amorfa. Una composición que proporciona una fase amorfa está limitada a composiciones específicas debido a la diferencia entre el punto de fusión y la temperatura de transición vítrea de la aleación basada en Mg.

50 Incluso si la composición de los ingredientes cambia, la temperatura de transición vítrea no cambiará eso mucho, por lo que generalmente una fase amorfa se forma fácilmente cuanto más bajo es el punto de fusión. Por lo tanto, la capacidad de formación de fase amorfa está estrechamente relacionada con la composición eutéctica.

Una aleación de composición eutéctica basada en Mg tiene un bajo punto de fusión, por lo que es una composición

que mantiene su estado líquido más fácilmente por debajo de la temperatura de transición vítrea.

En una composición compuesta de elementos seleccionados de Mg, Zn y el grupo de elementos B', la línea de composición eutéctica cruza el punto 3 (véase "3" en la Fig. 3) donde la línea del eutéctico binario (Mg-MgZn₂) y la línea del eutéctico ternario se cruzan está la composición de punto de fusión más bajo. En la región de composiciones cerca de este punto de cruce, la capacidad de formación de fase amorfa se vuelve extremadamente alta.

5 Si el Mg llega a ser 55% o menos en una capa de chapado de aleación basada en Mg por inmersión en caliente que contiene elementos del grupo de elementos B' en un total de menos que 5%, el chapado se aleja de una composición eutéctica, el punto de fusión aumenta, y la capacidad de formación de fase amorfa se hace más pequeña.

10 Como resultado, se vuelve difícil formar una fase amorfa en una capa de chapado mediante un proceso de chapado usando enfriamiento con agua, así que cuando se forma una fase amorfa, el Mg se produce en más que 55%.

De la misma manera, si el contenido de Zn llega a ser 40% o más en una capa de chapado de aleación que contiene elementos del grupo de elementos B' en un total de 5% o más, el chapado se aleja de una composición eutéctica, el punto de fusión aumenta, y la capacidad de formación de fase amorfa se hace más pequeña.

15 Como resultado, se vuelve difícil formar una fase amorfa en una capa de chapado mediante un proceso de chapado usando enfriamiento con agua, así que cuando se forma una fase amorfa, el Zn se produce en menos que 40%.

En un intervalo de composiciones de Zn: menos que 40% y Mg: más que 55%, el punto de fusión llega a ser notablemente bajo, 450°C o menos, por lo que este intervalo de composiciones es el intervalo de composiciones conveniente para obtener una fase amorfa.

20 Además, al incluir una fase amorfa en una capa chapada de aleación basada en Mg por inmersión en caliente que contiene elementos del grupo de elementos A, es posible mejorar aún más la resistencia a la corrosión.

Utilizando el efecto de mejora de la resistencia a la corrosión debido a la adición de elementos que mejoran la resistencia a la corrosión y la formación de una fase amorfa, es posible producir una lámina de acero provista de una capa de chapado de aleación basada en Mg por inmersión en caliente con una resistencia a la corrosión notablemente superior.

25 La capa de chapado de aleación basada en Mg por inmersión en caliente de la presente invención y la capa de chapado de aleación basada en Mg por inmersión en caliente que contiene una fase amorfa son capas de chapado de superior procesabilidad y adherencia. Una aleación de Mg-Zn es una aleación con cristalización extremadamente lenta y crecimiento de grano.

30 Por esta razón, en la capa de chapado, al aumentar ligeramente la velocidad de enfriamiento, los granos de cristal se vuelven más finos, por lo que es posible reducir el efecto perjudicial de los compuestos intermetálicos con poca capacidad de deformación plástica sobre la procesabilidad y la adherencia.

Si es posible obtener una fase amorfa que tiene una estructura atómica de un estado líquido, los compuestos intermetálicos se eliminan, por lo que la procesabilidad y la adherencia se pueden mejorar aún más.

35 En el chapado con aleación de Mg-Zn por inmersión en caliente, además de la técnica de formación de una fase amorfa en la capa de chapado, es posible mejorar notablemente la resistencia a la corrosión mediante la presencia de una fase compuesta intermetálica de Zn₃Mg₇.

40 El Zn₃Mg₇ (Zn₃Mg₇ se expresa como Mg₅₁Zn₂₀ en algunos artículos, pero en la presente descripción los dos compuestos intermetálicos se tratan como las mismas sustancias y todos se expresan como Zn₃Mg₇) es una fase estable a alta temperatura como se muestra en la Fig. 4.

Por esta razón, si se aplica un enfriamiento lento como en un proceso de chapado por inmersión en caliente ordinario, el Mg y el Zn en estado fundido se separan en una fase de Mg y MgZn o Mg₄Zn₇. No es posible dejar Zn₃Mg₇ a una temperatura normal.

45 Sin embargo, de la misma manera que se forma una fase amorfa, es posible dejar Zn₃Mg₇ mediante enfriamiento rápido (por ejemplo, enfriamiento con agua o enfriamiento con niebla) justo después del chapado por inmersión en caliente.

El Zn₃Mg₇ puede formarse incluso en una composición con una pequeña capacidad de formación de fase amorfa, es decir, chapado con aleación de Mg-Zn o chapado con aleación de Mg-Zn-Al.

50 En una composición con una alta concentración de Ca en un chapado con aleación de Mg-Zn-Al-Ca, si se enfría con agua después del chapado por inmersión en caliente, algunas veces se mezclan en una capa de chapado una fase amorfa y Zn₃Mg₇.

La Fig. 5 muestra el intervalo de composiciones por el cual se obtiene Zn_3Mg_7 mediante un chapado por inmersión en caliente, y a continuación enfriamiento con agua. El intervalo de composiciones mostrado en la Fig. 5 es el intervalo de composiciones en el que puede detectarse fácilmente Zn_3Mg_7 como el pico XRD por difracción de rayos X de la superficie de la lámina de acero chapada.

- 5 Este intervalo de composiciones es el intervalo de composiciones en el que la relación de intensidades de rayos X (relación de intensidades de picos de difracción de Zn_3Mg_7 (excluyendo el pico de difracción del espaciado entre planos de difracción de 0,233 nm) en la suma de todas las intensidades de picos de difracción que aparecen en los espaciados entre los planos de difracción de 0,1089 a 1,766 nm, es decir, ángulos de difracción 2θ de 5 a 90° en el caso de la medición de la difracción mediante rayos Cu-K α utilizando un tubo de rayos X con objetivo de Cu para la fuente de rayos X (sin embargo, excluyendo el pico de difracción del espaciado entre planos de difracción de 0,233 nm)) es 10% o más.

Preferiblemente se excluye el pico de difracción del espaciado entre planos de difracción de 0,233 nm ya que la línea más fuerte de Mg y el pico de difracción están próximos. Adviértase que el pico de difracción de Zn_3Mg_7 se encuentra refiriéndose a las tablas de datos de difracción (número de tarjeta JCPDS: 08-0269).

- 15 Para formar Zn_3Mg_7 , es necesario que el contenido de Zn sea 20% o más, el de Mg sea 50% a 75%, y el uno o más elementos seleccionados del grupo de elementos B: Al, Ca, Y y La sean un total de 0,03 al 12%. En el intervalo de composiciones en el que la concentración de Ca o la concentración de Y y La es alta y la capacidad de formación de fase amorfa es alta, a veces se forma una fase amorfa y no se puede obtener Zn_3Mg_7 .

- 20 En particular, cuando se utiliza el enfriamiento con agua (inmersión en agua) como un método de enfriamiento rápido, solo se puede obtener una cierta velocidad de enfriamiento, por lo que es difícil obtener una fase Zn_3Mg_7 . Incluso con una composición en la que generalmente se obtiene una fase amorfa, cambiando el método de enfriamiento rápido de enfriamiento con agua (por ejemplo, a enfriamiento con agua nebulizada, etc.) para reducir la velocidad de enfriamiento dada a la capa de chapado, es posible obtener parcialmente una fase de Zn_3Mg_7 . En lo que sigue, a menos que se indique lo contrario, como método de enfriamiento rápido se supone el caso del uso de refrigeración con agua.

Por lo tanto, cuando Ca, Y y/o La superan un total de 1%, es necesario agregar Al: 1% o más y evitar que la capacidad de formación de fase amorfa se incremente demasiado.

El Al es un elemento que promueve la formación de Zn_3Mg_7 más que la fase amorfa, por lo que, si la concentración de Al es mayor que la concentración de Ca, el Zn_3Mg_7 se forma más fácilmente que la fase amorfa.

- 30 Cuando el Ca, Y y/o La son un total de no más que 1%, la formación de una pequeña cantidad de fase amorfa y la formación de Zn_3Mg_7 se producen simultáneamente.

Si Zn_3Mg_7 está contenido en la capa de chapado, el potencial de corrosión de la capa de chapado se convierte en aproximadamente 1,2 V (frente a Ag/AgCl) en una disolución acuosa de NaCl al 0,5%.

- 35 Este valor es un valor alto en comparación con el potencial de corrosión de -1,5 a -1,4 V de una capa de chapado de la misma composición pero que no contiene Zn_3Mg_7 (capa de chapado enfriada con aire después del chapado). Cuanto mayor sea la cantidad de Zn_3Mg_7 en la capa de chapado, más cercano será el potencial de corrosión a -1,2 V. La densidad de corriente de corrosión cerca del potencial de corrosión de la curva de polarización comienza a reducirse.

- 40 Incluso en una capa de chapado en la que se detecta Zn_3Mg_7 por difracción de rayos X, si se agrega Al o Ca en la capa de chapado, la densidad de corriente de corrosión se vuelve pequeña. Con un contenido de Al de 0 a 6% o aproximadamente, si la concentración aumenta, la densidad de corriente de corrosión se vuelve más pequeña. Si se agrega Ca: 0,3 a 5%, la densidad de corriente de corrosión se vuelve más pequeña.

Cuando se desea hacer que el Zn_3Mg_7 precipite preferentemente sobre la fase amorfa, se añade Al en mayor cantidad que Ca.

- 45 El Zn_3Mg_7 aumenta notablemente la resistencia a la corrosión de la capa de chapado, pero si está presente en una gran cantidad en la capa de chapado, la procesabilidad de la capa de chapado se degrada y se produce fácilmente el agrietamiento.

- 50 Por otra parte, una fase amorfa no tiene tanto efecto de mejora de la resistencia a la corrosión como el Zn_3Mg_7 , pero es homogénea, por lo que tiene una procesabilidad superior, una planitud de la superficie superior y tiene muchas otras ventajas. Si se desea impartir particularmente resistencia a la corrosión a una capa de chapado en fase amorfa, es suficiente mezclar Zn_3Mg_7 en la capa de chapado.

Una capa de chapado que contiene Zn_3Mg_7 tiene una capacidad superior de protección contra la corrosión por sacrificio con respecto a la lámina de acero en comparación con un chapado de Al55%-Zn, chapado de Al-10%Si, etc.

Para medir la capacidad de protección contra la corrosión por sacrificio, es suficiente doblar la lámina de acero

chapada por inmersión en caliente y encontrar la resistencia a la corrosión de la pieza trabajada mediante un ensayo de pulverización de agua salada o un ensayo de corrosión por ciclos. Si en una lámina de acero chapada de aleación la capa de chapado de la pieza trabajada se agrieta, parte de la lámina de acero queda expuesta.

5 Una lámina de acero chapada con Al al 55%-Zn, una lámina de acero chapada con Al-Si al 10%, etc., con una baja capacidad de protección contra la corrosión de sacrificio tienen óxido rojo formado en la pieza trabajada inmediatamente después del inicio del ensayo, pero en la lámina de acero chapada con Mg-Zn por inmersión en caliente la parte expuesta de la lámina de acero de la pieza procesada se cubre inmediatamente con óxidos de Mg, por lo que la formación de óxido rojo se retrasa considerablemente.

10 Un material de acero chapado con Mg-Zn amorfo, un material de acero chapado que contiene una fase amorfa de Mg-Zn y un material de acero chapado que contiene Zn_3Mg_7 son todos materiales de acero chapado de aleación basada en Mg por inmersión en caliente que no tienen fases de equilibrio, por lo que durante el proceso de producción se requiere al menos enfriamiento con agua, enfriamiento con agua nebulizada a alta presión u otro enfriamiento con un efecto relativamente grande de enfriamiento.

15 En particular, se requiere una gran velocidad de enfriamiento para aumentar la cantidad de la fase de no equilibrio superior en resistencia a la corrosión.

En la presente memoria, en la actualidad, hay al menos dos problemas cuando se produce un material de acero chapado de Mg-Zn en fase no de equilibrio por inmersión en caliente.

20 Uno es que cuando se introduce una instalación de refrigeración con un gran efecto de refrigeración en un proceso de chapado, la configuración de una instalación de refrigeración con una alta capacidad de enfriamiento justo después del chapado por inmersión en caliente manipulando un metal de chapado por inmersión en caliente a alta temperatura conduce a un aumento de los costos.

25 Los inventores estudiaron la serie de procesos térmicos de recalentamiento y enfriamiento rápido de una capa de chapado (en lo sucesivo, "recalentamiento/enfriamiento rápido") con el propósito de aumentar la cantidad de la fase de no equilibrio contenida en la capa de chapado usando un chapado por inmersión en caliente de aleación Mg-Zn en fase de equilibrio como punto de partida.

Como resultado, los inventores descubrieron que cuando el Mg, Zn y Ca están en un intervalo específico de composiciones y se aplica recalentamiento/enfriamiento rápido de condiciones específicas a una capa de chapado, se suprime la aleación del Zn en la capa de chapado y el Fe suministrado por el material de acero.

30 Usualmente, si se mantiene una capa de chapado que contiene Zn a 400°C o más, el Zn en la capa de chapado y el Fe suministrado por el material de acero reaccionan para formar una fase Γ , una fase δ u otra fase de compuesto intermetálico (es decir, se produce la aleación).

La lámina de acero galvanizada por inmersión en caliente (GA), ampliamente utilizada en el campo del automóvil, es una lámina de acero chapada con Zn-Fe que utiliza deliberadamente este fenómeno metalúrgico para mejorar la soldabilidad y la resistencia a la corrosión después de pintar.

35 Sin embargo, el Mg y el Ca son elementos con poca reactividad con el Fe y disminuyen la actividad del Fe y el Zn, por lo que, si el Mg y/o el Ca están presentes en la aleación de chapado en una cierta concentración o más, los compuestos intermetálicos de Zn y Fe son difíciles de formar durante el chapado en caliente. Además, incluso si se vuelven a fundir después del recubrimiento, son difíciles de formar compuestos intermetálicos de Zn y Fe.

40 El intervalo de composiciones que permite la supresión de esta aleación debe estar en el intervalo de composiciones mostrado en la Fig. 1. Es decir, es posible suprimir la aleación si una capa de chapado por inmersión en caliente de Mg-Zn contiene Zn: 15% o más, Mg: 35% o más, y Ca: 15% o menos.

45 Por supuesto, cuando está en el intervalo de composiciones mostrado en la Fig. 1, pero fuera del intervalo de composiciones mostrado en la Fig. 3 o la Fig. 5, incluso en una región de composiciones en la que no se obtiene una fase de no equilibrio, es posible confirmar que la cantidad de la fase de no equilibrio aumenta, aunque ligeramente, confirmando mediante DSC la cantidad de picos exotérmicos debido al aumento de la cantidad de no equilibrio.

La aleación se puede suprimir cuando se calienta el material de acero chapado de aleación a una temperatura cercana al punto de fusión del baño de chapado (punto de fusión en el intervalo de composiciones mostrado en la Fig. 1 de 580°C o menos), es decir, el punto de fusión, a una temperatura dentro de (punto de fusión + 100°C) y manteniéndola durante poco tiempo (aproximadamente 1 minuto).

50 Cuando se mantiene un material de acero chapado de aleación durante un largo período a una temperatura cercana al punto de fusión del baño de chapado o cuando se calienta a una temperatura mucho más alta que el punto de fusión, incluso si la composición de la capa de chapado es una composición en el intervalo de composiciones mostradas en la Fig. 1, pueden producirse la aleación de Zn y Fe.

Incluso si la capa de chapado se vuelve más gruesa, a veces algunos compuestos intermetálicos de Fe-Zn se

forman cerca de la interfaz entre la capa de chapado y la lámina de acero, pero los compuestos intermetálicos de Fe-Zn nunca crecerán y la aleación nunca progresará durante el calentamiento y el aumento de la temperatura de la lámina de acero chapada de aleación.

5 El Fe requerido para asegurar la adherencia de la capa de chapado es una cantidad adecuada de aproximadamente 0,1% o aproximadamente. Además, el Fe que puede estar contenido en la capa de chapado en su conjunto es de aproximadamente el 3%, pero esta cantidad de Fe casi nunca conduce a la aleación con Zn.

10 La aleación de Fe y Zn progresa notablemente cuando el 10% o aproximadamente de Fe está contenido en la capa de chapado. Durante el tratamiento térmico, se calienta desde el punto de fusión del baño de chapado hasta una temperatura dentro del (punto de fusión + 100°C) y se mantiene allí durante un corto tiempo (aproximadamente 1 minuto), la actividad del Fe en el Mg cae y no se produce la aleación del Fe y del Zn.

La aleación del Fe y del Zn se confirma mediante la detección de compuestos intermetálicos usando difracción de rayos X a través de la capa de chapado, o mediante la detección de compuestos intermetálicos usando un microscopio electrónico de barrido con un espectrómetro de rayos X de energía dispersiva (SEM-EDX) en la sección transversal de la capa de chapado, etc.

15 Usualmente, una capa de aleación de Zn-Fe crece desde la interfaz, por lo que es posible usar un microscopio óptico para examinar la interfaz de la capa de chapado – lámina de acero para confirmar fácilmente la existencia de una capa de aleación de Zn-Fe.

20 Para confirmar la supresión de la aleación de Zn y Fe, es efectivo investigar los ingredientes de la capa de chapado antes y después del recalentamiento. Usualmente, si el Fe contenido en la capa de chapado es menor que 0,5%, casi nunca se observarán compuestos intermetálicos de Zn-Fe.

Si el Fe se convierte en 0,5% o más, se producirán algunos compuestos intermetálicos de Fe-Zn cerca de la interfaz de la capa de chapado y la lámina de acero, pero si se recalienta a una temperatura adecuada, los compuestos intermetálicos no crecerán durante el aumento de temperatura y la aleación no progresará.

25 Los ingredientes en la capa de chapado se pueden analizar preparando aproximadamente 50 mL de una disolución que disuelve la capa de chapado con ácido clorhídrico al 10%, etc. más un inhibidor, usando esta disolución que disuelve la capa de chapado para decapar solo la capa de chapado, y analizando los ingredientes en disolución disolvente después del decapado mediante un aparato de espectrometría de ICP-masas.

30 La ventaja del recalentamiento/enfriamiento rápido radica en aumentar la cantidad de la fase de no equilibrio además de la independencia del proceso de enfriamiento rápido. Cuando se produce un material de acero provisto de una capa de chapado de Mg-Zn por inmersión en caliente que contiene una fase de no equilibrio, es necesario limpiar con gas la superficie después del chapado para ajustar la capa de chapado al espesor objetivo, y luego enfriarla rápidamente.

35 En el momento de la limpieza con gas realizada justo después del chapado, si la caída de temperatura de la capa de chapado es grande, la capa de chapado cristaliza antes del enfriamiento rápido y, después del enfriamiento rápido, no se produce ninguna fase de no equilibrio de la fase amorfa y la capa de chapado termina siendo la misma que la capa de chapado producida en condiciones de equilibrio.

Para obtener una fase amorfa u otra fase de no equilibrio, es importante enfriar la capa de chapado por medio de una velocidad de enfriamiento suficientemente grande desde una temperatura justo por encima del punto de fusión del baño de chapado.

40 La temperatura del baño de chapado se ajusta usualmente a una temperatura de 10 a 100°C más alta que el punto de fusión de la aleación de chapado para mejorar la adherencia de la capa de chapado y el material de acero, manteniendo estable el baño de chapado, etc.

45 Sin embargo, no es preferible aumentar aún más la temperatura del baño de chapado para el propósito anterior en términos de costos. Además, también se causan problemas tales como el aumento de la producción de escoria y la ignición característica del Mg de los chapados de aleaciones basadas en Mg.

50 Si la temperatura del baño de chapado aumenta aún más, la temperatura del material de acero aumenta y la velocidad de enfriamiento en el momento del enfriamiento disminuye. En particular, cuando se utiliza enfriamiento con agua para enfriar, la cantidad de producción de vapor de agua debida a la capacidad calorífica del material de acero aumenta, la velocidad de enfriamiento disminuye más y la cantidad de la fase de no equilibrio se hace más pequeña.

Sin embargo, con la capa de chapado de Mg-Zn por inmersión en caliente de la presente invención, incluso si la cantidad de la fase de no equilibrio es pequeña, es posible usar el recalentamiento para calentar justo hasta por encima del punto de fusión del baño de chapado, fundir la capa de chapado de nuevo una vez para eliminar la fase cristalina o la fase de equilibrio, enfriarla a continuación rápidamente para provocar la formación de una fase amorfa

u otra fase de no equilibrio para aumentar la cantidad de la fase de no equilibrio.

Es decir, si es una capa de chapado de aleación basada en Mg por inmersión en caliente del intervalo de composiciones de la presente invención, es posible suprimir la aleación de Zn y Fe, por lo que es posible recalentar/enfriar rápidamente la capa de chapado sin alear.

5 El recalentamiento/enfriamiento rápido es enfriamiento para enfriar rápidamente desde la temperatura justo por encima del punto de fusión del baño de chapado, por lo que es posible enfriar hasta la temperatura de transición vítrea en poco tiempo. Este es un patrón de enfriamiento adecuado para obtener un material amorfo de acero chapado por inmersión en caliente.

10 Adviértase que las condiciones en el momento del recalentamiento rigen el progreso de la aleación entre Zn y Fe. Si la temperatura de recalentamiento es demasiado alta o el tiempo de mantenimiento es largo, incluso a una temperatura inmediatamente superior al punto de fusión del baño de chapado, puede alearse incluso el chapado del intervalo de composición de la presente invención.

15 Los inventores estudiaron las condiciones de recalentamiento y, como resultado, aprendieron que, como temperatura de mantenimiento, es adecuada una temperatura de 10 a 100°C más alta que el punto de fusión del baño de chapado y que el tiempo de mantenimiento está preferiblemente dentro de 1 minuto.

Además, para suprimir la aleación de Fe y Zn, es preferible mantener la capa de chapado a 500°C o menos.

Cuando no se cumple esta condición, es decir, cuando se eleva excesivamente la temperatura, la difusión del Fe se activa innecesariamente y se facilita la aleación.

20 La velocidad del aumento de la temperatura en el momento del recalentamiento no está particularmente limitada, pero la velocidad del aumento de la temperatura es preferiblemente lenta para que la temperatura de la capa de chapado en general sea constante y además evite el sobrecalentamiento debido a un aumento rápido de la temperatura.

En la capa de chapado de aleación de Mg-Zn por inmersión en caliente, es difícil asegurar la adhesión entre la capa de chapado y la lámina de acero debido a la mala reactividad del Mg y el Fe.

25 En particular, cuando la concentración de Mg es alta, los "defectos de no chapado" ocurren fácilmente. Asegurar la adhesión con la lámina de acero también se vuelve más difícil, pero es posible usar el método de pre-chapado para suprimir los "defectos de no chapado" y asegurar la adhesión con la lámina de acero.

30 Una capa de pre-chapado debe tener "humectabilidad" con la aleación de chapado. Los inventores investigaron la humectabilidad con una aleación de chapado basada en Mg para varios elementos de aleación para asegurar la adhesión entre la capa de chapado y la lámina de acero.

Como resultado, se aprendió que como metales de pre-chapado son adecuados el Cr, Co, Ni, Cu, Ag y/o Sn. La capa de pre-chapado también puede ser una capa de chapado de una aleación que combina una selección de dos o más de estos metales.

35 Esta capa de pre-chapado de metales se forma preferiblemente mediante galvanoplastia o galvanizado químico. El grosor de la capa de pre-chapado debe ser de 0,1 a 1 µm (cantidad de deposición de 1 a 10 g/m²).

Después del chapado mediante las condiciones normales del chapado de Mg-Zn por inmersión en caliente (temperatura del baño de 350 a 600°C), a veces permanece la capa de pre-chapado.

Si la capa de pre-chapado es demasiado fina, no se puede esperar el efecto de supresión de los defectos de no chapado y el efecto de asegurar la adherencia.

40 Después del chapado, los elementos que forman la capa de pre-chapado se difunden dentro de la capa de chapado y se incluyen en la capa de chapado en cantidades del 1% o aproximadamente. Las cantidades de elementos difundidos desde la capa de pre-chapado son muy pequeñas y forman en la capa de chapado una disolución sólida del tipo de sustitución.

45 Los "defectos de no chapado" pueden confirmarse fácilmente visualmente. El número de "defectos de no chapado" presentes en un cierto intervalo desde el centro de la lámina de acero chapado se confirma visualmente y la extensión de los "defectos de no chapado" se juzga por el número por unidad de área.

50 Adviértase que el número de "defectos de no chapado" de la superficie de la lámina de acero cambia con la velocidad de inmersión de la lámina de acero en el baño de chapado, por lo que cuando se confirma el efecto del pre-chapado, es preferible hacer que la velocidad de inmersión de la lámina de acero en el baño de chapado sea constante.

El material del material de acero que forma el sustrato del material de acero de la presente invención no está

particularmente limitado. Se puede utilizar acero al carbono, acero de ultra bajo contenido de carbono, acero con alto contenido de carbono, varios tipos de acero de alta resistencia a la tracción, acero Ni, acero Cr, acero Ni-Cr, etc.

El método de fabricación de acero, la resistencia del acero, el método de laminado en caliente, el método de decapado, el método de laminado en frío, etc. tampoco están particularmente limitados.

- 5 Para el método de chapado, se puede usar el método de Sendimir, el método de pre-chapado, el método de inmersión en caliente de dos etapas, el método de flujo, etc. Como pre-chapado antes del chapado con aleación de Mg-Zn de la presente invención, se puede usar chapado con Ni, chapado con Sn-Zn, etc.

- 10 El material de acero provisto de una capa de chapado de aleación de Mg-Zn de la presente invención se produce preferiblemente mediante una atmósfera de vacío o de gas inerte. Como pre-chapado antes del chapado con aleación de Mg-Zn de la presente invención y la primera etapa de inmersión en la inmersión en caliente de dos etapas se puede usar chapado con Ni, chapado con Zn, chapado con Sn-Zn, etc.

La aleación utilizada para el baño de chapado puede producirse por adelantado sin preocuparse por el punto de ignición del Mg si se funden Mg y Zn mezclados en una proporción predeterminada en un "crisol" con un interior reemplazado con un gas inerte, etc.

- 15 También existe el método de utilizar Mg no combustible comercialmente disponible. En este caso, es suficiente mezclar cantidades predeterminadas del Mg no combustible y Zn y fundirlos cerca de 600°C. Sin embargo, el Mg no combustible a veces contiene Al o Ca. En este caso, el baño de chapado también contendrá Al o Ca.

- 20 Al hacer que el baño de chapado contenga Mg en una alta concentración, es posible suprimir la formación de una capa de aleación de Zn-Fe. Por esta razón, no es necesario agregar Al al baño de chapado con el fin de suprimir la formación de una capa de aleación de Zn-Fe.

La formación de una capa de aleación de Zn-Fe con mala capacidad de deformación plástica también causa formación de polvo, descamación y otras peladuras de la capa de chapado debido al procesamiento posterior al chapado. Una capa de chapado de aleación basada en Mg que contiene Mg en una alta concentración de la presente invención tiene la ventaja de no provocar el pelado de la capa de chapado.

- 25 Con respecto a la adición de Fe, Cr, Cu, Ag, Ni, Ti, Zr, Mo, Si y/o Nb, si se agregan pequeñas cantidades de hasta un total de alrededor de 0,1%, es posible introducirlas en el baño de chapado agregando polvos metálicos al baño de chapado y manteniendo el baño allí en una atmósfera inerte a alrededor de 600°C durante un largo período de tiempo.

- 30 Cuando se agregan los metales anteriores en una alta concentración, se utiliza un horno atmosférico, etc. para preparar una aleación de los metales agregados y Zn o Mg, y esta aleación se agrega al baño de chapado. También, en la preparación de esta aleación agregada preferiblemente se funde a 900°C o menos, ya que el Zn tiene un punto de ebullición bajo.

- 35 Con respecto a la adición de Al, Ca, Y y/o La, si se agregan hasta un total de alrededor del 5%, es posible introducirlas en el baño de chapado agregando polvos metálicos al baño de chapado y manteniendo el baño allí en una atmósfera inerte a alrededor de 600°C durante un largo período de tiempo.

Cuando se agregan los metales anteriores por encima del 5%, se utiliza un horno atmosférico, etc. para preparar una aleación de los metales agregados y Zn o Mg, y esta aleación se agrega al baño de chapado.

- 40 Si es un chapado de aleación de Mg-Zn en el que se agregan Ca, Y, La, etc. para aumentar la capacidad de formación de fase amorfa, es posible obtener fácilmente una fase única de una fase amorfa mediante un chapado por inmersión en caliente, y luego enfriar la capa de chapado mediante, por ejemplo, enfriamiento con agua nebulizada, etc. desde una distancia cercana donde se obtiene una velocidad de enfriamiento de aproximadamente 10 a 1000°C/s en la capa superficial del chapado.

- 45 En otro sistema de Mg-Zn donde no se agregan Ca, Y, La, etc. y la capacidad de formación de fase amorfa es pequeña, es posible obtener una velocidad de enfriamiento de aproximadamente 1000 a 5000°C/s en la capa superficial del chapado para producir una lámina de acero chapada amorfa por inmersión en caliente compuesta de fases mixtas de cristales finos y una fase amorfa mediante enfriamiento con agua de la lámina de acero chapada después del chapado por inmersión en caliente o sumergir la lámina de acero chapada en agua justo después del chapado por inmersión en caliente.

- 50 Además, para aumentar la velocidad de enfriamiento, existen los métodos para hacer que el sustrato sea más fino, hacer que la capa de chapado sea más fina, usar un refrigerante a base de alcohol para temperaturas bajo cero, etc.

El porcentaje de volumen de la fase amorfa depende de la capacidad de formación de la fase amorfa basada en la composición de chapado. Si se usa la composición de chapado de la presente invención es posible obtener una capa de chapado que contenga una fase amorfa de al menos 5% en volumen haciendo que la temperatura de la capa de chapado sea sustancialmente la misma que el punto de fusión del baño de chapado y sumergiéndola en

agua a 0°C.

5 En un sistema de ingredientes al que no se agrega Ca, Y, La, etc. y con una pequeña capacidad de formación de fase amorfa, con el fin de obtener una fase amorfa, es posible hacer que la cantidad de deposición de chapado sea lo suficientemente pequeña (por ejemplo, haciendo que el espesor del chapado sea de 6 µm o menos), hacer que la temperatura de la capa de chapado justo antes de la inmersión en agua sea sustancialmente la misma que el punto de fusión, sumergirlas en agua a 0°C y aumentar suficientemente la velocidad de enfriamiento de la capa de chapado para de este modo obtener una capa de chapado que contenga una fase amorfa de 5% en volumen o más.

10 A la inversa, en un sistema de ingredientes al que se agrega Ca, Y, La, etc., la capacidad de formación de la fase amorfa es alta, por lo que incluso si la temperatura justo antes de la inmersión en agua es algo más alta que el punto de fusión del baño de chapado, es posible obtener una capa de chapado compuesta de una única fase de una fase amorfa sólo por inmersión en agua a temperatura ordinaria.

Cuando se desea reducir deliberadamente el porcentaje en volumen de la fase amorfa, se utiliza enfriamiento con agua nebulizada o se eleva la temperatura inmediatamente antes de la inmersión en agua.

15 La formación de una fase amorfa se puede confirmar mediante un patrón halo que se obtiene en el patrón de difracción de rayos X de la capa de chapado. Si se trata de una única fase amorfa, solo se obtiene un patrón halo (cuando la capa de chapado es fina, a veces se detecta el pico de difracción de Fe del material de acero del sustrato).

20 Cuando la fase amorfa y la fase cristalina se mezclan, si el porcentaje en volumen de la fase amorfa es bajo, es posible usar un calorímetro diferencial de barrido para detectar el pico exotérmico cuando la fase amorfa cristaliza durante el aumento de la temperatura y de este modo confirmar la presencia de fase amorfa en la capa de chapado.

Para encontrar el porcentaje en volumen de la fase amorfa, el material de acero chapado se corta, la sección transversal se pule y decapa, y la capa de chapado de la superficie se observa con un microscopio óptico.

En la parte de la fase amorfa, no se observa ninguna estructura debido al decapado, pero en la parte de la fase cristalina, se observa una estructura debida a los límites de grano cristalino, límites de sub-grano, precipitados, etc.

25 Debido a esto, es posible diferenciar claramente la región de la parte de fase amorfa y la región de la parte de fase cristalina, por lo que es posible calcular la tasa de volumen por el método de segmento de línea o análisis de imágenes.

30 Cuando la estructura es demasiado fina y la medición con un microscopio óptico es difícil, se obtiene una pieza delgada de la sección transversal de la capa de chapado y se examina con un microscopio electrónico de transmisión.

En el caso de un microscopio electrónico de transmisión, es posible confirmar una estructura amorfa mediante un patrón halo de un patrón de difracción de haz de electrones en una región en la que no se puede observar ninguna estructura.

35 En la observación por un microscopio óptico, cuando no se observa textura en toda la superficie o cuando, incluso si hay partes en las que no se puede observar la textura, existe la sospecha de que son granos de cristal gruesos, libres de deformaciones, es preferible obtener adicionalmente una pieza delgada para un microscopio electrónico y confirmar que no haya puntos de difracción en el patrón de difracción del haz de electrones y que se observa un patrón halo para confirmar que se trata de una fase amorfa.

40 Con un microscopio óptico y un microscopio electrónico, es preferible encontrar porcentaje de área en 10 o más campos diferentes mediante el procesamiento de imágenes por computadora, encontrar el promedio de los porcentajes de área encontrados y usar el resultado como el porcentaje en volumen.

Para la detección del Zn_3Mg_7 en la capa de chapado, el método general de difracción de rayos X es efectivo. Por ejemplo, para medir el patrón de difracción se usa un aparato de difracción de rayos X que use rayos Cu-K α y juzgar la existencia por la presencia de un pico de difracción Zn_3Mg_7 .

45 En este caso, para la identificación del Zn_3Mg_7 por el patrón de difracción de rayos X, es preferible utilizar el pico de difracción de $2\theta = 10$ a 30° . Esto se debe a que, si es superior a 30° , se superpone con la línea más fuerte del pico de difracción del Mg.

Además, cuando la cantidad de la fase Zn_3Mg_7 es pequeña, también es efectivo el juicio por TEM-EDX. El espectro de rayos X característico obtenido de una fase cristalina específica se puede usar para identificar el Zn_3Mg_7 .

50 Ejemplos

A continuación, se explicarán ejemplos de la presente invención. Las condiciones de los ejemplos son ejemplos de condiciones empleadas para confirmar la procesabilidad y los efectos de la presente invención. La presente

invención no se limita a estos ejemplos de condiciones. La presente invención puede emplear diversas condiciones en tanto y cuanto no se aleje de la esencia de la presente invención y logre el objetivo de la presente invención.

Ejemplo 1

- 5 Se preparó un material de acero tratado superficialmente utilizando un baño de cada una de las composiciones de chapado mostradas en las Tablas 1 a 6 y una lámina de acero laminada en frío de 0,8 mm de espesor, acero de ángulos iguales de 10 mm y una longitud por lado de 10 cm, o lámina de acero laminada en caliente de 10 mm de espesor como sustrato.
- El Mg, Zn y otros elementos ingredientes necesarios se ajustaron a una composición predeterminada, luego se usó un horno de inducción de alta frecuencia para fundirlos en una atmósfera de Ar para obtener una aleación de Mg-Zn.
- 10 Se tomaron los restos de la aleación preparada y se disolvieron mediante un ácido. La disolución se analizó mediante ICP (plasma inductivamente acoplado) espectrometría de masas para confirmar que la aleación preparada coincidía con la composición mostrada en las Tablas 1 a 6. Esta aleación se usó como baño de chapado.
- 15 La lámina de acero laminada en frío (grosor de 0,8 mm) se cortó a 10 cm x 10 cm para obtener una pieza de ensayo. Esta pieza de ensayo se chapó mediante un aparato de ensayos de chapado de inmersión en caliente tipo discontinuo fabricado por Rhesca. La temperatura del baño de chapado se programó a 500°C. Se usó una limpieza por barrido con aire para ajustar la cantidad de deposición, luego se usó gas nitrógeno para enfriar el chapado hasta la temperatura ordinaria.
- 20 Para la preparación de una lámina de acero amorfa chapada por inmersión en caliente que contiene una fase amorfa en un porcentaje en volumen de 5% o más, después del chapado por inmersión en caliente la lámina de acero chapada se sumergió en agua a 0°C.
- Para la preparación de una lámina de acero amorfa chapada por inmersión en caliente que contiene una fase amorfa en un porcentaje en volumen menor que 5%, la lámina de acero chapada se enfrió pulverizando agua nebulizada a alta presión desde una distancia cercana.
- 25 El acero de ángulos iguales se cortó a 10 cm en la dirección longitudinal, mientras que la lámina de acero laminada en caliente se cortó a un cuadrado de 10 cm x 10 cm para obtener una pieza de ensayo.
- Primero, esta pieza cortada se chapó por inmersión en caliente en un baño de Zn usando el método de flujo utilizando un horno de crisol para dar una cantidad de deposición de aproximadamente 100 g/m², luego se sumergió en un baño de aleación de Zn-Mg de la composición de la presente invención y, según era necesario, se enfrió por inmersión en agua a 0°C.
- 30 La adherencia del chapado se evaluó, para una lámina de acero laminada en frío, doblando 180° una pieza de ensayo chapada con la capa de chapado en el exterior y sometiéndola a un ensayo de doblado 8T. Después de esto, la capa de chapado de la parte doblada se desprendió con cinta adhesiva, la sección transversal de la parte doblada se examinó con un microscopio óptico y se encontró la tasa de deposición de la capa de chapado en la circunferencia exterior de la sección transversal de la parte doblada.
- 35 Una tasa residual de la capa de chapado después del ensayo del 50 al 100% se evaluó como "B (buena)" y menos que 50% como "M (mala)". Ninguna capa de chapado se indicó con "-".
- 40 Para láminas de acero laminadas en caliente y acero de ángulos iguales, la sección transversal de la parte doblada se examinó con un microscopio óptico y se encontró la tasa de deposición de la capa de chapado en la circunferencia exterior de la sección transversal de la parte doblada. Una pieza de ensayo con una tasa de deposición de la capa de chapado del 50 al 100% se evaluó como "B (buena)" y menos que 50% como "M (mala)". Ninguna deposición de la capa de recubrimiento se indicó con "-".
- La formación de una fase amorfa de la superficie de la capa de revestimiento se evalúa utilizando un aparato de difracción de rayos X que utiliza rayos Cu-K α para medir el patrón de difracción y juzgar la presencia de un patrón halo.
- 45 Cuando la fase amorfa y la fase cristalina se mezclan, si el porcentaje en volumen de la fase amorfa es bajo, se puede usar un calorímetro diferencial de barrido para detectar el pico exotérmico cuando se cristaliza en la fase amorfa durante el aumento de la temperatura para confirmar la presencia de la fase amorfa.
- Para encontrar cuantitativamente el porcentaje en volumen de la fase amorfa para una lámina de acero chapada que se juzgó tenía una fase amorfa, la lámina de acero chapada se cortó, su sección transversal se pulió y decapó, y luego se examinó la capa de chapado de la superficie con un microscopio óptico (x1000).
- 50 El porcentaje de área de la fase amorfa se encontró para 10 o más campos diferentes mediante el procesamiento de imágenes por computadora y los porcentajes de área encontrados se promediaron para obtener el porcentaje en volumen.

ES 2 713 075 T3

La resistencia a la corrosión de la lámina de acero chapado se evaluó aplicando el método basado en una norma de automoción (JASO M609-91, 8 horas/ciclo, relación de tiempos de humectación/secado del 50%) durante 21 ciclos. Para el agua salada se utilizó disolución salina al 0,5%. La resistencia a la corrosión se evaluó por la pérdida por corrosión calculada a partir de la pérdida por corrosión y la densidad después de los ensayos.

- 5 Una pérdida por corrosión de menos que 0,5 μm se evaluó como "MB (muy buena)", 0,5 a 1 μm como "B (buena)", 1 a 2 μm como "AB (algo buena)", 2 a 3 μm como "R (regular)", y 3 μm o más como "M (mala)". En las Tablas 1 a 6, las piezas de ensayo con adhesiones de chapado evaluadas como "M" no se evaluaron para determinar la resistencia a la corrosión, por lo que se muestran como "-".

Tabla 1

No.	Material de acero	Fase	Composición de chapado (% en átomos)														Adhesión	Resistencia a la corrosión	Porcentaje amorfo (%)				
			Zn	Mg	Al	Ca	La	Y	Si	Ti	Cr	Cu	Fe	Ni	Zr	Nb				Mo	Ag		
P 1-1		C	15	85																	R	0	
r 1-2		C	20	80																		R	0
e 1-3		C	25	75																		R	0
s 1-4		C	30	70																		R	0
e 1-5		C	35	65																		R	0
n 1-6		C	40	60																		R	0
t 1-7		C	44	56																		R	0
e 1-8		C	30	65							5											AB	0
1-9	Lámina de acero laminada en frío	C	30	67																		AB	0
i 1-10		C	30	67									3									AB	0
n 1-11		C	30	68								1										AB	0
v 1-12		C	30	69									1									AB	0
e 1-13		C	30	69							1											AB	0
n 1-14		C	30	69,5						0,5												AB	0
c 1-15		C	30	69,97										0,03								AB	0
i 1-16		C	30	69,97													0,03					AB	0
ó 1-17		C	30	69,8						0,2												AB	0
n 1-18		C	30	69,97													0,03					AB	0

* Las anotaciones en la columna "Fase" significan lo siguiente: C: capa de chapado compuesta sólo de fase cristalina y A: capa de chapado que incluye 5% o más de fase amorfa.

Tabla 2

No.	Material de acero	Fase	Composición de chapado (% en átomos)														Adhesión	Resistencia a la corrosión	Porcentaje amorfo (%)			
			Zn	Mg	Al	Ca	La	Y	Si	Ti	Cr	Cu	Fe	Ni	Zr	Nb				Mo	Ag	
2-1	Lámina de acero laminada en frío	C	30	65	5														B	AB	0	
2-2		C	25	65	10															B	AB	0
2-3		C	15	70	15															B	AB	0
2-4		C	50	48		2														B	AB	0
2-5		C	15	80		5														B	AB	0
2-6		C	20	75		5														B	AB	0
2-7		C	25	70		5														B	AB	0
2-8		C	30	65		5														B	AB	0
2-9		C	35	60		5														B	AB	0
2-10		C	40	55		5														B	AB	0
2-11		C	45	50		5														B	AB	0
2-12		C	50	45		5														B	AB	0
2-13		C	55	40		5														B	AB	0
2-14		C	59	36		5														B	AB	0
2-15		C	30	60		10														B	AB	0
2-16		C	20	70		10														B	AB	0
2-17		C	40	50		10														B	AB	0
2-18		C	25	60		15														B	AB	0

* Las anotaciones en la columna "Fase" significan lo siguiente: C: capa de chapado compuesta sólo de fase cristalina y A: capa de chapado que incluye 5% o más de fase amorfa

Tabla 3

No.	Material de acero	Fase	Composición de chapado (% en átomos)														Adhesión	Resistencia a la corrosión	Porcentaje amorfo (%)		
			Zn	Mg	Al	Ca	La	Y	Si	Ti	Cr	Cu	Fe	Ni	Zr	Nb				Mo	Ag
3-1		C	40	45		15														AB	0
3-2		C	25	70			5													AB	0
3-3		C	30	60			10													AB	0
3-4		C	25	60	5		10													AB	0
3-5		C	25	60		5	10													AB	0
3-6		C	25	70				5												AB	0
3-7		C	30	60				10												AB	0
3-8		C	25	60	5			10												AB	0
3-9		C	25	65		5						5								B	0
3-10	Lámina de acero laminada en frío	C	27	65		5												3		B	0
3-11		C	27	65		5										3				B	0
3-12		C	29	65		5							1							B	0
3-13		C	29	65		5							1							B	0
3-14		C	29,5	65		5				0,5										B	0
3-15		C	29,97	65		5										0,03				B	0
3-16		C	29,97	65		5											0,03			B	0
3-17		C	29,8	65		5					0,2									B	0
3-18		C	29,97	65		5											0,03			B	0

* Las anotaciones en la columna "Fase" significan lo siguiente: C: capa de chapado compuesta sólo de fase cristalina y A: capa de chapado que incluye 5% o más de fase amorfa.

Tabla 4

No.	Material de acero	Fase	Composición de chapado (% en átomos)													Adhesión	Resistencia a la corrosión	Porcentaje amorfo (%)									
			Zn	Mg	Al	Ca	La	Y	Si	Ti	Cr	Cu	Fe	Ni	Zr				Nb	Mo	Ag						
1)		A	25	75																					AB	5	
		A	30	70																						AB	5
		A	15	80		5																				B	10
		A	20	75		5																				B	90
		A	25	70		5																				B	100
		A	30	65		5																				B	100
		A	35	60		5																				B	90
		A	30	60		10																				B	80
		A	20	70		10																				B	50
		A	25	60		15																				B	45
		A	25	70			5																			B	80
		A	30	60			10																			B	70
		A	25	60		5	10																			B	20
		A	25	70				5																		B	70
		A	30	60				10																		B	20
		A	25	65		5										5										B	70
		A	27	65		5																				B	80
		A	27	65		5																3				B	80

* Las anotaciones en la columna "Fase" significan lo siguiente: C: capa de chapado compuesta sólo de fase cristalina y A: capa de chapado que incluye 5% o más de fase amorfa.

1): Ejemplos de referencia

Tabla 5

No.	Material de acero	Fase	Composición de chapado (% en átomos)														Adhesión	Resistencia a la corrosión	Porcentaje amorfo (%)					
			Zn	Mg	Al	Ca	La	Y	Si	Ti	Cr	Cu	Fe	Ni	Zr	Nb				Mo	Ag			
5-1	Lámina de acero laminada en frío	A	29	65		5															B	MB	100	
5-2		A	29	65		5			1													B	MB	100
5-3		A	29,5	65		5			0,5													B	MB	100
5-4		A	29,97	65		5						0,03										B	MB	100
5-5		A	29,97	65		5										0,03						B	MB	100
5-6		A	29,8	65		5			0,2													B	MB	100
5-7		A	29,97	65		5										0,03						B	MB	100
5-8	Lámina de acero laminada en caliente	C	25	70		5															B	AB	0	
5-9		A	25	70		5															B	MB	40	
5-10	Acero de ángulos iguales	C	25	70		5															B	AB	0	
5-11		A	25	70		5															B	MB	40	

* Las anotaciones en la columna "Fase" significan lo siguiente: C: capa de chapado compuesta sólo de fase cristalina y A: capa de chapado que incluye fase amorfa.

Tabla 6

No.	Material de acero	Fase	Composición de chapado (% en átomos)													Adhesión	Resistencia a la corrosión	Porcentaje amorfo (%)					
			Zn	Mg	Al	Ca	La	Y	Si	Ti	Cr	Cu	Fe	Ni	Zr				Nb	Mo	Ag		
6-1	Lámina de acero laminada en frío	C	100																	M	0		
6-2		C	13	87																	-	0	
6-3		C	45	55																	M	0	
6-4		C	50	49	1																M	0	
6-5		C	60	35	5																M	0	
6-6		C	40	40	20																M	0	
6-7		C	20	60		20															M	0	
6-8		C	30	50		20															M	0	
6-9		C	20	60		20															M	0	
6-10		C	20	67		5					8										M	0	
6-11		C	20	75		5															B	AB	3
6-12		C	25	70		5															B	AB	4
6-13		C	30	65		5															B	AB	3

* Las anotaciones en la columna "Fase" significan lo siguiente: C: capa de chapado compuesta sólo de fase cristalina o capa de chapado que incluye menos que 5% de fase amorfa y A: capa de chapado que incluye 5% o más de fase amorfa.

Como se muestra en las Tablas 1 a 6, el material de acero chapado con Mg-Zn por inmersión en caliente de la presente invención mantiene una eficacia suficiente en la adhesión de la deposición. Las resistencias a la corrosión de los aceros de la presente invención son todas mejores que las de la lámina de acero chapada con Zn por inmersión en caliente (No. 6-1).

5 Los materiales de acero chapado que contienen Si, Ti, Cr, Cu, Fe, Ni, Zr, Nb, Mo, Ag, Al, Ca, Y y/o La en las capas de chapado son además superiores en resistencia a la corrosión. Entre éstos, los materiales de acero chapado provistos de capas de chapado que contienen los elementos anteriores y que contienen fases amorfas son particularmente superiores en resistencia a la corrosión.

10 La Tabla 7 y la Tabla 8 muestran los resultados de la evaluación de la resistencia a la corrosión comparando la lámina de acero amorfa chapada por inmersión en caliente y la lámina de acero chapada de solo fases cristalinas. Como se desprende de la Tabla 7 y la Tabla 8, las láminas de acero chapado que tiene fases amorfas son superiores, en el caso de los mismos ingredientes, en el punto de resistencia a la corrosión.

Tabla 7

No.	Fase	Composición de chapado (% en átomos)														Porcentaje de amorfo (%)	Resistencia a la corrosión		
		Zn	Mg	Al	Ca	La	Y	Si	Ti	Cr	Cu	Fe	Ni	Zr	Nb			Mo	Ag
1-3	C	25	75															0	R
4-1	A	25	75															5	AB
1-4	C	30	70															0	R
4-2	A	30	70															5	AB
2-5	C	15	80		5													0	AB
4-3	A	15	80		5													10	B
2-6	C	20	75		5													0	AB
4-4	A	20	75		5													90	MB
2-7	C	25	70		5													0	AB
4-5	A	25	70		5													100	MB
2-8	C	30	65		5													0	AB
4-6	A	30	65		5													100	MB
2-9	C	35	60		5													0	AB
4-7	A	35	60		5													90	MB
2-15	C	30	60		10													0	AB
4-8	A	30	60		10													80	B
2-16	C	20	70		10													0	AB
4-9	A	20	70		10													50	B
2-18	C	25	60		15													0	AB
4-10	A	25	60		15													45	B
3-2	C	25	70			5												80	AB
4-11	A	25	70			5												80	B
3-3	C	30	60			10												0	AB
4-12	A	30	60			10												70	B

* Las anotaciones en la columna "Fase" significan lo siguiente: C: capa de chapado compuesta sólo de fase cristalina y A: capa de chapado que incluye 5% o más de fase amorfa.

Tabla 8

No.	Fase	Composición de chapado (% en átomos)														Resistencia a la corrosión			
		Zn	Mg	Al	Ca	La	Y	Si	Ti	Cr	Cu	Fe	Ni	Zr	Nb		Mo	Ag	
3-5	C	25	60		5	10												0	AB
4-13	A	25	60		5	10												20	B
3-6	C	25	70				5											0	AB
4-14	A	25	70				5											70	B
3-7	C	30	60				10											0	AB
4-15	A	30	60				10											20	B
3-9	C	25	65		5					5								0	B
4-16	A	25	65		5					5								70	MB
3-10	C	27	65		5													0	B
4-17	A	27	65		5										3			80	MB
3-11	C	27	65		5							3						0	B
4-18	A	27	65		5							3						80	MB
3-12	C	29	65		5						1							0	B
5-1	A	29	65		5						1							100	MB
3-13	C	29	65		5				1									0	B
5-2	A	29	65		5				1									100	MB
3-14	C	29,5	65		5			0,5										0	B
5-3	A	30	65		5			0,5										100	MB
3-15	C	29,97	65		5								0,03					0	B
5-4	A	30	65		5								0,03					100	MB
3-16	C	29,97	65		5											0,03		0	B
5-5	A	30	65		5											0,03		100	MB
3-17	C	29,8	65		5		0,2											0	B
5-6	A	30	65		5		0,2											100	MB
3-18	C	29,97	65		5												0,03	0	B
5-7	A	30	65		5												0,03	100	MB

* Las anotaciones en la columna "Fase" significan lo siguiente: C: capa de chapado compuesta sólo de fase cristalina y A: capa de chapado que incluye 5% o más de fase amorfa.

La Fig. 6 muestra la sección transversal de la Lámina de Acero Chapada No. 2-7 (cantidad de deposición 20 g/m²) provista de una capa de chapado de Mg - Zn al 25% en átomos - Ca al 5% en átomos (fase cristalina).

5 Como se puede juzgar a partir de la Fig. 6, no hay ninguna grieta ni descamación en la interfaz de la lámina de acero 5 y la capa de chapado 4 de Mg – al Zn 25% en átomos- Ca al 5% en átomos (fase cristalina). Se entenderá que en la lámina de acero 5 y en la capa de chapado 4 de Mg - Zn al 25% en átomos - Ca al 5% en átomos (fase cristalina), se obtiene una buena adherencia y que se puede chapar por inmersión en caliente sobre una lámina de acero una aleación de Mg-Zn que contiene Mg en una alta concentración.

10 La Fig. 7 muestra la sección transversal de la Lámina de Acero Chapada No. 4-5 (cantidad de deposición 20 g/m²) obtenida enfriando Mg por inmersión en agua y formando una capa de chapado 6 de Mg - Zn al 25% en átomos - Ca al 5% en átomos (fase amorfa) sobre la lámina de acero 5.

La Fig. 8 muestra el patrón de difracción de rayos X de esta capa de chapado. Mediante la detección de un patrón halo en el patrón de difracción de rayos X se aprende que la capa de chapado 6 de Mg – Zn al 25% en átomos – Ca al 5% en átomos (fase amorfa) que se muestra en la Fig. 7 es una fase amorfa.

15 La Fig. 9 muestra una imagen FE-TEM (imagen de campo claro) cerca de la interfaz de la lámina de acero chapada que comprende la lámina de acero 9 formada con una capa de chapado 8 de Mg – Zn al 25% en átomos – Ca al 5% en átomos (fase amorfa).

La Fig. 10 muestra el resultado del análisis elemental por EDX en el punto de cruce de FE-TEMA de la Fig. 9. Se entenderá que el Fe se difunde dentro de la capa de chapado.

20 La Fig. 11 muestra un patrón de difracción de haz de electrones en un punto de cruce de la imagen FE-TEM de la Fig. 9. Se detecta un patrón halo. Se entenderá que la capa de chapado 8 de Mg – Zn al 25% en átomos – Ca al 5% en átomos (fase amorfa) mostrada en la FIG. 9 es una fase amorfa incluso cerca de la interfaz y es una única fase amorfa.

Ejemplo 2

25 Se preparó un material de acero tratado superficialmente utilizando un baño de cada una de las composiciones de chapado que se muestran en la Tabla 9 y una lámina de acero laminada en frío de un espesor de 0,8 mm como sustrato. El sustrato se pretrató para el pre-chapado mediante desengrasado y decapado con álcali.

La capa de pre-chapado de Ni se formó sumergiendo una pieza de ensayo en una disolución acuosa a 30°C que contenía sulfato de níquel: 125 g/L, citrato de amonio: 135 g/L, e hipofosfato de sodio: 110 g/L mezclados conjuntamente y ajustado el pH a 10 con hidróxido de sodio.

30 La capa de pre-chapado de Co se formó sumergiendo una pieza de ensayo en una disolución acuosa a 90°C que contenía sulfato de cobalto: 15 g/L, hipofosfato de sodio: 21 g/L, citrato de sodio: 60 g/L y sulfato de amonio: 65 g/L mezclados conjuntamente y ajustado el pH a 10 con amoníaco en disolución acuosa.

La capa de pre-chapado de Cu se fabricó sumergiendo una pieza de ensayo en una disolución acuosa a 25°C que contenía sulfato de cobre: 2 g/L y ácido sulfúrico: 30 g/L, mezclados conjuntamente.

35 La capa de pre-chapado de Cu-Sn se fabricó sumergiendo una pieza de ensayo en una disolución acuosa a 25°C que contenía cloruro de cobre: 3,2 g/L, cloruro estannoso: 5,0 g/L, y ácido clorhídrico: 8 g/L, mezclados conjuntamente.

La capa de pre-chapado de Ag se fabricó mediante galvanoplastia en una disolución de cianuro de plata 2 g/L y cianuro de potasio 80 g/L mezclados conjuntamente y a una temperatura de 30°C con una densidad de corriente de 2 A/dm².

40 La capa de pre-chapado de Cr se fabricó mediante galvanoplastia en una disolución de ácido crómico anhídrido 250 g/L y ácido sulfúrico 2,5 g/L mezclados conjuntamente y a una temperatura de 50°C con una densidad de corriente de 20 A/dm².

45 Usando estos baños de chapado, los tiempos de inmersión se ajustaron para que las cantidades de deposición fueran de 1 a 5 g/m². La cantidad de deposición de cada pre-chapado se determinó disolviendo el pre-chapado en ácido nítrico, etc., analizando cuantitativamente la disolución mediante espectrometría de masas ICP (plasma acoplado inductivamente) y convirtiendo las cantidades de elementos disueltos en la cantidad de deposición.

50 Se prepararon Mg, Zn y otros elementos necesarios en una composición predeterminada, luego se usó un horno de inducción de alta frecuencia para fundirlos en una atmósfera de Ar para obtener una aleación de Mg-Zn. Se obtuvieron restos de la aleación preparada y se disolvieron en un ácido. La disolución se ensayó a continuación por espectrometría de masas ICP (plasma acoplado inductivamente) para confirmar que la aleación preparada coincidía con la composición mostrada en la Tabla 9. Esta aleación se usó como baño de chapado.

La lámina de acero laminada en frío (espesor 0,8 mm) se cortó a 10 cm x 20 cm para usarla como pieza de ensayo. Esta pieza de ensayo se chapó mediante un aparato de ensayo de chapado inmersión en caliente tipo discontinuo

fabricado por Rhesca.

Para la lámina de acero laminada en frío, se usaron una pre-chapada y otra en el estado original. Cada una fue chapada por inmersión caliente. La temperatura del baño de chapado se ajustó de 400 a 600°C. La cantidad de deposición se ajustó barriendo con aire.

- 5 La velocidad de inmersión de la lámina de acero en el baño de chapado se ajustó a 500 mm/s. La muestra se sumergió durante 3 segundos, se ajustó en cantidad de deposición mediante barrido con aire, luego se recalentó inmediatamente y se enfrió con agua mediante enfriamiento con agua, enfriamiento con aire o una técnica explicada más adelante.

- 10 Después de la inmersión, se contó el número de "defectos de no chapado" ("defectos de no chapado" visualmente perceptibles de 1 mm o más) en la parte central de la lámina de acero chapada (5 cm x 10 cm) y se convirtió al número de "defectos de no chapado" por 50 cm².

Para cada muestra, se encontró el promedio para $n = 10$. Se evaluó un número de "defectos de no chapado" de uno o menos como "MB (muy bueno)", de 1 a 3 como "B (bueno)", de 5 a 10 o más como "R (regular)", y 10 o más como "M (malo)".

- 15 El patrón de difracción de la fase que formó la superficie en la parte central (20 mm x 20 mm) de la lámina de acero chapada preparada se midió mediante un aparato de difracción de rayos X utilizando rayos Cu-K α .

Usando difracción de rayos X, se identificó la fase que formaba superficie. Uno en el que se detectó un patrón halo se evaluó como "B (bueno)", mientras que uno donde no se pudo obtener o en el que la mezcla de una fase cristalina dificultaba el juicio fue evaluado como "R (justo)".

- 20 Además, una pieza de ensayo con un pico de difracción de una fase estable a alta temperatura de Zn₃Mg₇ detectada se evaluó como "E (excelente)". "Detección de un pico" significa una relación de intensidades de rayos X (relación de intensidad de pico de difracción de Zn₃Mg₇ (excluyendo el pico de difracción del espaciado entre planos de 0,233 nm) en la suma de todas las intensidades de picos de difracción que aparecen en los intervalos de 0,1089 a 1,766 nm, es decir, ángulos de difracción 2θ de 5 a 90° en el caso de la medición de la difracción mediante rayos Cu-K α utilizando un tubo de rayos X con objetivo de Cu para la fuente de rayos X (sin embargo, excluyendo el pico de difracción de espaciado entre planos de 0,233 nm) es 10% o más.

Además, un patrón halo se evaluó como "B (bueno)", mientras que la observación de un pico de difracción de Zn₃Mg₇ también se evaluó como "BE (bueno-excelente)". La Fig. 12 muestra un patrón de difracción de rayos X del No. 16 en la Tabla 9. Este es un ejemplo de observación tanto de un patrón halo como de Zn₃Mg₇.

- 30 Para el recalentamiento y el enfriamiento con agua, después de la deposición, la cantidad de deposición se ajustó barriendo con aire, luego las piezas de ensayo se dejaron enfriar a la temperatura normal. Después de dejar reposar a la temperatura normal, las piezas de ensayo se recalentaron para elevarlas a la temperatura del baño de chapado por inmersión en caliente y se mantuvieron a esta temperatura durante 10 segundos, y luego se enfriaron con agua.

- 35 La resistencia a la corrosión de la lámina de acero chapado se evaluó aplicando el método basado en una norma de automoción (JASO M609-91, 8 horas/ciclo, relación de tiempos de humectación/secado del 50%) durante 21 ciclos. Para el agua salada, se utilizó una disolución salina al 0,5%. La resistencia a la corrosión se evaluó mediante la pérdida por corrosión calculada a partir de la pérdida por corrosión y la densidad después de los ensayos.

Una pérdida por corrosión de menos que 0,5 μm se evaluó como "MB (muy buena)", 0,5 a 1 μm como "B (buena)", 1 a 2 μm como "AB (algo buena)", 2 a 3 μm como "R (regular)", y 3 μm o más como "M (malo)".

- 40 La Fig. 13 muestra el patrón de difracción de rayos X del Mg - Zn al 27% en átomos - Ca al 1% en átomos - Al al 6% en átomos del No. 3 en la Tabla 9. A partir del patrón de difracción de rayos X, solo se pudo obtener la línea de difracción de Zn₃Mg₇. Se cree que el Ca y el Al forman 10 disoluciones sólidas del tipo sustitución y existen en esas formas.

- 45 La Fig. 14 muestra los patrones de difracción de rayos X de las fases que forman la superficie de la lámina de acero chapado del No. 3 y del No. 6 al No. 8 en la Tabla 9.

- 10 muestra el patrón de difracción de rayos X de una capa de chapado (No. 3) de Mg - Zn al 27% en átomos- Ca al 1% en átomos. 11 muestra el patrón de difracción de rayos X de una capa de chapado (No. 6) de Mg - Zn al 27% en átomos - Ca al 1% en átomos - Al al 8% en átomos, 12 muestra el patrón de difracción de rayos X de una capa de chapado (No. 7) de Mg - Zn al 27% en átomos - Ca al 1% en átomos - Al al 10% en átomos, y 13 muestra el patrón de difracción de rayos X de una capa de chapado (No. 8) de Mg - Zn al 27% en átomos - Ca al 1% en átomos - Al al 13% en átomos.

A partir de la figura, se entenderá que en el No. 3, la capa de chapado es una única fase de Zn₃Mg₇. A medida que aumenta la concentración de Al, la cantidad de la fase Zn₃Mg₇ se vuelve más pequeña. En el No. 8, se entenderá que el Zn₃Mg₇ desaparece casi por completo.

Tabla 9

Clase	No.	Acero	Pre-chapado	Tratamiento después del chapado	Ingredientes de chapado					Temp. del baño de chapado	XRD	Deposición de chapado	Defectos de no chapado (No.)	Resistencia a la corrosión
					Mg	Zn	Ca	Al	AI					
Inventón	1		Cu-Sn	Refrigeración con agua	73,7	25	0,8	0,5		450	E	25	MB	B
	2		Cu-Sn	Refrigeración con agua	73	20	1	6		450	E	25	MB	B
	3		Cu-Sn	Refrigeración con agua						450	E	25	MB	MB
	4		Ninguno	Refrigeración con agua	66	27	1	6		450	E	25	R	MB
	5		Cu-Sn	Refrigeración con aire						450	R	25	MB	AB
	6		Cu-Sn	Refrigeración con agua	64	27	1	8		450	E	25	MB	MB
	7		Cu-Sn	Refrigeración con agua	62	27	1	10		450	E	25	MB	B
	8		Cu-Sn	Refrigeración con agua	59	27	1	13		500	R	25	MB	AB
	9		Cu-Sn	Refrigeración con agua	63	30	1	6		450	E	25	MB	MB
	10		Cu-Sn	Refrigeración con agua	58	35	1	6		500	E	25	MB	B
	11		Cu-Sn	Refrigeración con agua	53	40	1	6		550	E	25	MB	B
	12		Cu-Sn	Refrigeración con agua	64	25	5	6		500	E	25	MB	B
	13		Ni	Recalentamiento & Refrigeración con agua	80	15	5			550	B	30	MB	B
	14		Ni	Recalentamiento & Refrigeración con agua	75	20	5			500	B	30	MB	MB
	15		Ni	Recalentamiento & Refrigeración con agua	70	25	5			450	B	30	MB	MB
	16		Ni	Recalentamiento & Refrigeración con agua	66	25	5	4		450	BE	30	MB	MB
	17		Ninguno	Refrigeración con agua						450	B	30	R	MB
	18		Ni	Refrigeración con agua						450	B	30	MB	MB
	19		Cr	Refrigeración con agua						450	B	30	B	MB
	20		Co	Refrigeración con agua	70	25	5			450	B	30	B	MB
	21		Cu	Refrigeración con agua						450	B	30	B	MB
	22		Ag	Refrigeración con agua						450	B	30	B	MB
	23		Ni	Recalentamiento & Refrigeración con agua	65	30	5			450	B	30	MB	MB
	24		Ni	Recalentamiento & Refrigeración con agua	62	30	5	3		450	BE	30	MB	MB
	25		Ni	Recalentamiento & Refrigeración con agua	60	35	5			500	B	30	MB	MB
	26		Ni	Recalentamiento & Refrigeración con agua	55	40	1	4		500	E	30	MB	B
	27		Ni	Recalentamiento & Refrigeración con agua	50	45	1	4		550	E	30	MB	B
	28		Ni	Refrigeración con aire						550	R	30	MB	AB
	29		Ni	Recalentamiento & Refrigeración con agua						550	E	30	MB	B
	30		Ni	Refrigeración con aire	53,7	45	0,8	0,5		550	R	30	MB	AB

31	Ni	Recalentamiento & Refrigeración con agua	53,5	45	1,5		550	R	30	MB	B
32	Ni	Refrigeración con aire					550	R	30	MB	AB
33	Ni	Recalentamiento & Refrigeración con agua	45	50	5		550	R	30	MB	B
34	Ni	Recalentamiento & Refrigeración con agua	47,5	50	2	0,5	550	R	30	MB	B
35	Ni	Recalentamiento & Refrigeración con agua	48,5	50	1,5		550	R	30	MB	B
36	Ni	Recalentamiento & Refrigeración con agua	43,5	55	1,5		600	R	30	MB	B
37	Ni	Recalentamiento & Refrigeración con agua	40	55	5		550	R	30	MB	B
38	Ni	Recalentamiento & Refrigeración con agua	36	59	5		600	R	30	MB	B
39	Ni	Recalentamiento & Refrigeración con agua	70	20	10		500	B	30	MB	B
40	Ni	Recalentamiento & Refrigeración con agua	40	50	10		550	R	30	MB	B

Aplicabilidad industrial

Como se explicó anteriormente, la presente invención (material de acero chapado con aleación de Mg-Zn por inmersión en caliente) permite la producción mediante un procedimiento ordinario de chapado por inmersión en caliente y es superior en universalidad y economía.

- 5 Además, la capa de chapado de aleación de Mg-Zn por inmersión en caliente de la presente invención mantiene baja la concentración de Zn, pero proporciona una resistencia a la corrosión superior a la de una capa de chapado con Zn por inmersión en caliente convencional, lo que contribuye a ahorrar recursos de Zn.

- 10 Además, la capa de chapado de aleación de Mg-Zn por inmersión en caliente de la presente invención es excelente no sólo en resistencia a la corrosión, sino también en su procesabilidad, por lo que la presente invención puede utilizarse ampliamente como miembros estructurales y miembros funcionales en los campos de los automóviles, materiales de construcción, y electrodomésticos.

Por consiguiente, la presente invención contribuye al desarrollo de las industrias manufactureras mediante el aumento de la vida útil de las piezas estructurales utilizadas en los campos de automóviles, materiales de construcción y electrodomésticos y la reducción de mano de obra en el mantenimiento.

15

REIVINDICACIONES

1. Un material de acero chapado con una aleación basada en Mg, caracterizado por estar provisto de una capa de chapado de aleación basada en Mg que consiste en
- Zn: 15% en átomos o más,
- 5 Mg: más que 35% en átomos,
- uno o más elementos seleccionados del grupo de elementos B: Al, Ca, Y y La en un total de 0,03 a 15% en átomos,
- opcionalmente, uno o más elementos seleccionados del grupo de elementos A: Si, Ti, Cr, Cu, Fe, Ni, Zr, Nb, Mo y Ag en un total de 0,03 a 5% en átomos, e
- 10 impurezas inevitables;
- donde dicha capa de chapado de una aleación basada en Mg por inmersión en caliente contiene un compuesto intermetálico Zn_3Mg_7 en una relación de intensidades de rayos X (relación de la intensidad de picos de difracción de Zn_3Mg_7 (excluyendo el pico de difracción del espaciado entre planos de difracción de 0,233 nm) en la suma de todas las intensidades de los picos de difracción que aparecen en el espaciado entre planos de difracción de 0,1089 a 1,766 nm (donde se excluye el pico de difracción del espaciado entre planos de difracción de 0,233 nm)) de 10% o más, donde la relación de intensidades de rayos X se mide con rayos Cu-K α utilizando un tubo de rayos X con objetivo de Cu para la fuente de rayos X, y donde el pico de difracción de Zn_3Mg_7 se encuentra consultando las tablas de datos de difracción JCPDS, número de tarjeta: 08-0269.
- 15
- 20 **2.** Un material de acero chapado con una aleación basada en Mg según la reivindicación 1, en el que la capa de chapado de una aleación basada en Mg por inmersión en caliente contiene uno o más elementos seleccionados del grupo de elementos B: Al, Ca, Y y La (B1) en un total de 0,03 a 15% en átomos cuando Mg: más que 55% en átomos, y (B2) en un total de 2 a 15% cuando Mg: 55% en átomos o menos.
- 25 **3.** Un material de acero chapado con una aleación basada en Mg según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque dicha capa de chapado de aleación basada en Mg por inmersión en caliente contiene Mg: 85% en átomos o menos.
- 4.** Un material de acero chapado con una aleación basada en Mg según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque dicha capa de chapado de una aleación basada en Mg por inmersión en caliente contiene Zn: 15% en átomos a menos que 45% en átomos y contiene una fase amorfa en un porcentaje en volumen de 5% o más.
- 30
- 5.** Un material de acero chapado con una aleación basada en Mg según la reivindicación 1, en el que la capa chapada por inmersión en caliente con una aleación basada en Mg contiene Zn: 15% en átomos a menos que 44,97% en átomos, que además contiene uno o más elementos seleccionados del grupo compuesto de elementos del grupo de elementos A: Si, Ti, Cr, Cu, Fe, Ni, Zr, Nb, Mo y Ag y el grupo de elementos B': Ca, Y y La en un total de elementos del grupo de elementos A de 0,03 a 5% en átomos y además un total de elementos del grupo de elementos B' de 0,03 a 15% en átomos, donde, cuando dicho total es menor que 0,03 a 5% en átomos, Mg: por encima de 55% en átomos, y contiene una fase amorfa en un porcentaje en volumen de 5% o más.
- 35
- 6.** Un material de acero chapado con una aleación basada en Mg según la reivindicación 1, en el que la capa chapada por inmersión en caliente con una aleación basada en Mg contiene Zn: 20% en átomos o más, y Mg: 50% en átomos a 75% en átomos, y además contiene uno o más elementos seleccionados del grupo de elementos B: Al, Ca, Y y La en un total de 0,03 a 12% en átomos, donde, cuando dicho total es 1 a 12% en átomos, contiene Al: 1% en átomos o más.
- 40
- 7.** Un material de acero chapado con una aleación basada en Mg según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la interfaz entre dicha capa chapada por inmersión en caliente con una aleación basada en Mg y el material de acero está provista de una capa de pre-chapado compuesta de uno o más elementos seleccionados de Ni, Cu, Sn, Cr, Co y Ag.
- 45

Fig. 1

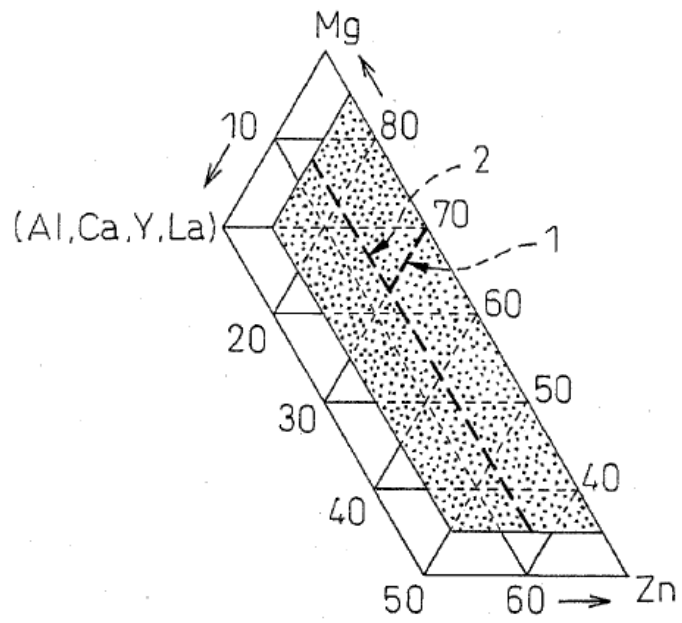


Fig. 2

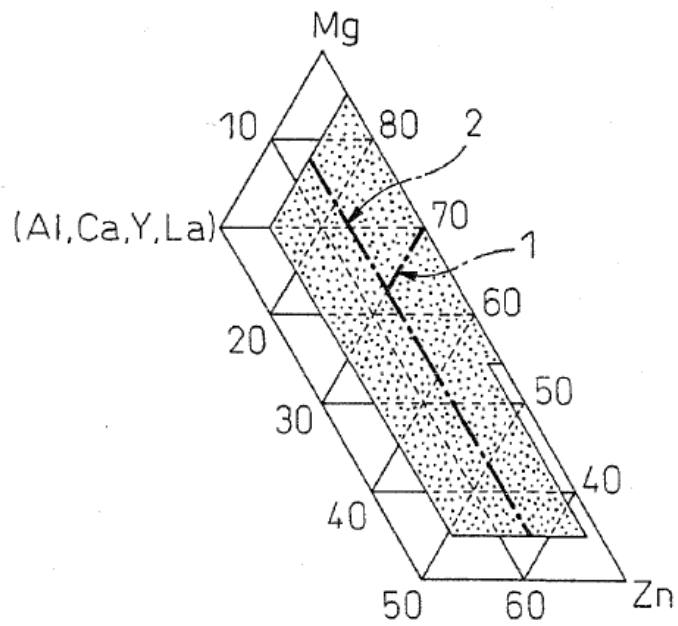


Fig. 3

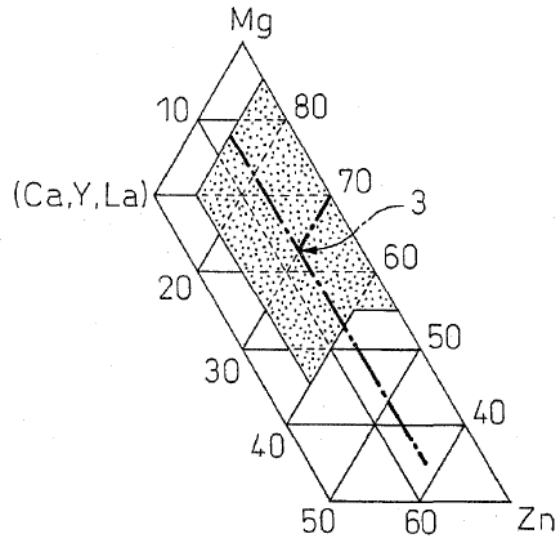


Fig. 4

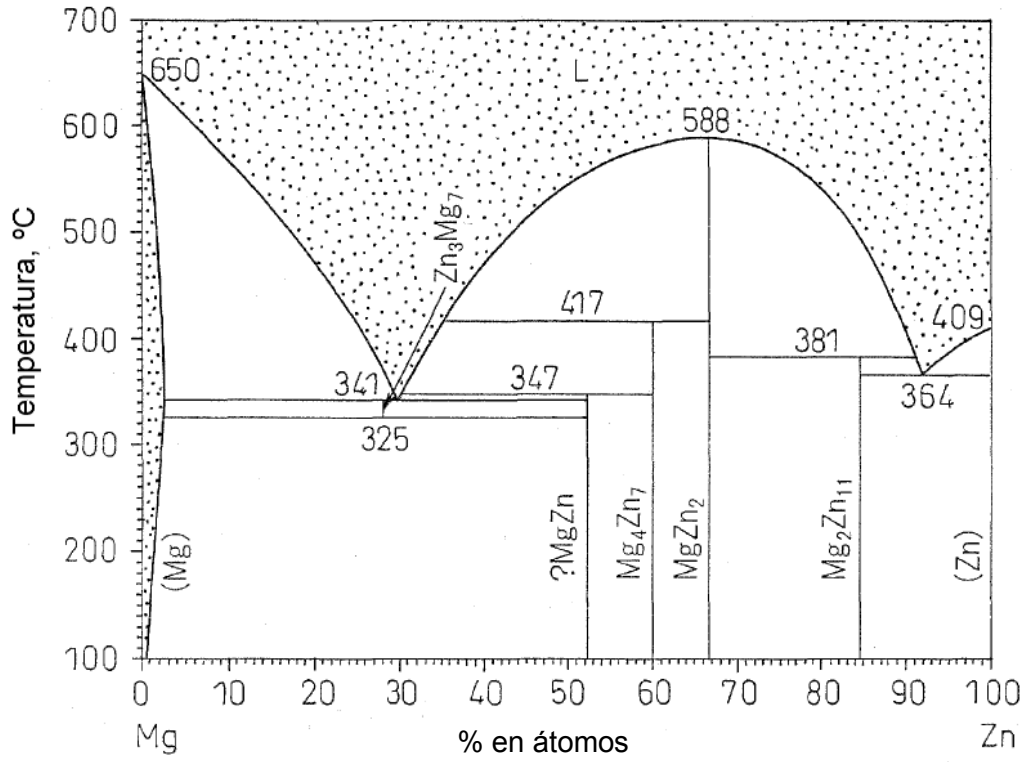


Fig. 5

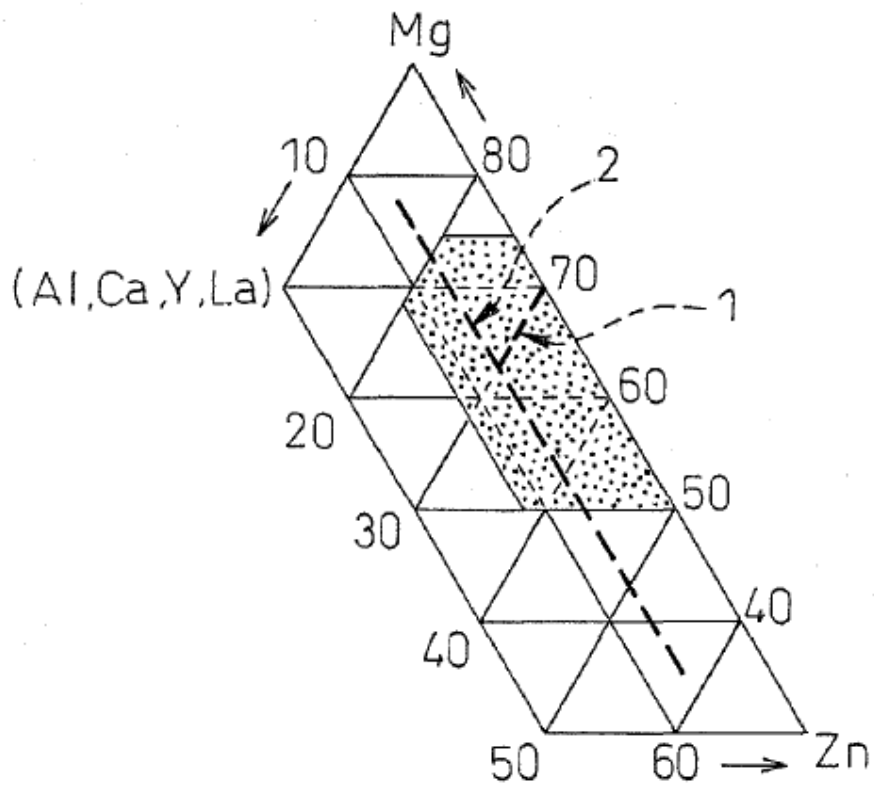


Fig.6

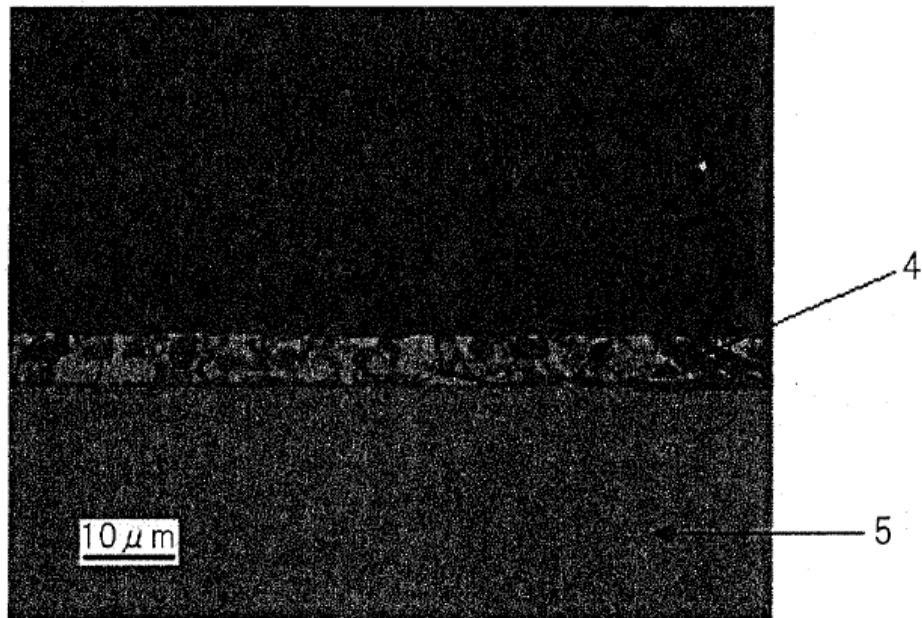


Fig.7

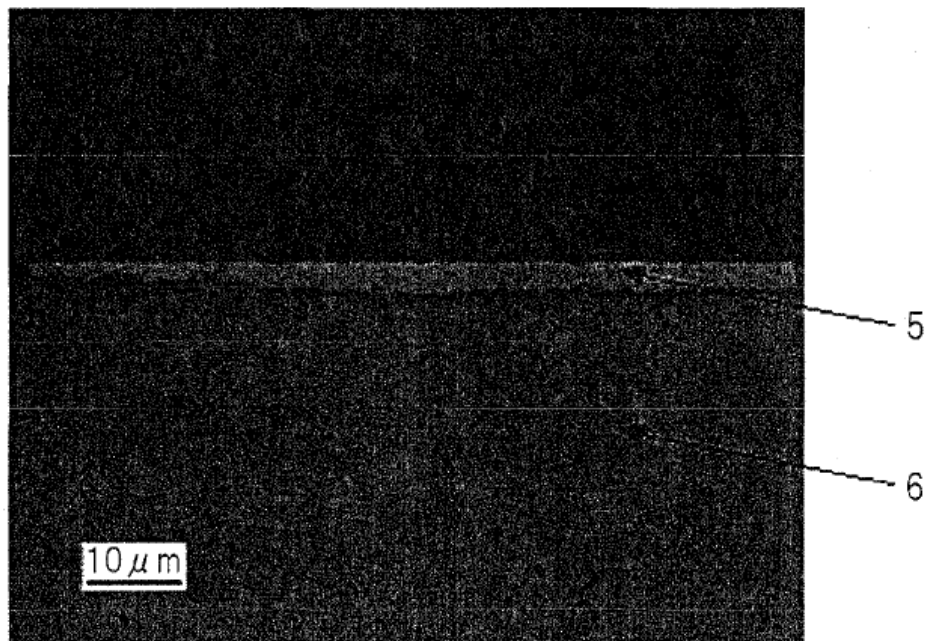


Fig. 8

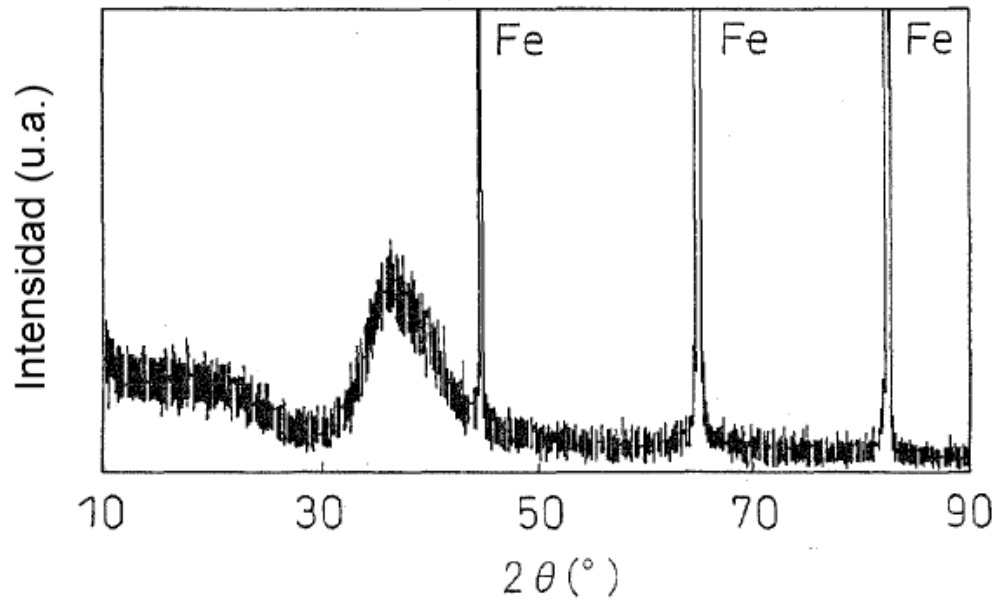


Fig.9

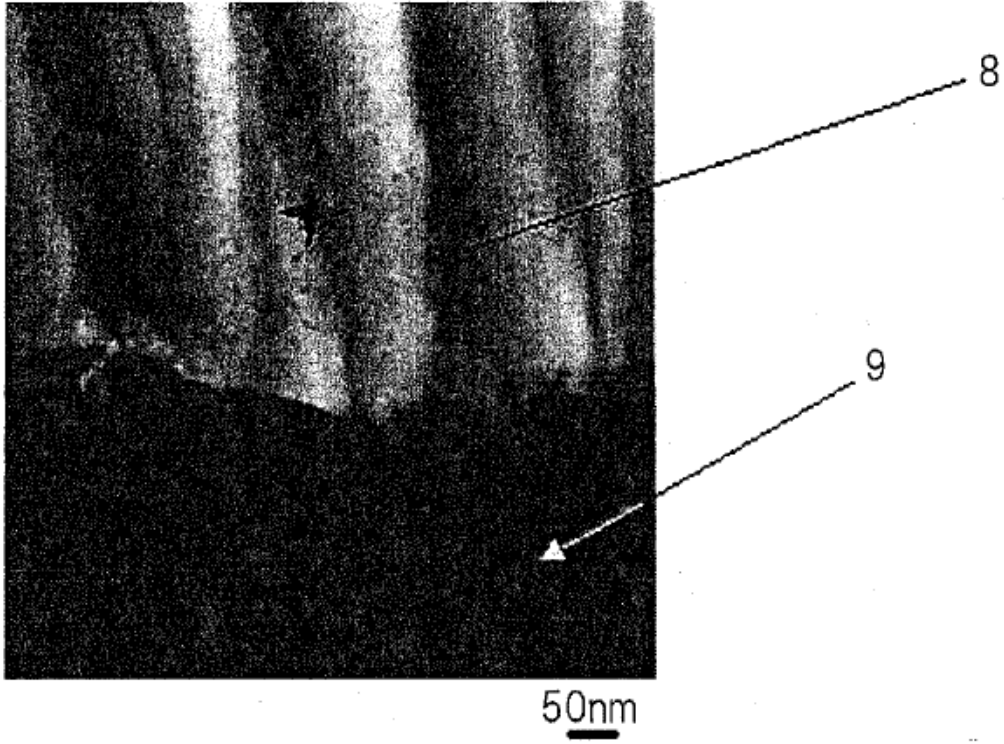


Fig.10

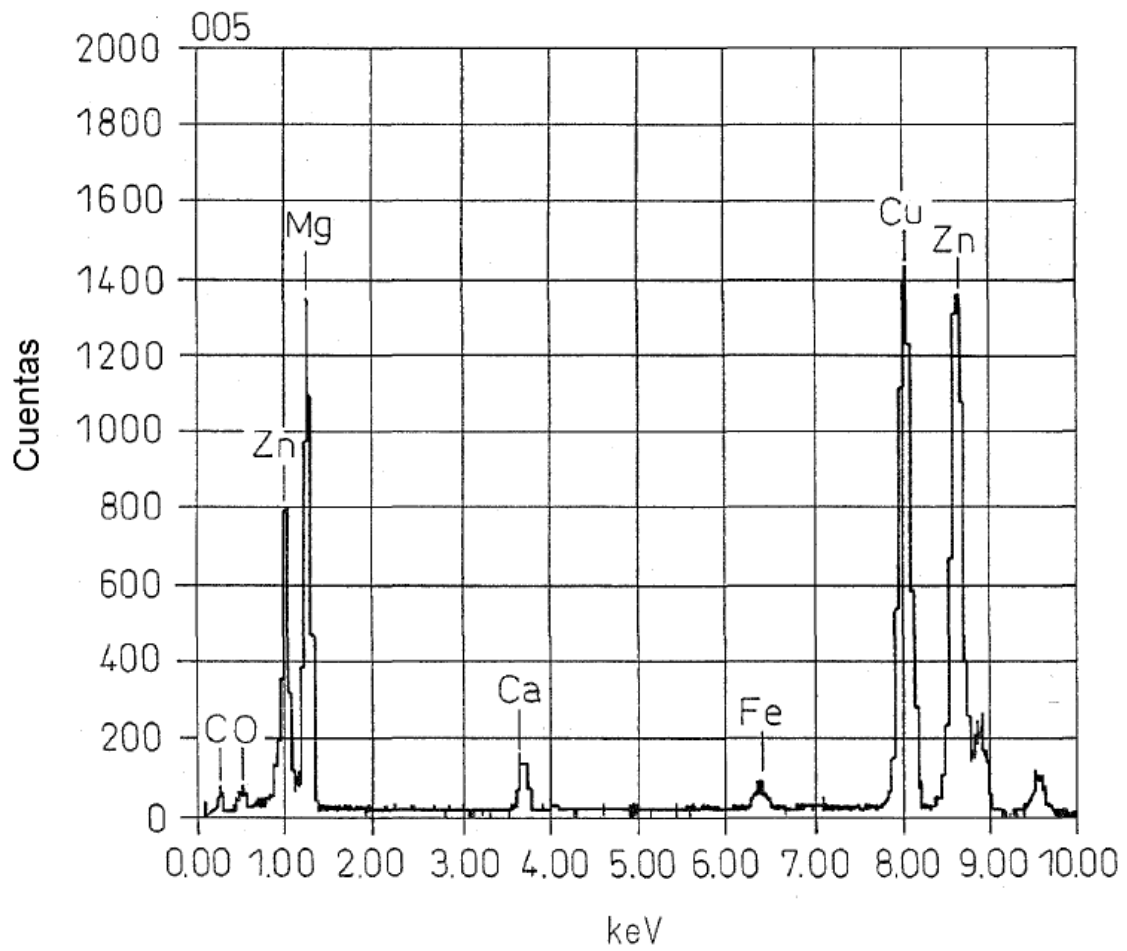


Fig. 1 1

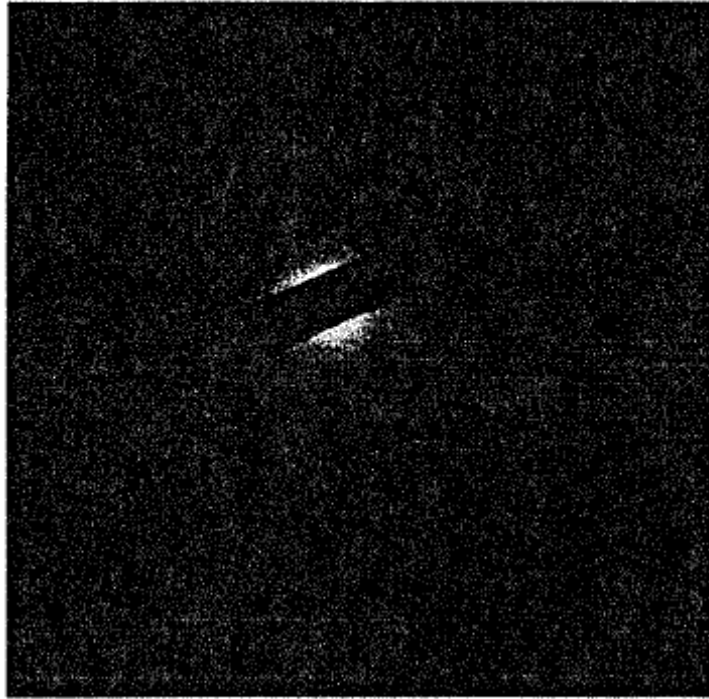


Fig.12

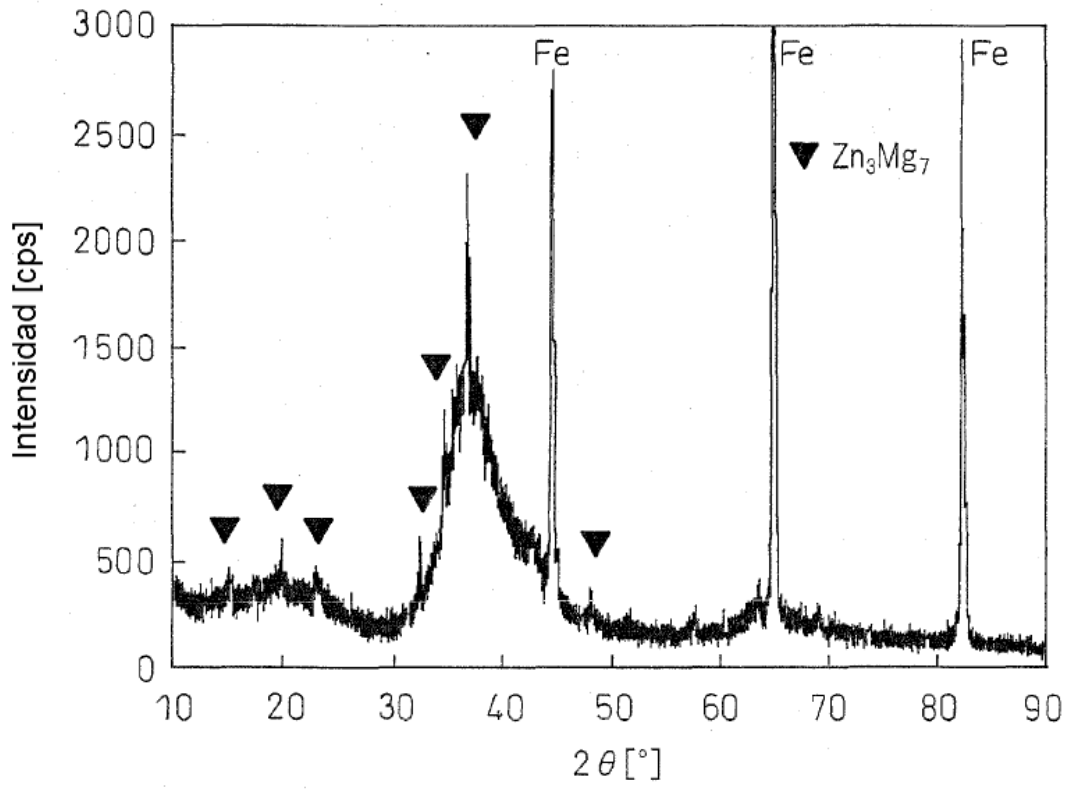


Fig.13

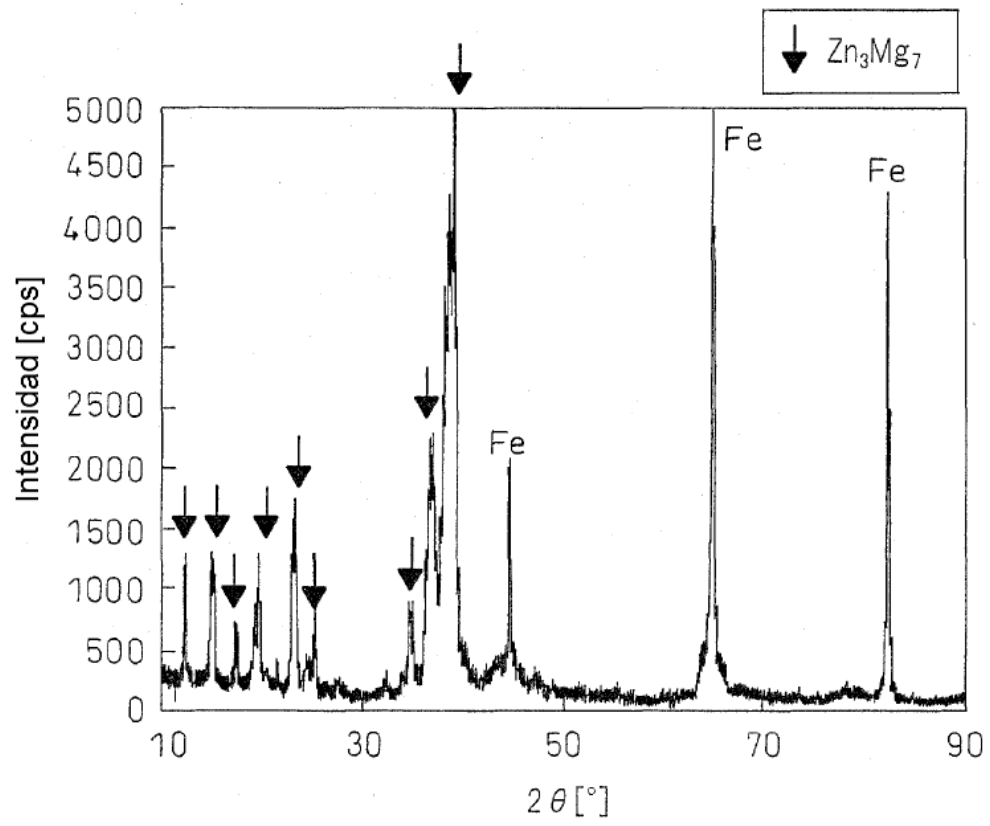


Fig.14

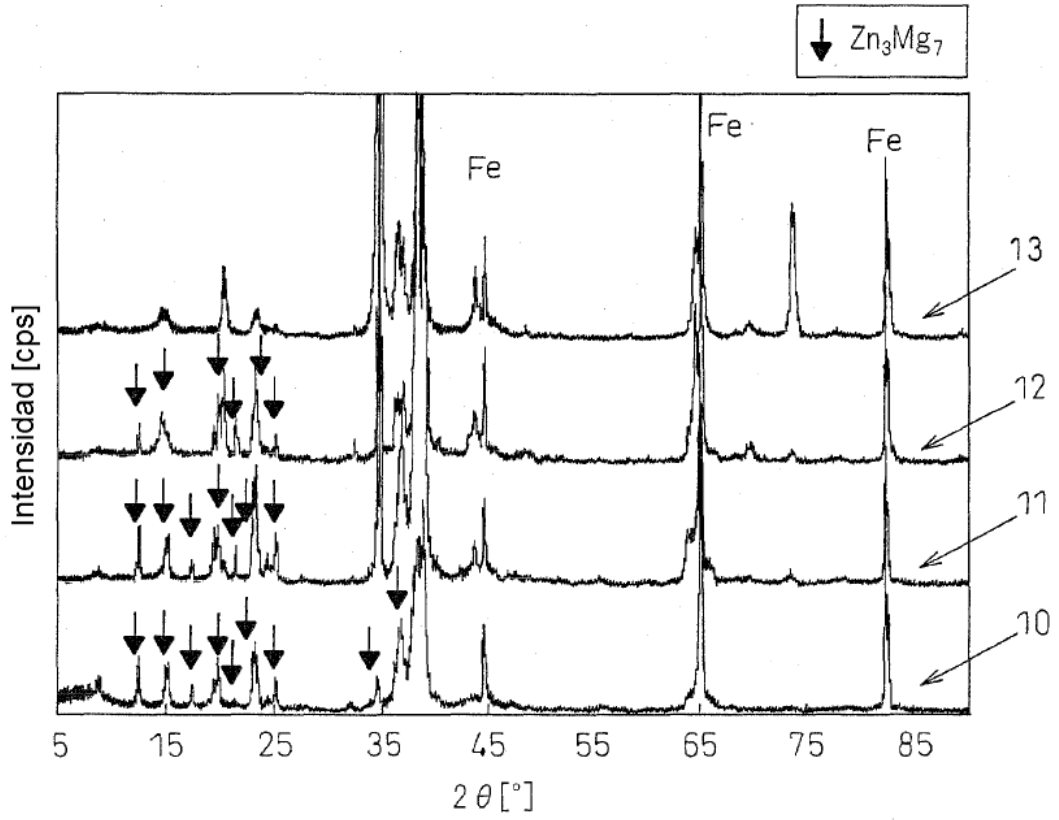


Fig.15

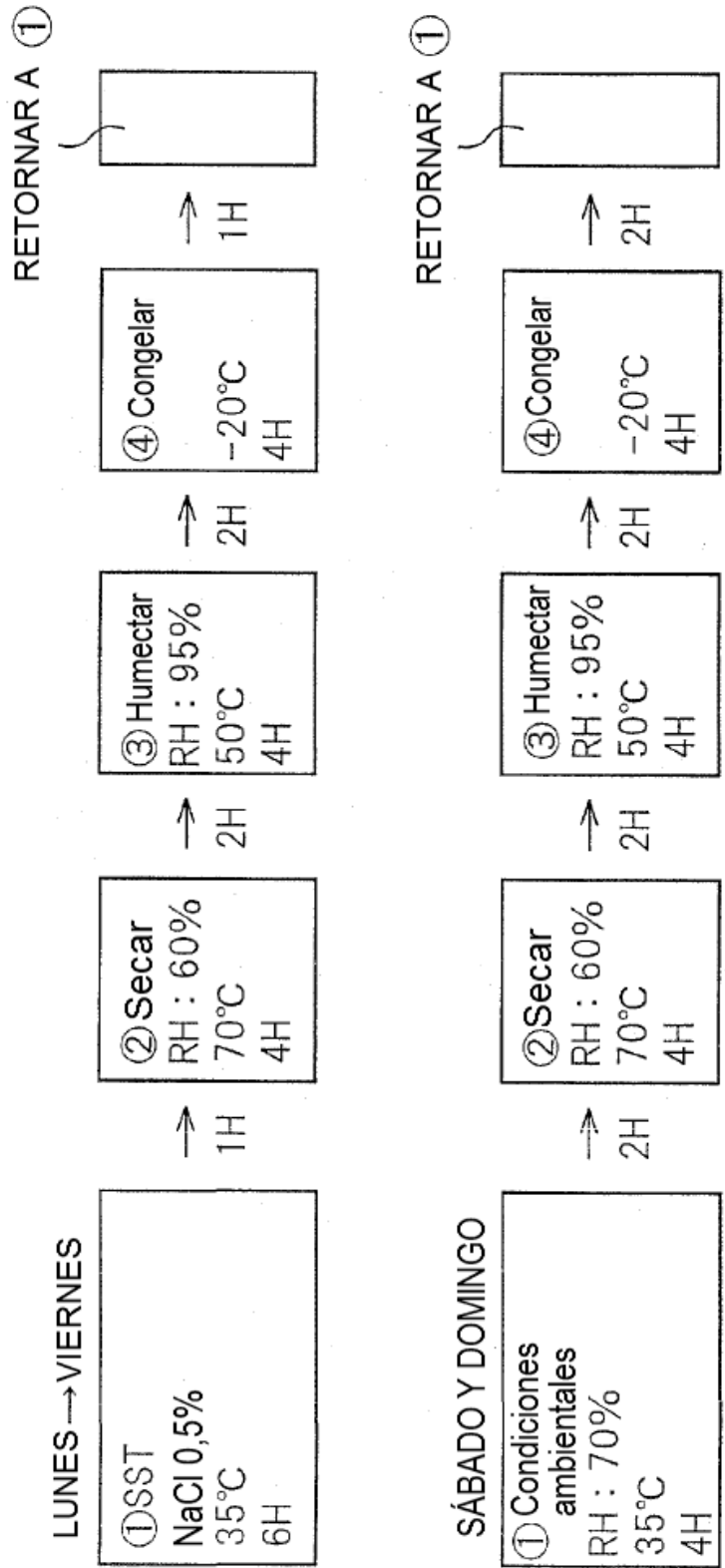


Fig.16

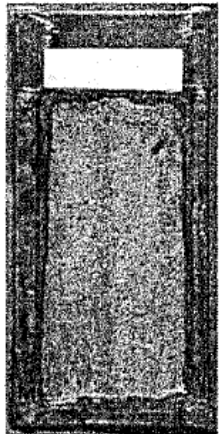
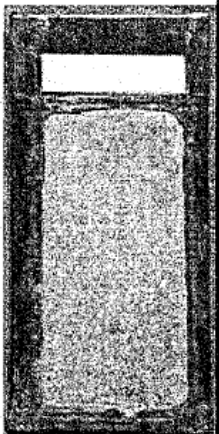
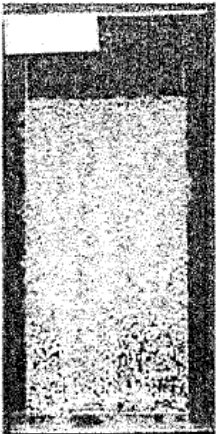
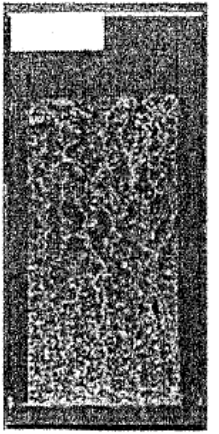
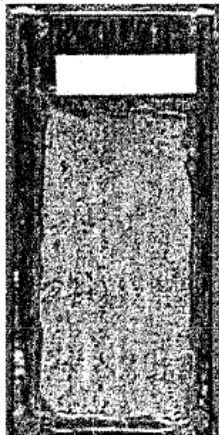
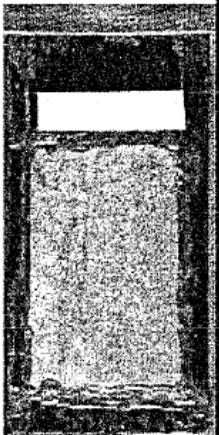

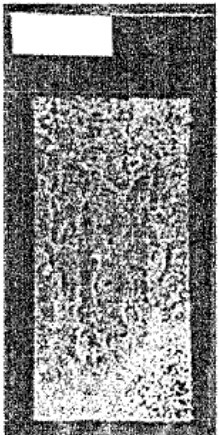
	MATERIAL DE ENSAYO AMORFO 1 DE LA INVENCION	MATERIAL DE ENSAYO CRISTALINO 2 DE LA INVENCION	MATERIAL DE ENSAYO 1 COMPARATIVO CHAPADO CON Zn POR INMERSION EN CALIENTE	MATERIAL DE ENSAYO 2 COMPARATIVO CHAPADO CON ALEACION DE Zn-Al-Mg
28 ciclos				
56 ciclos				

Fig.17

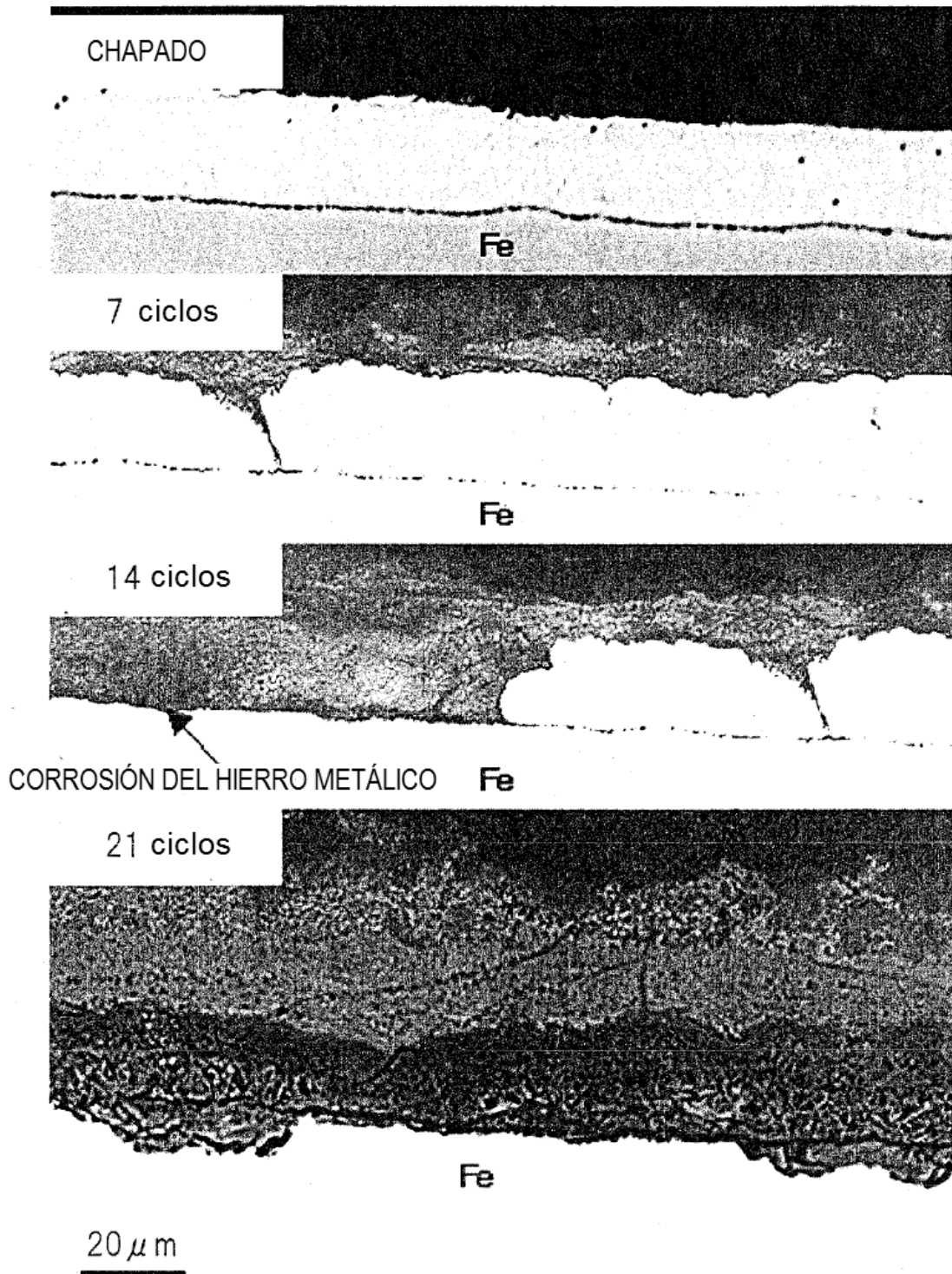


Fig.18

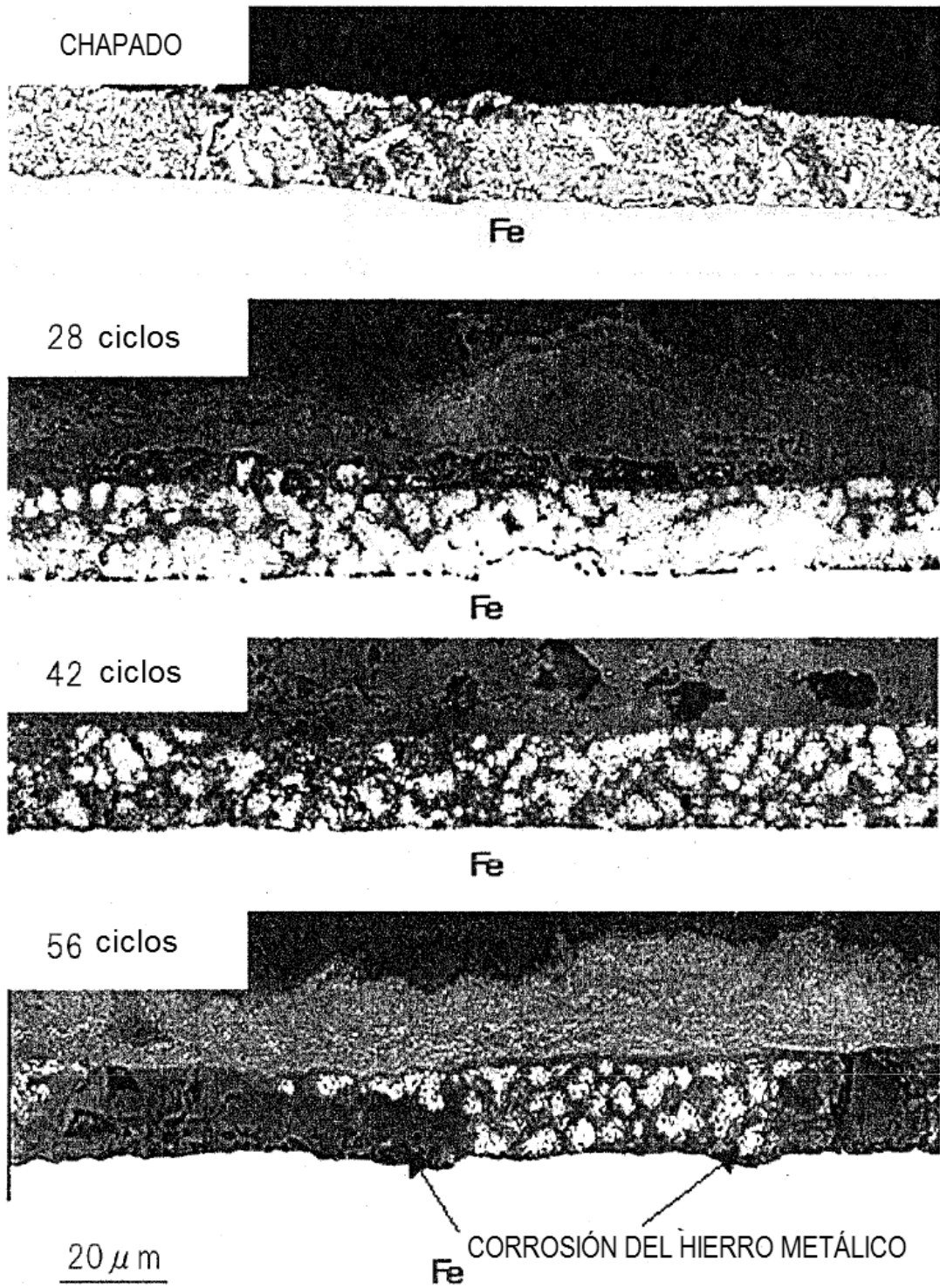


Fig.19

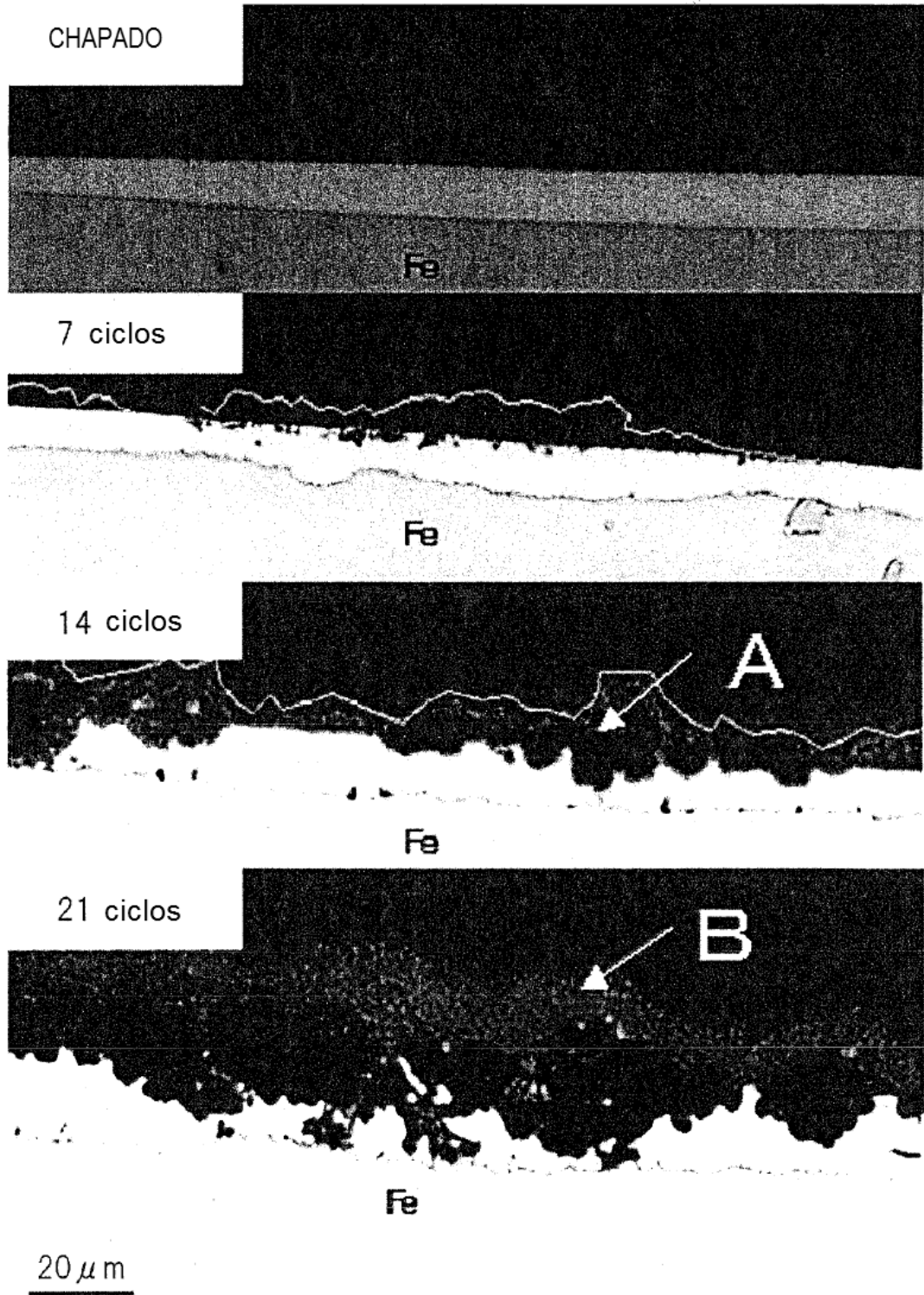


Fig.20

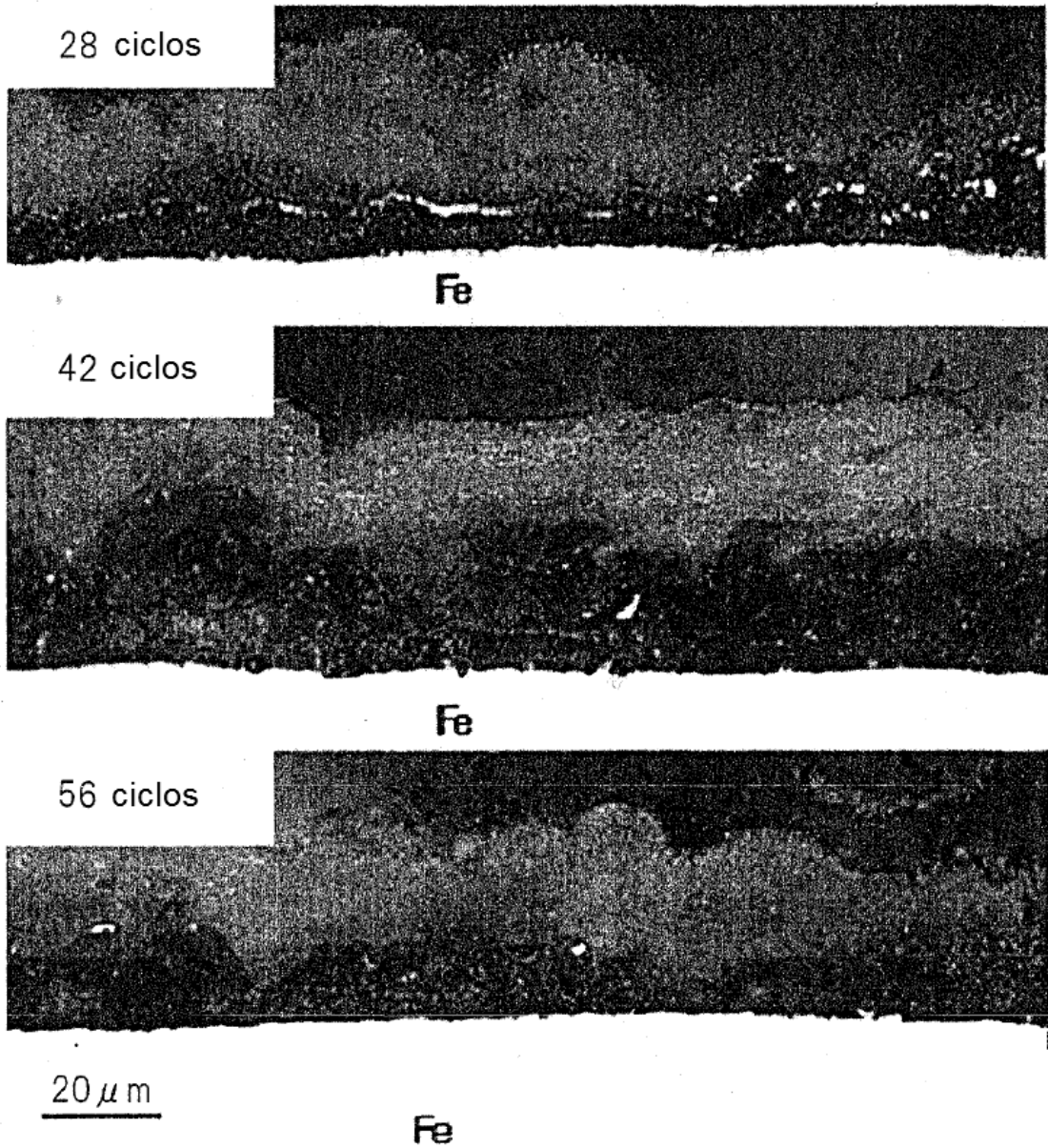


Fig.21

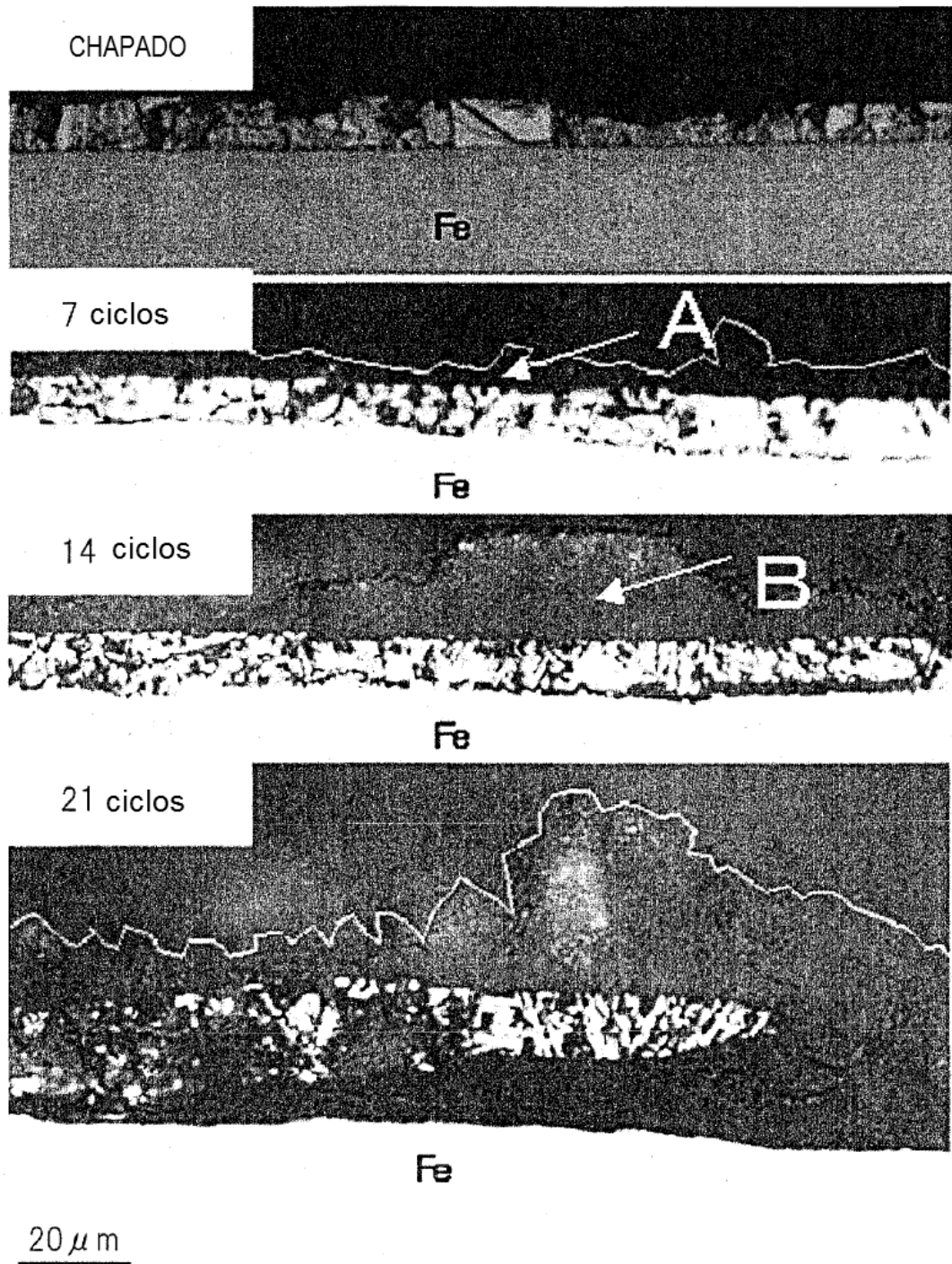


Fig.22

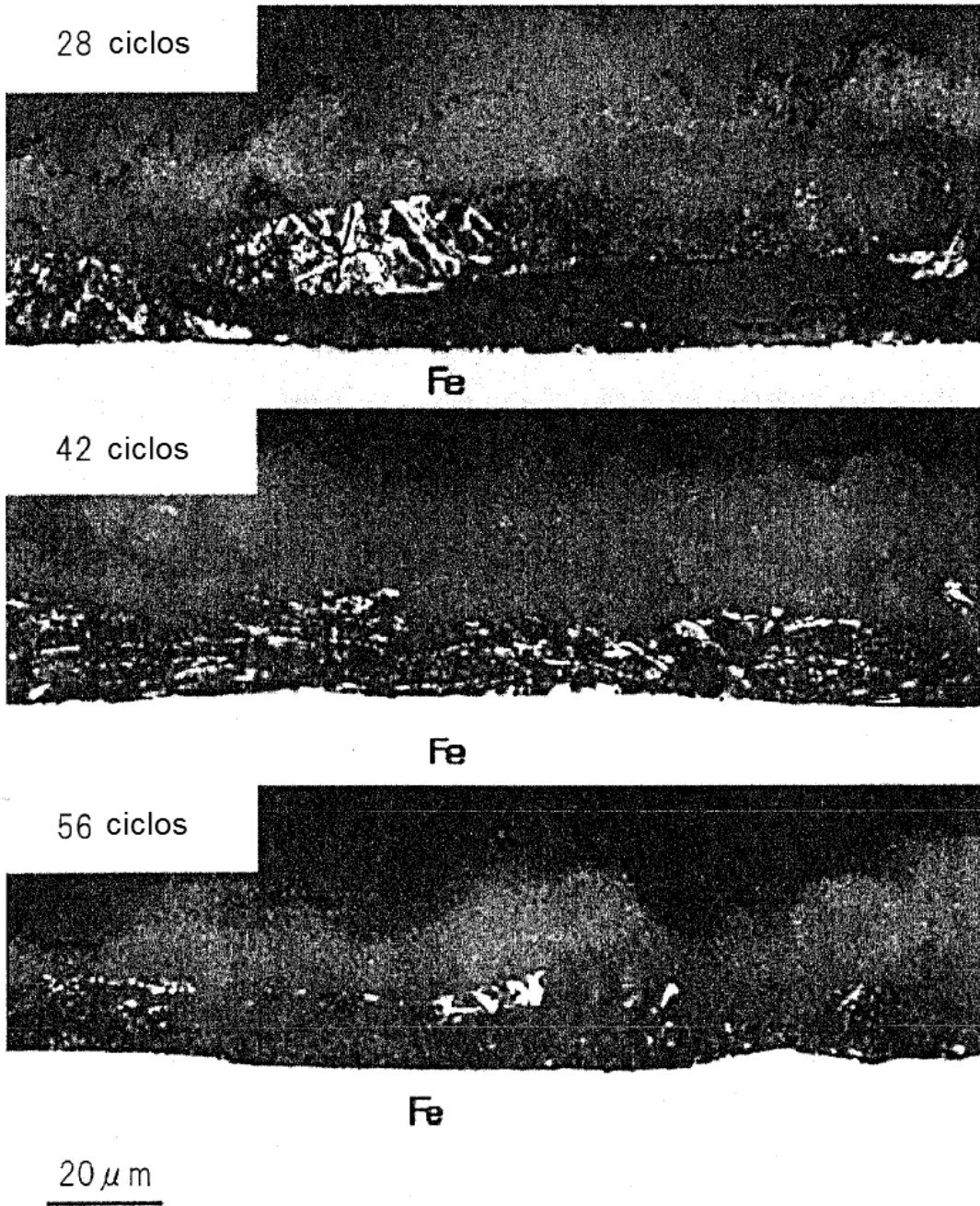


Fig.23

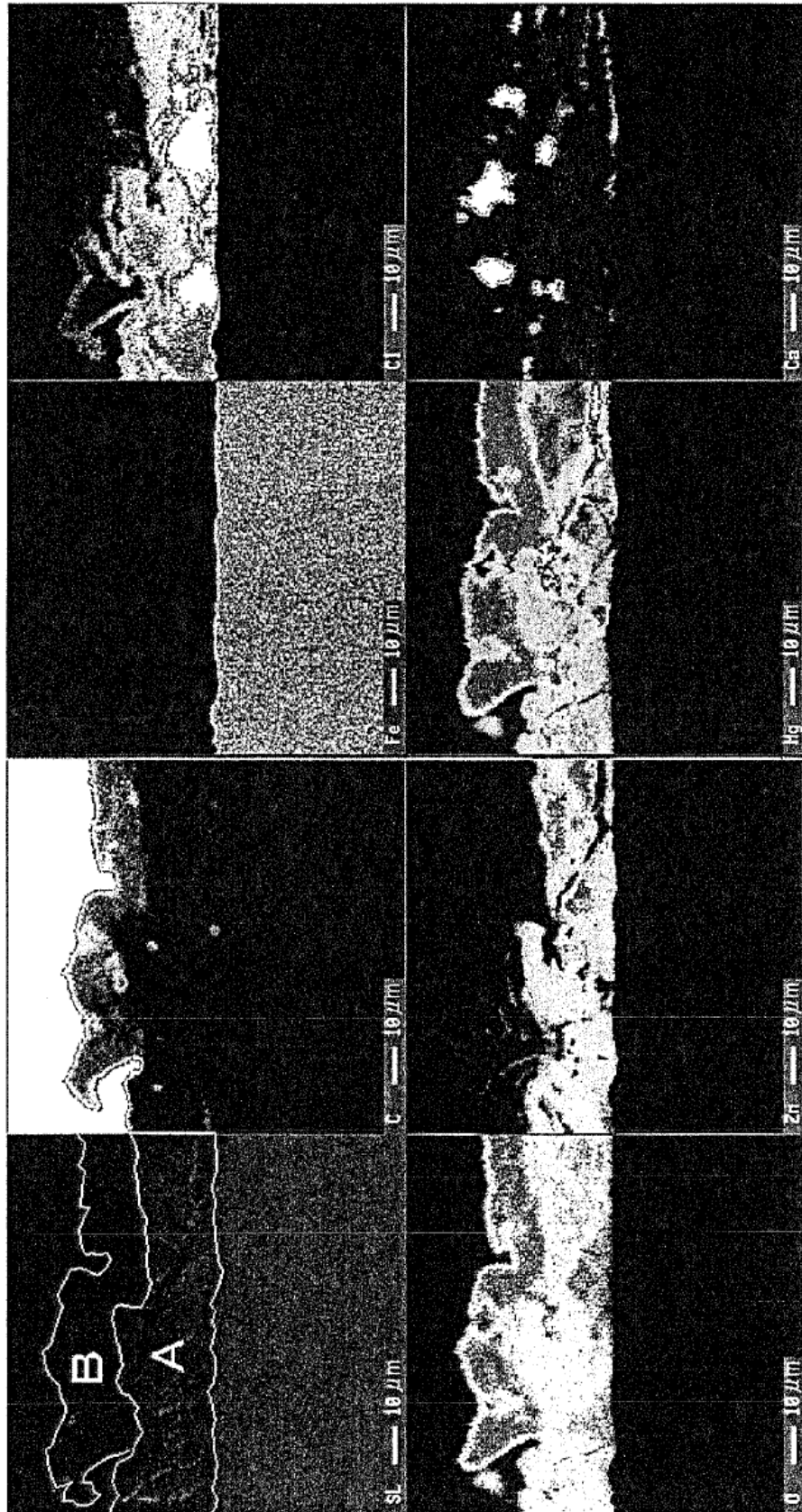
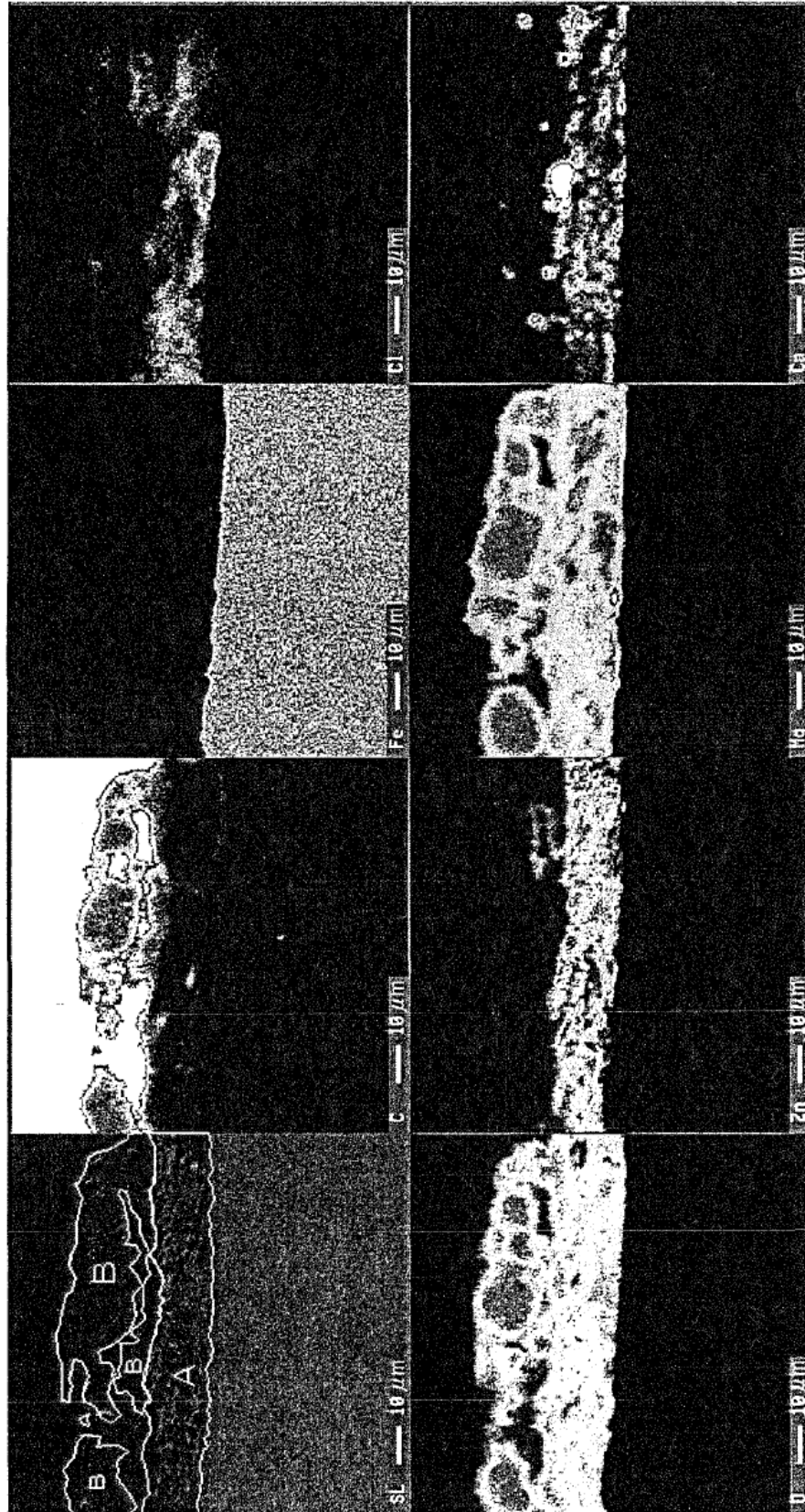
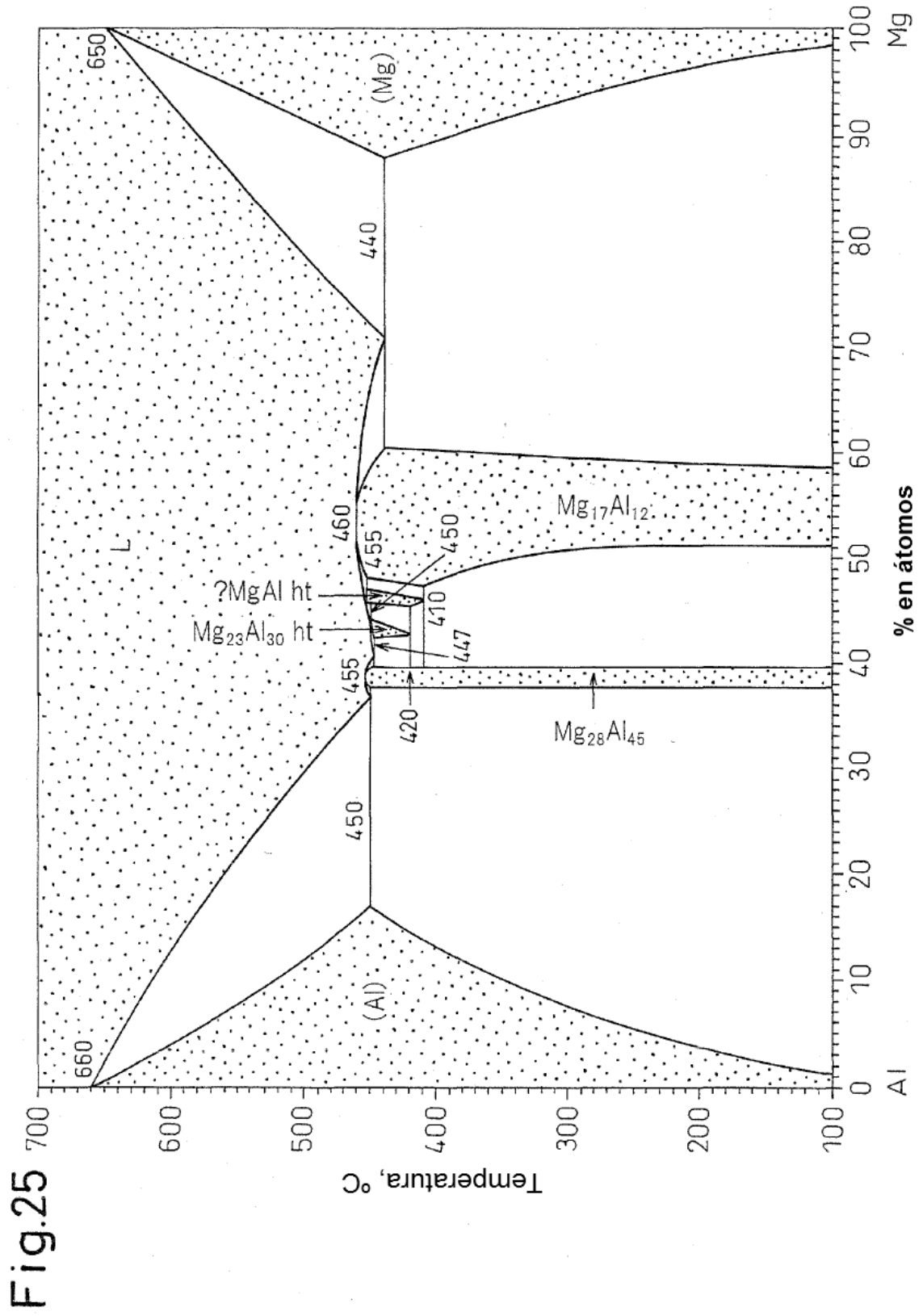
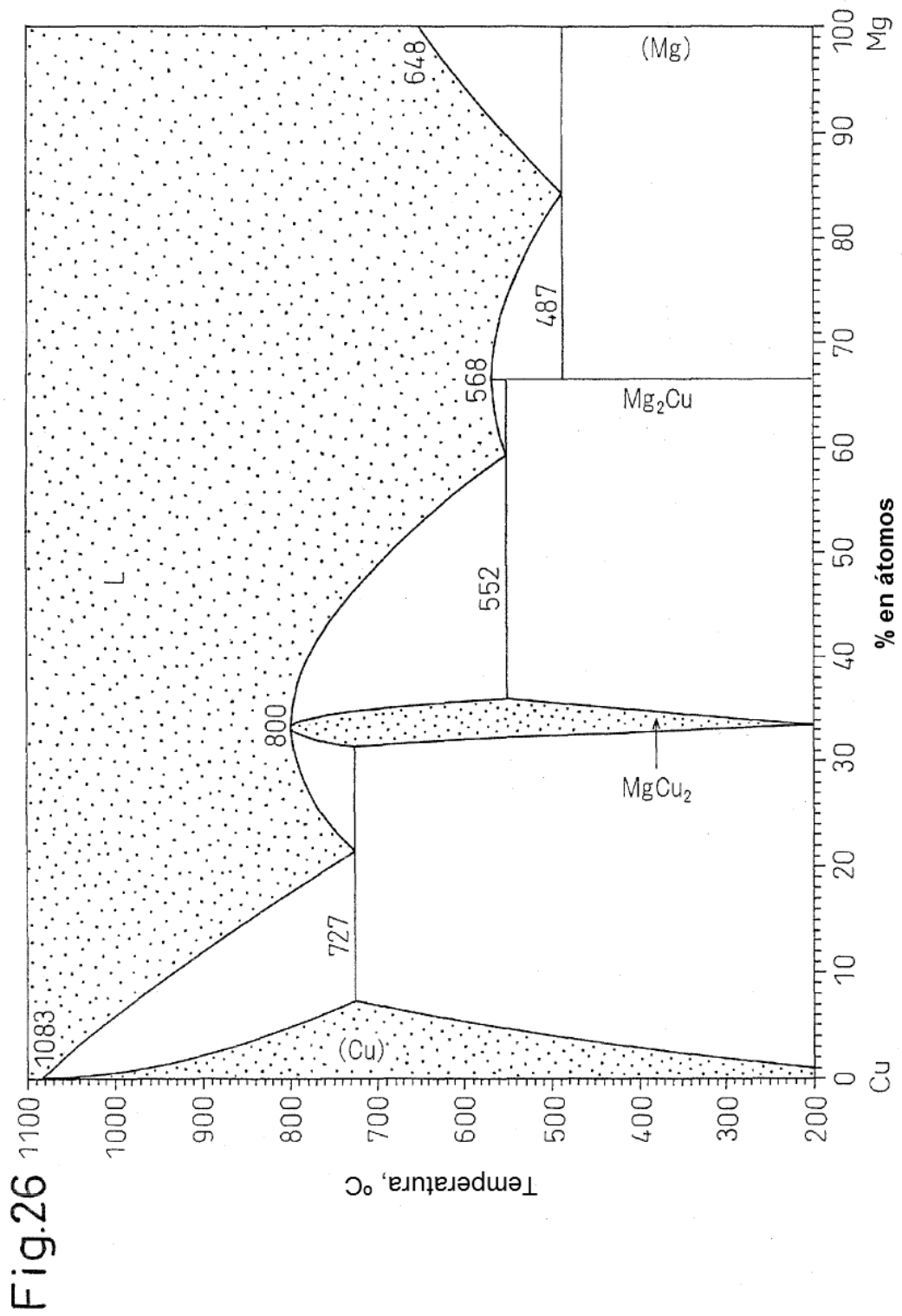


Fig.24







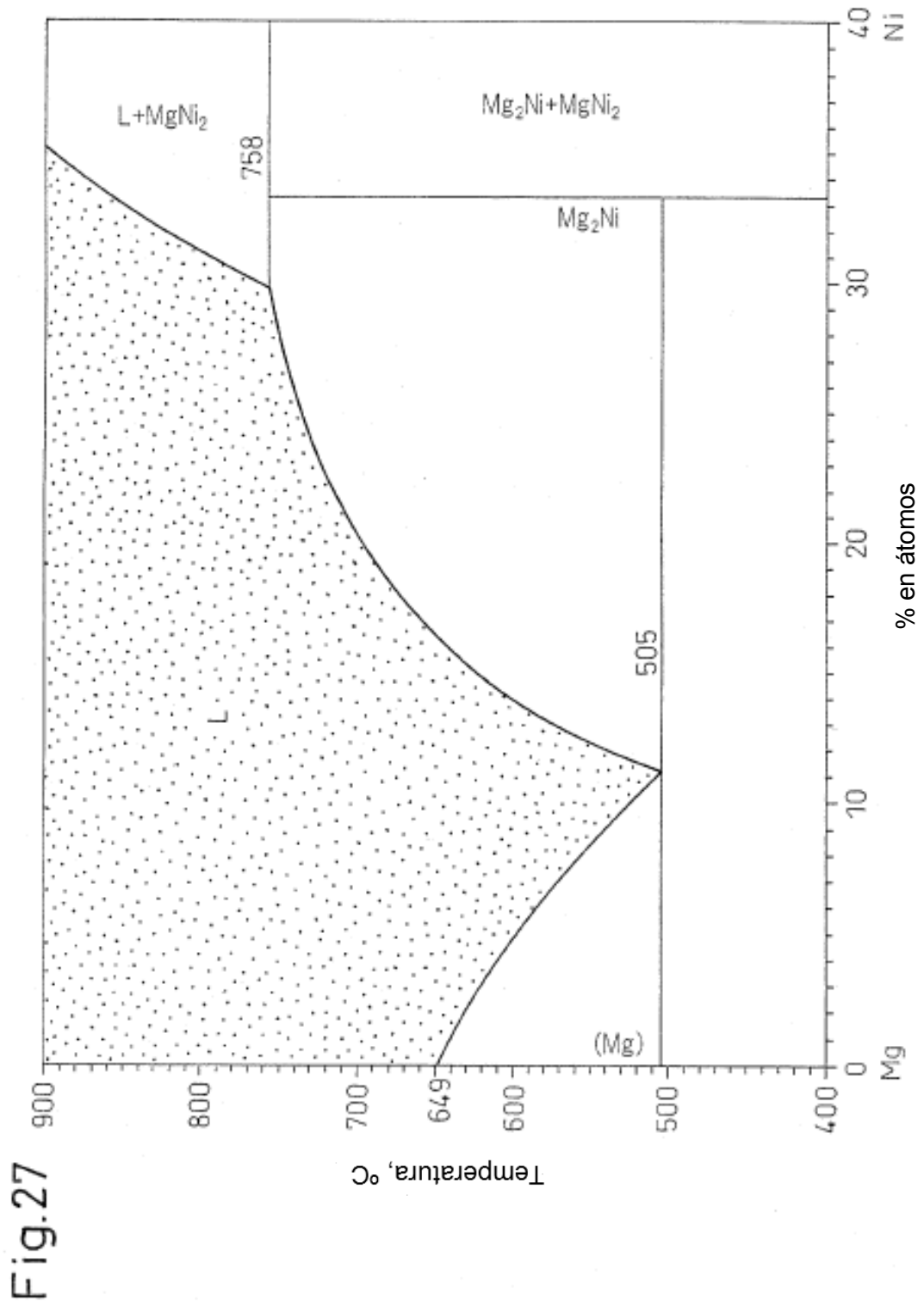


Fig.27