

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 735 418**

51 Int. Cl.:

<b>C23C 22/18</b>	(2006.01)	<b>C22C 38/04</b>	(2006.01)
<b>C23C 22/73</b>	(2006.01)	<b>C22C 38/06</b>	(2006.01)
<b>B32B 15/01</b>	(2006.01)	<b>C22C 38/12</b>	(2006.01)
<b>C23C 2/04</b>	(2006.01)	<b>C22C 38/14</b>	(2006.01)
<b>C23C 2/06</b>	(2006.01)	<b>C23C 28/00</b>	(2006.01)
<b>C23C 2/26</b>	(2006.01)		
<b>C23C 2/28</b>	(2006.01)		
<b>C22C 18/00</b>	(2006.01)		
<b>C22C 38/00</b>	(2006.01)		
<b>C22C 38/02</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.07.2010 PCT/JP2010/061770**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **05.05.2011 WO11052268**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.07.2010 E 10826403 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.05.2019 EP 2495346**

54 Título: **Chapa de acero galvanizada por inmersión en caliente aleada con excelente conformabilidad y resistencia a la exfoliación, y método de producción de la misma**

30 Prioridad:

**26.10.2009 JP 2009245872**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**18.12.2019**

73 Titular/es:

**NIPPON STEEL CORPORATION (100.0%)  
6-1, Marunouchi 2-chome, Chiyoda-ku  
Tokyo, JP**

72 Inventor/es:

**HONDA KAZUHIKO;  
SUZUKI NORIYUKI y  
IKEMATSU YOICHI**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 735 418 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Chapa de acero galvanizada por inmersión en caliente aleada con excelente conformabilidad y resistencia a la exfoliación, y método de producción de la misma

### Antecedentes de la invención

#### 5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a una chapa de acero galvano-recocido que tiene excelente conformabilidad y resistencia a la exfoliación después de la adherencia y un método de producción de la misma.

### Descripción de la técnica relacionada

10 Una chapa de acero galvano-recocido es excelente en características tales como adherencia del revestimiento, resistencia a la corrosión después del revestimiento, soldabilidad, y similares y, por lo tanto, se utiliza ampliamente en automóviles, electrodomésticos, materiales de construcción y similares. La chapa de acero galvano-recocido se produce llevando a cabo una galvanización por inmersión en caliente de una chapa de acero sobre la superficie, e inmediatamente después, calentando y manteniendo la chapa de acero galvano-recocido a una temperatura igual o superior al punto de fusión del cinc y difundiendo el Fe de la chapa de acero al cinc formando así una aleación de Zn-Fe. En este caso, dado que la velocidad de aleación varía significativamente según la composición y la estructura de la chapa de acero, con el fin de controlar el proceso de producción, se requieren técnicas altamente avanzadas. Además, las chapas de acero para automóviles que se prensan para formar formas complejas requieren una conformabilidad muy alta. En los últimos años, dado que ha aumentado la demanda de una alta resistencia a la corrosión en los automóviles, ha aumentado el número de casos en los que se aplica el recocido después de la galvanización ya que ha aumentado el uso de chapas de acero en los automóviles.

Dado que las formas de las carrocerías de automóviles se vuelven complejas, la demanda de conformabilidad de las chapas de acero se ha vuelto más estricta. Por consiguiente, se requiere una mejor conformabilidad, tal como la capacidad de embutición profunda, que la de las chapas de acero existentes de las chapas de acero galvano-recocido.

25 Por ejemplo, en la solicitud de patente japonesa sin examinar, primera publicación nº 59-74231 y la solicitud de patente japonesa sin examinar, primera publicación nº 59-190332, se describen métodos de producción que definen composiciones de una chapa de acero, se describen una condición de laminación en caliente y una condición de recocido, que producen una chapa de acero con una alta ductilidad y un alto valor r, y que realizan una inmersión en caliente sobre la superficie de la chapa de acero. Además, puede haber un caso en el que para mejorar la conformabilidad por prensado y la capacidad de embutición profunda de una chapa de acero galvano-recocido, se pudiera formar una capa de óxido que incluye fósforo al tratar una superficie galvano-recocida de la chapa de acero con un líquido de tratamiento que incluye ácido fosfórico proporcionando así la chapa de acero con lubricidad y una propiedad de prevención de adherencia contra un troquel.

35 Además, el documento de patente JP-2004-323890 describe una chapa de acero galvanizado que tiene una película de fosfato sobre la superficie de una capa de galvanización, en la que el contenido de fósforo de la película es de 30 a 400 mg/m<sup>2</sup> en promedio y la región tiene menos de o igual a 25 mg/m<sup>2</sup> en peso de revestimiento de fósforo que representa al menos el 30 % del área total.

40 La solicitud de patente US5525431A describe una chapa de acero galvanizado con base de cinc que comprende chapa de acero revestido con base de cinc y, formada en la superficie de la capa de revestimiento, una capa de cubierta inorgánica que contiene al menos un óxido inorgánico en una cantidad de 1-500 mg/m<sup>2</sup> en términos del peso de elementos metálicos exclusivos de oxígeno y contiene, opcionalmente, al menos un oxoácido o un coloide de óxido inorgánico en una cantidad de 1-500 mg/m<sup>2</sup> y, además, una película de óxido de Zn formada entre la capa de cubierta inorgánica y la capa de revestimiento con base de cinc, y el procedimiento para producir dicha chapa de acero galvanizado.

### Compendio de la invención

45 Sin embargo, de acuerdo con las aplicaciones de la chapa de acero galvano-recocido, puede haber un caso en el que se aplique un adhesivo a una superficie galvano-recocida de la chapa de acero galvano-recocido de manera que se adhiera a otra pieza. Por consiguiente, cuando se forma una capa de óxido que incluye P en la superficie galvano-recocida con el fin de mejorar la conformabilidad de la chapa de acero galvano-recocido, puede haber un caso en el que la adhesividad disminuya según la condición de conformación de la capa de óxido.

50 La presente invención, como se describe en las reivindicaciones 1 a 11, está ideada en vista de las circunstancias descritas anteriormente y un objeto de la presente invención es proporcionar una chapa de acero galvano-recocido que tenga una conformabilidad y adherencia excelentes y un método de producción de la misma.

De acuerdo con los aspectos de la presente invención, es posible proporcionar la chapa de acero galvano-recocido que tenga tanto una excelente conformabilidad como una excelente resistencia a la exfoliación después de la

adherencia.

### Breve descripción de los dibujos

La Figura 1A es un diagrama esquemático que muestra un ejemplo de una chapa de acero galvano-recocido antes de que se forme una parte plana.

- 5 La Figura 1B es un diagrama esquemático que muestra un ejemplo de la chapa de acero galvano-recocido después de que se forme la parte plana.

La Figura 1C es un diagrama esquemático que muestra un ejemplo de la chapa de acero galvano-recocido de acuerdo con una realización de la presente invención.

- 10 La Figura 2A es una vista esquemática de un dispositivo de revestimiento con rodillo para producir la chapa de acero galvano-recocido de acuerdo con la realización de la presente invención.

La Figura 2B es una vista ampliada de una pieza que contiene solución del dispositivo de revestimiento con rodillo de la Figura 2A.

La Figura 3A es una vista esquemática de otro dispositivo de revestimiento con rodillo para producir la chapa de acero galvano-recocido de acuerdo con la realización de la presente invención.

- 15 La Figura 3B es una vista parcial ampliada de una sección transversal A-A de una pieza que contiene solución del dispositivo de revestimiento con rodillo de la Figura 3A.

### Descripción de realizaciones

- 20 Los autores de la presente invención examinaron varios métodos para mejorar la conformabilidad sin disminuir la fuerza de adherencia de una chapa de acero galvanizado. Como resultado, los autores de la presente invención descubrieron que la conformabilidad se puede mejorar significativamente sin una reducción de la fuerza de adherencia, cuando se forma una capa de óxido de material compuesto de Mn, Zn, y P sobre una superficie galvano-recocida, limitando el tamaño de un área que tenga una cantidad unida relativamente grande de P a una relación predeterminada con respecto al área total de la capa de óxido de material compuesto.

- 25 A continuación, se describirá con detalle una chapa de acero galvano-recocido de acuerdo con una realización de la presente invención.

- 30 La chapa de acero galvano-recocido incluye: una chapa de acero; y una capa galvano-recocida formada en al menos una superficie de la chapa de acero utilizando un dispositivo de revestimiento con rodillo que tiene salientes y rebajes. La capa galvano-recocida contiene una cantidad igual o superior al 0,05 % en masa e igual o inferior al 0,5 % en masa de Al, una cantidad igual o superior al 6 % en masa e igual o inferior al 12 % en masa de Fe; y opcionalmente una cantidad igual o inferior al 2 % en masa de al menos uno de Pb, Sb, Si, Sn, Mg, Mn, Ni, Cr, Co, Ca, Cu, Li, Ti, Be, Bi y elementos de tierras raras, y el resto se compone de Zn e impurezas inevitables. La chapa de acero sobre la que se conforma la capa galvano-recocida se somete a una laminación de pasadas superficiales a una relación de alargamiento igual o superior al 0,3 %. La chapa de acero galvano-recocido incluye además una capa mixta que se forma sobre una superficie de la capa galvano-recocida e incluye un óxido de material compuesto de Mn, Zn y P y un compuesto de P acuoso que contiene al menos un tipo de  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{PO}_3^{2-}$ , y  $\text{PO}_2^-$ . El óxido de material compuesto contiene una cantidad igual o superior a 0,1 mg/m<sup>2</sup> e igual o inferior a 100 mg/m<sup>2</sup> de Mn, una cantidad igual o superior a 1 mg/m<sup>2</sup> e igual o inferior a 100 mg/m<sup>2</sup> de P, y Zn. Una relación de P/Mn del óxido de material compuesto es igual o superior a 0,3 e igual o inferior a 50, en donde el óxido de material compuesto de Mn, Zn y P contiene principalmente un compuesto amorfo, en donde la capa mixta incluye una primera parte aplicada como se conformó utilizando los salientes del rodillo de revestimiento y una segunda parte aplicada como se conformó utilizando los rebajes del rodillo de revestimiento, siendo una cantidad unida de P en la segunda parte aplicada superior a una cantidad unida de P en la primera parte aplicada, siendo la cantidad unida de P en la segunda parte aplicada igual o superior a 20 mg/m<sup>2</sup>, y en donde una superficie específica total de la segunda parte aplicada, medida de acuerdo con el método mencionado en la descripción, es igual o superior al 20 % e igual a o inferior al 80 % de una superficie específica de la capa mixta.

- 45 En esta realización, una composición de Al de la capa galvano-recocida 2 se limita a un intervalo del 0,05 al 0,5 %. Cuando la composición de Al es inferior al 0,05 %, durante una aleación, la aleación de Zn-Fe avanza demasiado, y una capa de aleación frágil se desarrolla en exceso en la interfase entre el substrato de acero (chapa de acero 1) y la capa galvano-recocida (capa galvano-recocida 2). En consecuencia, se deteriora la adherencia del revestimiento. Por otro lado, cuando la composición de Al es superior al 0,5 %, se forma una capa de barrera muy espesa a base de Fe-Al-Zn, de modo que la aleación no avanza durante el tratamiento de la aleación. Por lo tanto, la capa galvano-recocida no puede alcanzar el contenido esperado de hierro. La composición de Al es preferiblemente del 0,1 al 0,4 % y más preferiblemente del 0,15 a 0,35 %.

- 50 Una composición de Fe de la capa galvano-recocida 2 se limita a un intervalo del 6 al 12 %. Cuando la composición de Fe es inferior al 6%, la aleación de Zn-Fe no avanza suficientemente en la superficie galvano-recocida y se reduce

considerablemente la conformabilidad por prensado. Cuando la composición de Fe es superior al 12 %, una capa de aleación frágil se desarrolla en exceso en una interfase entre la capa galvano-recocida y la chapa de acero y, por lo tanto, se deteriora la adherencia del revestimiento. Para el fin anteriormente mencionado, la composición de Fe es preferiblemente del 8 al 12 % y la composición de Fe es más preferiblemente del 9 al 11,5 %.

5 En esta realización, en la capa galvano-recocida 2, existen diferentes fases de aleación denominadas fase  $\eta$ , fase  $\zeta$ , fase  $\delta_1$ , fase  $\Gamma$ , y fase  $\Gamma_1$  dependiendo del contenido de Fe durante la aleación. En este caso, la fase  $\eta$  es suave y, por lo tanto, se adhiere a un troquel durante la conformación por prensado, y produce una exfoliación llamada descamación. La descamación es un fenómeno en el que la fase blanda que tiene un alto coeficiente de fricción y, por lo tanto, tiene malas propiedades de deslizamiento, se adhiere a un troquel y provoca una exfoliación de la capa galvano-recocida. Por otro lado, la fase  $\Gamma$  y la fase  $\Gamma_1$  son duras y quebradizas y, por lo tanto, tienden a producir una exfoliación de la misma denominada formación de polvo durante el procesamiento. Esta formación de polvo es un fenómeno en el que la fase dura y quebradiza se convierte en polvo y se desprende durante el procesamiento. Por lo tanto, la fase  $\eta$ , la fase  $\Gamma$  y la fase  $\Gamma_1$  se reducen lo más posible, y una o ambas de la fase  $\zeta$  y la fase  $\Gamma_1$  están presentes como componentes principales en la capa galvano-recocida, obteniendo así una capa galvano-recocida que tiene conformabilidad y adherencia excelentes.

En esta realización, la fase  $\eta$  es una fase de Zn hexagonal que tiene constantes reticulares de  $a = 2,66 \text{ \AA}$  y  $c = 4,94 \text{ \AA}$ . En esta realización, "fase  $\zeta$ " se refiere a un compuesto intermetálico monoclinico que tiene constantes reticulares de  $a = 13,4 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,6 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,06 \text{ \AA}$ , y  $\beta = 127,3^\circ$ . El compuesto intermetálico de la fase  $\zeta$  se considera que es  $\text{FeZn}_{13}$ . En esta realización, la fase  $\delta_1$  se refiere a un compuesto intermetálico hexagonal que tiene constantes reticulares de  $a = 12,8 \text{ \AA}$  y  $c = 57,4 \text{ \AA}$ . El compuesto intermetálico de la fase  $\delta_1$  se considera que es  $\text{FeZn}_7$ . En esta realización, la fase  $\Gamma_1$  se refiere a un compuesto intermetálico cúbico centrado en las caras que tiene una constante reticular de  $a = 17,96 \text{ \AA}$ . El compuesto intermetálico de la fase  $\Gamma_1$  se considera que es  $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$  o  $\text{FeZn}_4$ . En esta realización, la fase  $\Gamma$  se refiere a un compuesto intermetálico cúbico centrado en el cuerpo que tiene una constante reticular de  $a = 8,97 \text{ \AA}$ . Se considera que el compuesto intermetálico de la fase  $\Gamma$  tiene la composición de  $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$ .

25 En esta realización, la galvanización por inmersión en caliente se realiza sobre la chapa de acero 1 y luego se calienta y se somete a aleación para difundir el Fe dentro de la capa galvano-recocida, produciendo así una chapa de acero galvano-recocido 10. Debido a la difusión del Fe, se generan y desarrollan compuestos intermetálicos de Fe-Zn, en el orden de la fase  $\zeta$ , la fase  $\delta_1$ , la fase  $\Gamma_1$ , y la fase  $\Gamma$ , y desaparece la fase  $\eta$ . Cuando la aleación continúa después de que la fase  $\eta$  desaparece, el Fe se difunde aún más, desaparece la fase  $\zeta$ , y se desarrollan la fase  $\delta_1$ , la fase  $\Gamma_1$  y la fase  $\Gamma$ .

Sin embargo, cuando la fase  $\Gamma$  se espesa, tiende a producirse la formación de polvo durante el procesamiento. Por lo tanto, es preferible que la aleación se realice de manera que desaparezca la fase  $\eta$  y no se desarrolle la fase  $\Gamma$ .

35 Específicamente, como se describe a continuación, es preferible controlar la relación (cantidad de cada fase de aleación) de la intensidad de cristalografía de rayos X de cada fase de aleación con respecto a la intensidad de difracción de rayos X (ISi) de  $d = 3,13 \text{ \AA}$  de una chapa patrón de Si. Es decir, se analizan  $I\eta/ISi$ ,  $I\zeta/ISi$ , e  $I\Gamma/ISi$ , que son relaciones de intensidades de difracción de rayos X  $I\eta$ ,  $I\zeta$ , e  $I\Gamma$  de  $d = 1,237 \text{ \AA}$ ,  $d = 1,26 \text{ \AA}$ , y  $D = 1,222 \text{ \AA}$  que representan la fase  $\eta$ , la fase  $\zeta$ , y la fase  $\Gamma$  con respecto a la ISi. Es preferible que las relaciones cumplan  $0 \leq I\eta/ISi \leq 0,0006$ ,  $0 \leq I\Gamma/ISi \leq 0,004$ , e  $I\zeta/ISi \geq 0,0005$ . Puesto que es difícil distinguir entre la fase  $\Gamma$  y la fase  $\Gamma_1$  en la difracción de rayos X, la fase  $\Gamma_1$  y la fase  $\Gamma$  se combinan y la combinación se trata como la fase  $\Gamma$ .

40 Cuando  $I\eta/ISi$  es igual o inferior a 0,0006, existe una cantidad extremadamente pequeña de la fase  $\eta$ , por lo que no se observa una reducción de la adherencia del revestimiento debido a la descamación. Por consiguiente, esta condición es preferible, y es más preferible que  $I\eta/ISi$  sea igual o inferior a 0,0004.

45 Además, en el caso de que  $I\Gamma/ISi$  sea igual o inferior a 0,004, la fase  $\Gamma$  es lo suficientemente delgada, de modo que no se observa una reducción de la adherencia del revestimiento debido a la formación de polvo. En consecuencia, esta condición es preferible, y es más preferible cuando  $I\Gamma/ISi$  es igual o inferior a 0,002,

50 En particular, para las chapas de acero que tienen una alta velocidad de aleación, como el acero IF de carbono ultra bajo, es preferible someter la chapa de acero a un grado apropiado de aleación de modo que la fase  $\eta$  desaparezca mientras que la fase  $\zeta$  permanece, con el fin de lograr una  $I\Gamma/ISi$  igual o inferior a 0,004. Cuando  $I\zeta/ISi$  es igual o superior a 0,0005, el grado de procedimiento de aleación es apropiado, lo que da como resultado un espesor apropiado de la fase. Por lo tanto, no se produce una reducción de la adherencia del revestimiento debido a la formación de polvo. Por consiguiente, la  $I\zeta/ISi$  es preferiblemente igual o superior a 0,0005 y más preferiblemente igual o superior a 0,001.

55 En esta realización, el estado de la fase  $\delta_1$  no está en particular limitado. Sin embargo, la fase  $\delta_1$  muestra un mejor rendimiento que otras fases de aleación para suprimir la formación de escamas y polvo. Por lo tanto, cuando hay un alto requerimiento de supresión de formación de escamas y polvo, es preferible una mayor cantidad de la fase  $\delta_1$ . Específicamente, es preferible que la relación  $I\delta_1/ISi$ , que es la relación de la intensidad de difracción de rayos X  $I\delta_1$  de  $d = 1,279$  que representa la fase  $\delta_1$ , con respecto a una intensidad de difracción de rayos X ISi de  $d = 3,13$  de la chapa patrón de Si, cumpla  $I\delta_1/ISi \geq 0,001$ .

Además, en esta realización, el efecto de la presente invención no se ve afectado cuando una cantidad igual o inferior al 2 % en masa de al menos un tipo de Pb, Sb, Si, Sn, Mg, Mn, Ni, Cr, Co, Ca, Cu, Li, Ti, Be, Bi y elementos de tierras raras están contenidos o contaminados dentro de la capa galvano-recocida. Los elementos anteriormente mencionados pueden ser útiles para la mejora de la resistencia a la corrosión o similares, dependiendo de la cantidad.

5 La cantidad de la capa galvano-recocida unida no está en particular limitada. Cuando se requiere una mayor resistencia a la corrosión, la cantidad de la capa galvano-recocida unida es preferiblemente igual o superior a 20 g/m<sup>2</sup>, y más preferiblemente igual o superior a 25 g/m<sup>2</sup>. Además, cuando se requiere una mayor eficiencia económica, la cantidad de la capa galvano-recocida unida es preferiblemente igual o inferior a 150 g/m<sup>2</sup>, y más preferiblemente igual o inferior a 100 g/m<sup>2</sup>.

10 Por otra parte, en esta realización, con el fin de mejorar la conformabilidad de la chapa de acero galvano-recocido, se forma una capa de óxido de material compuesto 5 (película de óxido de material compuesto) sobre la superficie de la capa galvano-recocida 2. En este caso, se emplea una condición de reacción apropiada de modo que el compuesto de P que contiene al menos un tipo de PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, PO<sub>3</sub><sup>2-</sup> y PO<sub>2</sub> además del óxido de material compuesto, se incluya en la capa de óxido de material compuesto 5. Por consiguiente, la capa de óxido de material compuesto 5 se convierte en una capa mixta que incluye tanto el óxido de material compuesto como el compuesto de P acuoso.

15 La capa de óxido de material compuesto 5 contiene de 0,1 a 100 mg/m<sup>2</sup> de Mn, de 1 a 100 mg/m<sup>2</sup> de P, y Z. La relación P/Mn de la capa de óxido de material compuesto 5 es de 0,3 a 50. La capa de óxido de material compuesto 5, como se ha descrito anteriormente, se puede formar controlando la composición de la película para hacer que la capa galvano-recocida 2 que tiene un bajo contenido de Fe reaccione directamente con Mn. Por lo tanto, la capa de óxido de material compuesto 5 contiene un compuesto amorfo. Este compuesto amorfo suprime la adherencia de la capa galvano-recocida formada en la superficie de la chapa de acero galvano-recocido, mejorando así la lubricidad. Además, a diferencia de los óxidos que tienen una estructura de cristal fuerte (cristalina), el compuesto amorfo tiene flexibilidad y, por lo tanto, sigue fácilmente la deformación. En consecuencia, incluso con una capa delgada de óxido de material compuesto, es menos probable que se forme una nueva superficie durante el procesamiento.

25 Cuando el contenido de Mn es inferior a 0,1 mg/m<sup>2</sup>, la adherencia de la capa galvano-recocida a un troquel no se puede suprimir suficientemente, dando como resultado una conformabilidad baja. Cuando el contenido de Mn es superior a 100 mg/m<sup>2</sup>, se satura el efecto de suprimir la adherencia de la capa galvano-recocida. Por consiguiente, el contenido de Mn en la capa de óxido de material compuesto 5 de Mn, Zn, y P está limitado a 0,1 a 100 mg/m<sup>2</sup>. Además, cuando el contenido de P es inferior a 1 mg/m<sup>2</sup>, no es suficiente el efecto lubricante de la capa de óxido de material compuesto 5, lo que da como resultado una baja conformabilidad. Cuando el contenido de P es superior a 100 mg/m<sup>2</sup>, se satura el efecto lubricante de la capa de óxido de material compuesto 5. Por consiguiente, el contenido de P de la capa de óxido de material compuesto 5 de Mn, Zn y P se limita a 1 a 100 mg/m<sup>2</sup>. Cuando se requiere una conformabilidad en particular alta, es preferible que el contenido de Mn sea de 0,5 a 100 mg/m<sup>2</sup> y el contenido de P sea de 2 a 100 mg/m<sup>2</sup>, y es más preferible que el contenido de Mn sea de 2 a 70 mg/m<sup>2</sup> y el contenido de P sea de 10 a 70 mg/m<sup>2</sup>.

35 Asimismo, cuando la relación P/Mn (relación en masa) es superior a 50, la fuerza de adherencia de la capa de óxido de material compuesto 5 pasa a ser baja. Cuando la relación P/Mn es inferior a 0,3, no se puede obtener una capa de óxido de material compuesto deseada. Por consiguiente, la relación P/Mn se limita a 0,3 a 50. En particular, cuando se está utilizando un adhesivo con una menor fuerza de adherencia, la relación P/Mn de la capa de óxido de material compuesto 5 es preferiblemente de 0,3 a 30 y más preferiblemente de 0,5 a 20. El área de reacción mejora la adherencia entre la capa galvano-recocida 2 y la capa de óxido de material compuesto 5 y aumenta la lubricidad que existe en la superficie de la capa de óxido de material compuesto 5.

40 Un contenido de Zn en la capa de óxido de material compuesto 5 de Mn, Zn, y P no tiene un efecto significativo sobre la conformabilidad de la chapa de acero galvano-recocido 10 y, por lo tanto, no está en particular limitado. Con el fin de suprimir los costes de producción de la chapa de acero galvano-recocido 10, es preferible que el contenido de Zn sea de 0,1 a 300 mg/m<sup>2</sup> y que la relación Zn/Mn sea igual o inferior a 20.

45 Es preferible que el espesor de la capa de óxido de material compuesto 5 sea igual o superior a 0,1 nm e inferior a 100 nm. Cuando el espesor de la capa de óxido de material compuesto 5 es igual o superior a 0,1 nm, se puede obtener un efecto de supresión de la adherencia y un efecto lubricante suficientes, mejorando así la conformabilidad.

50 Cuando el espesor de la capa de óxido de material compuesto 5 es inferior a 100 nm, se hace que un área de compuesto (área de reacción), en la que la capa galvano-recocida 2 y Mn reaccionan directamente entre sí, permanezca de manera fiable sobre la superficie de la capa de óxido de material compuesto 5. En consecuencia, sin saturar el efecto de mejorar la conformabilidad, los costes se pueden reducir adecuadamente. Cuando se necesita una mayor capacidad de conformación, es preferible que el espesor de la capa de óxido de material compuesto 5 sea igual o superior a 1 nm. Además, cuando el ahorro de costes es más importante, es más preferible que el espesor de la capa de óxido de material compuesto 5 sea igual o inferior a 50 nm.

55 Además, con el fin de que el área de compuesto (área de reacción) en la superficie de la capa de óxido de material compuesto 5, en la que la capa galvano-recocida 2 y Mn reaccionan directamente entre sí, muestre el máximo efecto lubricante, es más preferible que el espesor del óxido de material compuesto será inferior a 10 nm. En particular, el espesor requerido para el óxido de material compuesto está influenciado por una relación de área y una rugosidad de

superficie de una parte plana 3 de la capa galvano-recocida que se describe más adelante. En particular, cuando la rugosidad de la parte plana 3 es inferior a 0,5  $\mu\text{m}$ , la mayor parte del área de reacción del óxido de material compuesto igual o superior a 0,1 nm e inferior a 10 nm puede entrar directamente en contacto con el troquel. Por consiguiente, incluso con un aceite lubricante insuficiente, el óxido de material compuesto puede obtener un efecto lubricante suficiente.

Además, como se describe más adelante, con el fin de mejorar la conformabilidad al tiempo que se suprime la reducción de la adhesividad, el compuesto de P acuoso está presente en la capa de óxido de material compuesto 5.

El óxido de material compuesto de Mn, Zn, y P en la capa de óxido de material compuesto 5 contiene principalmente un compuesto amorfo, de acuerdo con las reivindicaciones; generado por la reacción conjunta de Mn o iones de un óxido del mismo, Zn o iones de un óxido del mismo, y un compuesto formado por un óxido de P. En una realización, al menos un tipo de grupo de ácido fosfórico, grupo de ácido fosforoso y grupo de ácido hipofosforoso se incluye en el compuesto amorfo (capa de óxido de material compuesto 5). En este caso, se puede obtener una alta conformabilidad incluso con una película delgada. Cuando la superficie más externa de la capa de óxido de material compuesto 5 incluye un compuesto generado por la reacción de Mn con al menos un tipo de ácido fosfórico, grupo de ácido fosforoso y ácido hipofosforoso, se puede obtener una mayor conformabilidad. Cuando se forma una película sobre la capa galvanizada, Zn también reacciona con Mn y al menos un tipo de ácido fosfórico, grupo ácido fosforoso y ácido hipofosforoso, lo que reduce los costes de producción. El compuesto generado al reaccionar Mn con P y Zn tiene una lubricidad muy alta, por lo que es preferible que el compuesto se incluya en la superficie de la capa de óxido de material compuesto 5.

Además, en un caso en el que uno o más tipos de elementos que incluyen Li, Be, C, F, Na, Mg, Si, Cl, K, Ca, Ni, Mo, V, W, Ti, Rb, Sr, Y, Nb, Cs, Ba, y lantanoides se incorporan en cierta medida (igual o inferior a aproximadamente un 10 % en la película) en forma de iones, óxido, hidróxido, fosfato, fosfito, hipofosfito, sulfato, nitrato o similares, los elementos no tienen un efecto adverso sobre la lubricidad, la capacidad de tratamiento por conversión química, la compatibilidad con el adhesivo (adherencia), y similares de la chapa de acero galvano-recocido 10. Por otra parte, una pequeña cantidad (igual o inferior a aproximadamente un 1 % en total en la película) de Cr, Cd, Pb, Sn, y As casi no tiene efectos adversos, tales como una reducción de la capacidad de tratamiento de conversión química y la contaminación de un líquido de tratamiento de conversión química. Por lo tanto, se puede incluir una pequeña cantidad de los elementos anteriormente mencionados en la capa de óxido de material compuesto 5.

En la chapa de acero galvano-recocido 10 en esta realización, el óxido de material compuesto de Mn, Zn, y P (capa de óxido de material compuesto 5) formado en la capa galvano-recocida incluye el compuesto de P acuoso. Por consiguiente, la capa de óxido de material compuesto 5 se convierte en una capa mixta del óxido de material compuesto de P y del compuesto de P acuoso. Debido al efecto de esta capa mixta, se reduce la resistencia al flujo de entrada en una parte bajo alta presión superficial y, por lo tanto, se mejora la conformabilidad. Por consiguiente, en la chapa de acero galvano-recocido 10, a medida que aumenta la cantidad de la capa mixta unida, aumenta el efecto de mejora de la conformabilidad. Por otro lado, un aumento en la cantidad de la capa mixta unida da como resultado una reducción de la adherencia. En consecuencia, con el fin de obtener tanto una gran conformabilidad como una gran adherencia, la capa mixta incluye una primera parte aplicada tal como se forma utilizando los salientes del dispositivo de revestimiento con rodillo y una segunda parte aplicada tal como se forma utilizando los rebajes del dispositivo de revestimiento con rodillo, siendo una cantidad unida de P en la segunda parte aplicada superior a una cantidad unida de P en la primera parte aplicada, siendo la cantidad unida de P en la segunda parte aplicada igual o superior a 20  $\text{mg}/\text{m}^2$ , y

en donde una superficie específica total de la segunda parte aplicada es igual o superior al 20 % e igual o inferior al 80 % de una superficie específica de la capa mixta.

Cuando la cantidad unida de P en la segunda parte aplicada es igual o superior a 20  $\text{mg}/\text{m}^2$ , se produce un efecto de mejora de la conformabilidad de manera suficiente. Además, cuando una superficie específica total de la segunda parte aplicada es igual o superior al 20 % e igual o inferior al 80 % de la superficie específica de la capa mixta, se puede obtener una fuerza de adherencia suficiente para muchos adhesivos de uso general. Cuando se utiliza un adhesivo con una adhesividad particularmente baja, la relación de área se puede limitar a un intervalo del 20 al 60 %, y más preferiblemente se limita a un intervalo del 30 al 60 %. Más adelante, se describirá un método para ajustar la relación de área.

Además, dado que P es altamente eficaz en mejorar la lubricidad, el efecto de mejora de la conformabilidad aumenta aún más al aumentar la relación P/Mn. Por otro lado, la adherencia se mejora a medida que se reduce la relación P/Mn. Por consiguiente, con el fin de obtener tanto una gran conformabilidad como una gran adherencia, el tamaño total del área en la que la relación P/Mn es igual o superior a 3 está preferiblemente en el intervalo del 1 al 50 % del área de la capa mixta, está más preferiblemente en el intervalo del 2 al 40 %, y más preferiblemente en el intervalo del 5 al 30 %.

El motivo por el cual el tamaño total del área, en la que la relación P/Mn es igual o superior a 3, se limita a ser igual o superior al 1 % del área ocupada por la capa mixta, es que el efecto de mejorar la conformabilidad no es suficiente cuando el tamaño total del área, en la que la relación P/Mn es igual o superior a 3, es inferior al 1 % de la misma.

Además, el motivo por el cual el tamaño total del área, en la que la relación P/Mn es igual o superior a 3, se limita a ser igual o inferior al 50 % del área ocupada por la capa mixta, es que la fuerza de adherencia no es suficiente cuando el tamaño total del área, en la que la relación P/Mn es igual o superior al 3, es superior al 50 %.

5 Por otra parte, cuando existe una cantidad predeterminada de P en la capa de óxido de material compuesto 5 como un compuesto de P acuoso no reaccionado en lugar de convertirse en el óxido de material compuesto de Mn, Zn, y P, el efecto de mejorar aún más la conformabilidad se puede obtener mediante las acciones que se describen a continuación. y, por lo tanto, es posible obtener tanto una alta conformabilidad como una alta adherencia. Cuando existe el compuesto de P acuoso no reaccionado, durante la conformación por prensado, la capa mixta en la que la cantidad de P unida es alta y la relación P/Mn es alta contribuye a la mejora de la conformabilidad. Es decir, tanto el  
10 óxido de material compuesto como el compuesto de P acuoso contribuyen de manera adicional a la mejora de la conformabilidad. Posteriormente, durante la adherencia, el compuesto de P acuoso no reaccionado es absorbido por un adhesivo junto con aceite resistente a la oxidación y se elimina de la capa de óxido de material compuesto 5. En esta etapa, en la capa de óxido de material compuesto 5, sólo permanece la capa de óxido de material compuesto de Mn, Zn, y P, en la que la cantidad unida de P y la relación P/Mn son relativamente bajas. Por consiguiente, es posible  
15 suprimir una reducción en la fuerza de adherencia.

La relación del compuesto de P acuoso restante es preferiblemente del 1 al 50 % en masa del peso total de la capa mixta del óxido de material compuesto de Mn, Zn y P y el compuesto de P acuoso. Cuando la relación del compuesto de P acuoso es inferior al 1 % en masa, no es suficiente el efecto de mejorar la conformabilidad. Cuando su relación es superior al 50 % en masa, no es suficiente el efecto de suprimir la reducción de la adherencia. Cuando se necesitan  
20 ambos una conformabilidad y una adherencia particularmente altas, la relación del compuesto de P acuoso es preferiblemente del 10 al 45 % en masa, y más preferiblemente, del 15 al 40 % en masa.

En esta realización, la capa de óxido de material compuesto 5 de Mn, Zn, y P suprime la adherencia de la capa galvanorecocida al troquel e imparte lubricidad, mejorando así la conformabilidad de la chapa de acero galvanorecocido 10. En este caso, cuando la capa galvanorecocida se deforma significativamente en la conformación por presión para formar una nueva superficie y la nueva superficie entra en contacto con el troquel, no se puede obtener el efecto de mejora de la conformabilidad de la capa de óxido de material compuesto 5. Como se ilustra en la Figura 1A, debido a que se produce una irregularidad (una superficie rugosa) en la capa galvanorecocida 2 durante una reacción de aleación, cuando la capa galvanorecocida 2 entra en contacto con el troquel a una alta presión superficial, la tensión se concentra sobre una parte saliente 23 en la conformación por presión y la capa galvanorecocida se deforma significativamente. Por consiguiente, es difícil obtener suficientemente el efecto de mejora de la conformabilidad de la capa de óxido de material compuesto 5 en la conformación por presión a alta presión superficial. Por lo tanto, de acuerdo con la realización, como se ilustra en la Figura 1B, la parte saliente se deforma para convertirse en la parte plana 3 por adelantado (por ejemplo, se somete a una laminación de pasadas superficiales que se representa con una línea discontinua en la Figura 1A) de manera que la capa de óxido de material compuesto 5 de Mn, Zn y P se forma sobre la capa galvanorecocida deformada 2.  
35

Específicamente, la superficie de la capa galvanorecocida 2 tiene la parte plana 3 y la parte rugosa 4 (parte rebajada) conformada en una posición (posición relativamente baja) más cercana a la chapa de acero 1 que a la parte plana 3. La relación de área ocupada por la parte plana 3 es del 10 al 70 %, y la capa de óxido de material compuesto 5 de Mn, Zn y P se forma en la parte plana 3. En la conformación por presión, la parte plana 3 entra en contacto con el troquel y se aplica con la presión superficial del troquel. Por consiguiente, cuando la relación de área de la parte plana 3 es igual o superior al 10 %, se puede reducir la presión superficial del troquel y, simultáneamente, se puede obtener el efecto de mejora de la conformabilidad del óxido de material compuesto de manera suficiente. Cuando la relación de área de la parte plana 3 es inferior al 10 %, la presión superficial aplicada a la parte plana 3 desde el troquel es demasiado grande, la capa galvanorecocida se deforma y, por lo tanto, su conformabilidad disminuye. Por consiguiente, la relación de área de la parte plana 3 de la capa galvanorecocida 2 es igual o superior al 10 %.  
45

A medida que aumenta el área de la parte plana 3, se puede obtener el efecto de mejora de la conformabilidad de la chapa de acero galvanorecocido 10 a una mayor presión superficial (mayor resistencia de procesamiento). Por consiguiente, es más preferible una mayor relación de área de la parte plana 3. Sin embargo, con el fin de obtener la parte plana 3 que tenga una relación de área superior al 70 %, la chapa de acero galvanorecocido debe someterse a una deformación bastante significativa y, al mismo tiempo, se deteriora la calidad de la chapa de acero propiamente dicha. Por lo tanto, teniendo en cuenta el rendimiento integral de la chapa de acero galvanorecocido 10, la relación de área de la parte plana es igual o inferior al 70 %. En particular, cuando la conformación por presión se realiza en un alto grado de deformación teniendo el troquel una presión superficial alta, con el fin de suprimir la conformación de una nueva superficie, la relación de área de la parte plana 3 es preferiblemente igual o superior al 20 % y más preferiblemente igual o superior al 30 %. Además, con el fin de garantizar de manera fiable las propiedades del material base (chapa de acero base 1) de la chapa de acero galvanorecocido 10, la relación de área de la parte plana 3 es preferiblemente igual o inferior al 50 % y más preferiblemente igual o inferior al 40 %.  
55

Por otra parte, en la realización, es preferible que la rugosidad de la superficie Ra de la parte plana 3 sea inferior a 0,5 µm. Cuando la rugosidad de la superficie es inferior a 0,5 µm, se puede agrandar un área en la que el área de reacción anteriormente mencionada y el troquel estén en contacto entre sí, suprimiendo así la deformación de la capa galvanorecocida de la parte plana 3 en la conformación por presión. Por consiguiente, no se produce el problema del contacto  
60

entre la superficie recién conformada y el troquel y, por lo tanto, se puede obtener un efecto de mejora suficiente de la conformabilidad del óxido de material compuesto. Además, con el fin de ampliar aún más el área de contacto del área de reacción anteriormente mencionada y el troquel, es más preferible una menor rugosidad superficial de la parte plana 3. En particular, cuando se realiza una conformación por presión con un alto grado de deformación, teniendo el troquel una alta presión superficial, para ampliar aún más el área de contacto de la zona de reacción anteriormente mencionada y el troquel, la rugosidad de la superficie de la parte plana 3 es preferiblemente inferior a 0,3  $\mu\text{m}$ , y lo más preferiblemente inferior a 0,1  $\mu\text{m}$ . Sin embargo, la rugosidad de la superficie que se puede controlar fácilmente a nivel industrial es igual o superior a 0,01  $\mu\text{m}$ . Por consiguiente, el límite inferior de la rugosidad de la superficie es preferiblemente de 0,01  $\mu\text{m}$ , y más preferiblemente de 0,05  $\mu\text{m}$ . A medida que se reduce la rugosidad de la superficie de la parte plana 3, la mayor parte del área de reacción del óxido de material compuesto entra directamente en contacto con el troquel. Por lo tanto, siempre que la rugosidad de la superficie Ra de la parte plana 3 se controle para que sea inferior a 0,5  $\mu\text{m}$ , se puede obtener un efecto lubricante suficiente de la capa de óxido de material compuesto incluso con un espesor pequeño.

Por otra parte, en la realización, la parte rugosa 4 (parte rebajada) que se forma en una posición relativamente más baja que la parte plana 3 es una parte de la capa galvano-recocida que tiene un espesor relativamente más pequeño que la parte plana 3, como se observa en la dirección perpendicular a la dirección del espesor de la chapa de acero. La rugosidad de la superficie Ra de la parte rugosa 4 es preferiblemente igual o superior a 0,5  $\mu\text{m}$  e igual o inferior a 10  $\mu\text{m}$ , y más preferiblemente, igual o superior a 1  $\mu\text{m}$  e igual o inferior a 5  $\mu\text{m}$ . La rugosidad de la superficie de la parte rugosa 4 está determinada por la condición de aleación de la capa galvano-recocida. En una condición de aleación en la que la rugosidad de la superficie de la parte rugosa 4 es superior a 10  $\mu\text{m}$ , se desarrolla una capa de aleación frágil en la interfase entre la capa galvanizada y la chapa de acero 1, lo que da como resultado una adherencia de revestimiento decreciente. Por consiguiente, la rugosidad de la superficie de la parte rugosa 4 es preferiblemente igual o inferior a 10  $\mu\text{m}$ , y más preferiblemente, igual o inferior a 5  $\mu\text{m}$ . Además, bajo una condición de aleación en la que la rugosidad de la superficie de la parte 4 rugosa es igual o superior a 0,5  $\mu\text{m}$ , la aleación de Zn-Fe se realiza suficientemente sobre la superficie de la capa galvanizada y, por lo tanto, se puede garantizar una suficiente conformabilidad por presión. Por consiguiente, la rugosidad de la superficie de la parte rugosa 4 es preferiblemente igual o superior a 0,5  $\mu\text{m}$  y más preferiblemente igual o superior a 1  $\mu\text{m}$ .

Como la chapa de acero de base, se puede usar cualquiera de una chapa de acero laminada en caliente y una chapa de acero laminada en frío. Independientemente del tipo de la chapa de acero base, la parte plana 3 que garantiza una relación de área igual o superior al 10 % e igual o inferior al 70 %, se forma en la superficie de la capa galvano-recocida, y la capa de óxido de material compuesto 5 de Mn, Zn, y P se forma en la parte plana 3, de modo que sea posible mejorar la conformabilidad de los mismos. Específicamente, la relación entre el valor de Lankford r (valor r) de la chapa de acero y la relación de estirado límite R obtenida por un ensayo TZP puede cumplir la Fórmula (1) de la siguiente manera:

$$R \geq 0,3 \times r + 1,74 \quad (1)$$

Cuando la capa de óxido de material compuesto 5 de Mn, Zn, y P se forma sobre la superficie de la capa galvano-recocida 2, se mejora la capacidad de embutición profunda de la chapa de acero galvano-recocido 10. Se considera que esto se debe a que la resistencia al flujo entrante del material de chapa a la parte de pared vertical del troquel desde un portapiezas se reduce por el efecto de la capa de óxido de material compuesto 5 de Mn, Zn, y P (mejora de la lubricidad). En este caso, cuando la relación de área de la parte plana 3 es pequeña, la presión superficial aplicada a la parte plana 3 desde el troquel pasa a ser demasiado alta. Por consiguiente, cuando la capa galvano-recocida se deforma y una superficie recién conformada debido a la deformación entra en contacto con el troquel, no se puede obtener el efecto de la capa de óxido de material compuesto 5 de Mn, Zn, y P (mejora de la lubricidad). Por lo tanto, se considera que la capacidad de embutición profunda bajo una presión superficial alta se mejora significativamente al conformar la capa de óxido de material compuesto 5 de Mn, Zn, y P en la superficie de la capa galvano-recocida 2, en la cual la relación de área de la parte plana 3 es del 10 al 70 %.

El efecto de mejora de la conformabilidad de la presente realización aumenta a medida que mejora la capacidad de embutición profunda de la chapa de acero base, mediante un efecto de sinergia. Por consiguiente, es preferible un valor r más alto de la chapa de acero base. Por lo tanto, para un componente que tenga una forma compleja que requiera una alta conformabilidad, es preferible que el contenido de C de la chapa de acero base se reduzca a un nivel extremadamente bajo para aumentar el valor r de la chapa de acero base.

En particular, es preferible utilizar una chapa de acero con un contenido ultra bajo de carbono que contenga una cantidad igual o superior al 0,0001 % e igual o inferior al 0,004 % de C, una cantidad igual o superior al 0,001 % e igual o inferior al 0,15 % de Si, una cantidad igual o superior al 0,01 % e igual o inferior al 1,0 % de Mn, una cantidad igual o superior al 0,001 % e igual o inferior al 0,1 % de P, una cantidad igual o inferior al 0,015 % de S, una cantidad igual o superior al 0,001 % e igual o inferior al 0,1 % de Al, una cantidad igual o superior al 0,002 % e igual o inferior al 0,10 % de Ti, una cantidad igual o superior al 0,0005 % e igual o inferior al 0,004 % de N, y el resto se compone de Fe e impurezas inevitables.

El motivo por el cual el intervalo preferible de cada composición en la chapa de acero con un contenido ultra bajo de carbono de acuerdo con la realización es limitado y es el siguiente.



5 El C es un elemento que aumenta la resistencia del acero, y es preferible que contenga una cantidad igual o superior al 0,0001 % de C y es más preferible que contenga una cantidad igual o superior al 0,0005 % de C. Sin embargo, con un aumento en el contenido de C, aumenta la resistencia y disminuye la conformabilidad. Por consiguiente, con el fin de obtener tanto una resistencia suficiente como una conformabilidad suficiente, es preferible que el límite superior del contenido de C sea del 0,004 %. Cuando se necesita una conformabilidad particularmente alta, es más preferible que el contenido de C sea igual o inferior al 0,003 %. Cuando se necesita una conformación por presión particularmente compleja, es lo más preferible que el contenido de C sea igual o inferior al 0,002 %.

10 El Si también es un elemento que aumenta la resistencia del acero, y está presente una cantidad igual o superior al 0,001 % de Si. Sin embargo, con un aumento en el contenido de Si, disminuyen la conformabilidad y la propiedad de galvanizado por inmersión en caliente de la chapa de acero base. Por consiguiente, con el fin de garantizar una resistencia, conformabilidad y una propiedad de galvanización en caliente suficientes, es preferible que el límite superior del contenido de Si sea del 0,15 %. Cuando se necesita una conformabilidad particularmente alta, el contenido de Si es más preferiblemente igual o inferior al 0,10 %, y más preferiblemente igual o inferior al 0,05 %.

15 El Mn es un elemento también para aumentar la resistencia del acero y, por lo tanto, degrada la conformabilidad. Con el fin de garantizar una conformabilidad suficiente, el límite superior del contenido de Mn es preferiblemente del 1,0 %, y más preferiblemente del 0,5 %. Con una reducción de Mn, se mejora la conformabilidad de la chapa de acero. Sin embargo, son el fin de permitir que el contenido de Mn sea inferior al 0,01 %, se necesitan grandes costes de refino. Por consiguiente, el límite inferior del contenido de Mn es preferiblemente del 0,01 %, y más preferiblemente del 0,03 %.

20 El P es también un elemento que aumenta la resistencia del acero y, por lo tanto, disminuye la conformabilidad. Con el fin de garantizar una conformabilidad suficiente, el límite superior del contenido de P es preferiblemente del 0,1 %. Con una reducción de P, se mejora la conformabilidad de la chapa de acero. Por lo tanto, cuando se requiere una conformabilidad particularmente alta, es más preferible que el contenido de P sea igual o inferior al 0,010 %. Sin embargo, para limitar el contenido de P a menos del 0,001 %, se necesitan costes de refino muy altos. Por consiguiente, el límite inferior del contenido de P es preferiblemente del 0,001 %. Teniendo en cuenta el equilibrio entre resistencia, conformabilidad, y costes, el contenido de P es más preferiblemente del 0,003 al 0,010 %.

30 El S es un elemento que degrada la trabajabilidad en caliente y la resistencia a la corrosión del acero. Por consiguiente, es preferible un contenido de S más pequeño. Por lo tanto, es preferible que el límite superior del contenido de S sea del 0,015 %. Además, es más preferible que el contenido de S sea igual o inferior al 0,010 %. En este caso, con el fin de reducir el contenido de S en el acero con un contenido ultra bajo de carbono, se necesitan altos costes de refino. Por otra parte, en vista de la conformabilidad y la adherencia del revestimiento, no es necesario reducir excesivamente el S. Por consiguiente, el S se puede reducir hasta un nivel necesario para obtener las propiedades de la chapa de acero, tales como la trabajabilidad en caliente y la resistencia a la corrosión. Dado que es difícil eliminar completamente el S, el intervalo de contenido de S posible no incluye 0.

35 El Al es un elemento desoxidante del acero y debe estar presente en una cantidad predeterminada o superior. Para realizar una desoxidación suficiente del acero, el contenido de Al es preferiblemente igual o superior al 0,001 %, y más preferiblemente, igual o superior al 0,005 %. Sin embargo, cuando está presente una cantidad excesiva de Al, se genera una inclusión no metálica gruesa y, por lo tanto, puede disminuir la conformabilidad. Con el fin de evitar la generación de una inclusión no metálica gruesa, es preferible que el límite superior del contenido de Al sea del 0,1 %. Además, en vista de la buena calidad de la chapa de acero, es más preferible que el contenido de Al sea igual o inferior al 0,070 %.

45 Para fijar el C y el N en el acero como carburo y nitruro, es preferible añadir una cantidad igual o superior al 0,002 % de Ti. Dado que el Ti es un elemento que aumenta el valor r de la chapa de acero, es preferible una mayor cantidad de adición de Ti. Para aumentar suficientemente el valor r de la chapa de acero, es más preferible que esté presente una cantidad igual o superior al 0,010 % de Ti. Por otro lado, cuando se añade más del 0,10 % de Ti, se reduce el efecto de aumentar el valor r de la chapa de acero. Por consiguiente, para suprimir los costes necesarios de añadir aleaciones, es preferible que el límite superior de un contenido de Ti sea del 0,10 %. Con el fin de garantizar la conformabilidad de la chapa de acero y la calidad de la superficie al limitar la cantidad de soluto Ti, es más preferible que el contenido de Ti sea igual o inferior al 0,050 %.

50 El N es un elemento que aumenta la resistencia del acero y, por lo tanto, disminuye la conformabilidad. Con el fin de garantizar una conformabilidad suficiente, el límite superior del contenido de N es preferiblemente del 0,0045 %. Cuando se necesita una conformabilidad particularmente alta, el contenido de N es más preferiblemente igual o inferior al 0,003 %, y más preferiblemente igual o inferior al 0,002 %. Es preferible una menor cantidad de N en vista de la conformabilidad de la chapa de acero. Sin embargo, para reducir el contenido de N a menos del 0,0005 %, se necesitan costes excesivos. Por consiguiente, el límite inferior del contenido de N es preferiblemente del 0,0005 %.

55 En la realización, además de las composiciones descritas anteriormente, para fijar el C y el N en el acero como carburo y nitruro, se puede añadir Nb adicionalmente mediante la adición de Ti descrita anteriormente como una composición adicional. Con el fin de obtener suficientemente el efecto de fijación de C y N debido a la adición de Nb, es preferible añadir una cantidad igual o superior al 0,002 % de Nb, y es más preferible que contenga una cantidad igual o superior

al 0,005 % de Nb. Cuando se añade más del 0,10 % de Nb, se reduce el efecto de fijación de C y N. En consecuencia, con el fin de suprimir los costes de los aditivos de aleación, es preferible que el límite superior del contenido de Nb sea del 0,10 %. Con el fin de limitar el aumento de la temperatura de recristalización de la chapa de acero y garantizar la productividad de una línea de producción de galvanización por inmersión en caliente, es más preferible que el contenido de Nb sea igual o inferior al 0,050 %.

En la realización, como una composición adicional para mejorar la trabajabilidad secundaria, del 0,0001 al 0,003 % de B puede estar presente en la chapa de acero. Es decir, con el fin de mejorar suficientemente la trabajabilidad secundaria, es preferible que el contenido de B sea igual o superior al 0,0001 %. Cuando se añade más del 0,003 % de B, puede darse el caso de que se reduzca el efecto de mejorar la trabajabilidad secundaria y, por lo tanto, se disminuya la conformabilidad. En consecuencia, cuando se añade B, es preferible que el contenido de B sea igual o inferior al 0,003 %. En particular, cuando se necesita alta capacidad de embutición profunda, es más preferible que el contenido de B sea igual o inferior al 0,0015 %.

En la realización, el contenido de O (oxígeno) en la chapa de acero no está en particular limitado. Sin embargo, puede ocurrir el caso de que el O genere una inclusión basada en óxido y, por lo tanto, reduzca la conformabilidad y la resistencia a la corrosión del acero. Por consiguiente, es preferible que el contenido de O sea igual o inferior al 0,007 %. Es preferible un menor contenido de O en vista de la conformabilidad y la resistencia a la corrosión del acero.

Además, con el fin de mejorar aún más la resistencia a la corrosión y la trabajabilidad en caliente de la propia chapa de acero, o como impurezas inevitables de materiales auxiliares como la chatarra, la chapa de acero en la realización puede contener, además de las composiciones anteriormente mencionadas, otros elementos de aleación. Como los elementos de aleación, hay Cu, Ni, Cr, Mo, W, Co, Ca, Y, Ce, La, Nd, Pr, Sm, V, Zr, Ta, Hf, Pb, Sn, Zn, Mg, As, Sb, y Bi. Por ejemplo, cuando el contenido total de estos otros elementos de aleación es igual o inferior al 1 % (incluido el 0 %), la conformabilidad de la chapa de acero es suficiente. Por lo tanto, cuando se incluye en la chapa de acero una cantidad igual o inferior al 1 % de los otros elementos de aleación anteriormente mencionados, dicho caso no se excluye del alcance de la presente invención.

Es preferible que el valor  $r$  de la chapa de acero con un contenido ultra bajo de carbono sea de 1,6 a 2,2. Cuando el valor de  $r$  es igual o superior a 1,6, se obtiene suficiente anisotropía plástica y, por lo tanto, la capacidad de embutición profunda de la chapa de acero en sí es buena. Por consiguiente, es preferible que el valor  $r$  sea igual o superior a 1,6. Además, teniendo en cuenta los costes necesarios para la producción y la dificultad de la producción industrial, el valor  $r$  puede ser igual o inferior a 2,2.

Por otro lado, en una chapa de acero de alta resistencia, el contenido de C presente en el acero es generalmente alto y, por lo tanto, la deformación alrededor de las fases duras incluidas en el acero es desigual, por lo que es difícil obtener un valor  $r$  alto. Como un método para mejorar la capacidad de embutición profunda y la conformabilidad de una chapa de acero con un valor  $r$  tan bajo, es eficaz la conformación de la capa de óxido de material compuesto 5 de Mn, Zn y P sobre la capa galvano-recocida 2. Al conformar la capa de óxido de material compuesto 5 de Mn, Zn y P sobre la chapa de acero galvano-recocido de alta resistencia, se puede usar la chapa de acero de alta resistencia para un componente que tenga una forma compleja que no se pudiera aplicar hasta ahora con una chapa de acero de alta resistencia.

Específicamente, es preferible utilizar una chapa de acero que contenga en masa una cantidad superior al 0,004 % e igual o inferior al 0,3 % de C, una cantidad igual o superior al 0,001 % e igual o inferior al 2 % de Si, una cantidad igual o superior al 0,01 % e igual o inferior al 4,0 % de Mn, una cantidad igual o superior al 0,001 % e igual o inferior al 0,15 % de P, una cantidad igual o inferior al 0,015 % de S, una cantidad igual o superior al 0,001 % e igual o inferior al 2 % de Al, una cantidad igual o superior al 0,0005 % e igual o inferior al 0,004 % de N, y el resto es compuesto de Fe e impurezas inevitables.

Como se describió anteriormente, el motivo por el cual se limita el intervalo preferible de cada composición en la chapa de acero de alta resistencia es el siguiente.

El C es un elemento que aumenta la resistencia del acero, y es preferible que esté presente en más del 0,004 % de C con el fin de aumentar la resistencia a la tracción de la chapa de acero. A medida que aumenta la cantidad de C añadido, aumenta la relación de la estructura dura en la chapa de acero, y también aumenta la resistencia, de modo que es preferible una mayor cantidad de C añadido. Sin embargo, con el fin de garantizar la conformabilidad, el límite superior del contenido de C es preferiblemente del 0,3 %, y más preferiblemente del 0,2 %.

El Si es un elemento que aumenta la resistencia sin disminuir significativamente la conformabilidad, y en particular, el alargamiento de la chapa de acero, y es preferible añadir una cantidad igual o superior al 0,001 % de Si. Además, con un aumento en el contenido de Si, aumenta la resistencia y, por lo tanto, disminuye la ductilidad. En particular, cuando el contenido de Si es superior al 2,0 %, se satura el efecto de aumentar la resistencia y sólo se produce una disminución de la ductilidad. Por consiguiente, con el fin de aumentar la resistencia y garantizar la ductilidad, es preferible que el límite superior del contenido de Si sea del 2,0 %. Teniendo en cuenta el equilibrio entre la resistencia y la ductilidad, es preferible que el contenido de Si sea igual o superior al 0,1 % e igual o inferior al 2,0 %.

Se añade el Mn para aumentar la resistencia de la chapa de acero. Sin embargo, cuando el contenido de Mn es

excesivo, se produce fácilmente el agrietamiento en un desbaste plano, y también se deteriora la soldabilidad por puntos. En consecuencia, el límite superior del contenido de Mn es preferiblemente del 4,0 %, y más preferiblemente del 3,0 %. Además, a medida que se reduce el contenido de Mn, se obtiene una mejor conformabilidad. Sin embargo, para limitar el contenido de Mn a menos del 0,01 %, se producen costes de refinado extremadamente altos. Por consiguiente, es preferible que el límite inferior del contenido de Mn sea del 0,01 %. Además, con el fin de obtener una chapa de acero que tenga tanto resistencia como conformabilidad, tal como una chapa de acero de estructura de material compuesto, es preferible que el contenido de Mn sea igual o superior al 1,5 %.

Se añade el P como un elemento que aumenta la resistencia sin disminuir significativamente la conformabilidad y, en particular, el alargamiento de la chapa de acero. En este caso, cuando se añade P excesivamente, se produce la fragilidad intergranular debido a la segregación intergranular y el deterioro de la soldabilidad. Por consiguiente, es preferible que el intervalo adecuado del contenido de P sea igual o inferior al 0,15 %. Con el fin de reducir el contenido de P para que sea inferior al 0,001 %, se producen costes de refinado extremadamente altos. Por consiguiente, es preferible que el límite inferior del contenido de P sea del 0,001 %. En términos del equilibrio entre resistencia, conformabilidad, y costes, es más preferible que el contenido de P sea del 0,02 a 0,1 %.

El S es un elemento que disminuye la trabajabilidad en caliente y la resistencia a la corrosión del acero. Por consiguiente, es preferible un contenido de S más pequeño. Por lo tanto, es preferible que el límite superior del contenido de S sea del 0,015 %. Además, es más preferible que el contenido de S sea igual o inferior al 0,010 %. En este caso, con el fin de reducir el contenido de S en el acero con bajo contenido de carbono (acero de alta resistencia), se producen altos costes de refinado. Por otra parte, en vista de la conformabilidad y la adherencia del revestimiento, no hay necesidad de reducir excesivamente el S. Por consiguiente, el S se puede reducir al nivel necesario para obtener las propiedades de la chapa de acero, tales como la trabajabilidad en caliente y la resistencia a la corrosión.

El Al acelera la formación de ferrita en una estructura de acero y mejora la ductilidad. Sin embargo, cuando se añade Al en exceso, el efecto descrito anteriormente se satura, y la cantidad de inclusión llega a ser demasiado alta, por lo que se deteriora la capacidad de expansión de agujero. Por consiguiente, es preferible que el límite superior del contenido de Al sea del 2,0 %. El límite inferior del contenido de Al no está particularmente limitado. Debido a que es difícil limitar el contenido de Al a menos del 0,0005 %, el límite inferior del contenido de Al puede ser del 0,0005 %. Además, con el fin de aplicar Al como material desoxidante, el límite inferior del contenido de Al puede ser igual o superior al 0,001 %.

El N forma nitruros gruesos y deteriora la capacidad de doblado y la capacidad de expansión de agujero. En consecuencia, hay una necesidad de suprimir el contenido de N. Específicamente, con el fin de suprimir la formación de nitruro grueso y garantizar la capacidad de doblado y la capacidad de expansión de agujero, es preferible que el intervalo del contenido de N sea igual o inferior al 0,004 %. Además, N es una causa de generación de sopladuras en la soldadura, por lo que es preferible una menor cantidad de N. El límite inferior del contenido de N no influye en el efecto de la invención y, por lo tanto, no está en particular limitado. Cuando el contenido de N es inferior al 0,0005 %, puede darse el caso de que los costes de producción aumenten significativamente. En consecuencia, el límite inferior del contenido de N puede ser del 0,0005 %.

Además, con el fin de mejorar aún más la resistencia a la corrosión y la trabajabilidad en caliente de la propia chapa de acero, o como impurezas inevitables de materiales auxiliares tal como la chatarra, la chapa de acero de alta resistencia en la realización puede contener, así como las composiciones anteriormente mencionadas, otros elementos de aleación. Como los elementos de aleación hay Ti, Nb, B, Cu, Ni, Cr, Mo, W, Co, Ca, Y, Ce, La, Nd, Pr, Sm, V, Zr, Ta, Hf, Pb, Sn, Zn, Mg, As, Sb, y Bi. Por ejemplo, cuando el contenido total de estos otros elementos de aleación es igual o inferior al 1 % (incluido el 0 %), es suficiente la conformabilidad de la chapa de acero. Por lo tanto, cuando se incluye en la chapa de acero una cantidad igual o inferior al 1 % de los otros elementos de aleación anteriormente mencionados, la chapa de acero no se aparta del alcance de la presente invención.

La chapa de acero 1 (chapa de acero base) de acuerdo con la realización se puede producir al aplicar un proceso de producción típico para una chapa de acero laminada en caliente (banda caliente) o una chapa de acero laminada en frío (banda fría). La chapa de acero 1 de acuerdo con la realización, que es cualquiera seleccionada de la chapa de acero laminada en frío y la chapa de acero laminada en caliente, muestra suficientemente el efecto de mejorar la capacidad de embutición profunda y, por lo tanto, no es modificada en gran medida por la historia (proceso de producción) de la chapa de acero. Además, en cuanto a las condiciones de producción tales como una condición de laminación en caliente, una condición de laminación en frío, y una condición de recocido, se pueden seleccionar condiciones predeterminadas en respuesta a las dimensiones de la chapa de acero 1 y la resistencia necesaria. El efecto ventajoso de mejorar la capacidad de embutición profunda o similares no se ve comprometido por las condiciones de producción tales como la condición de laminación en caliente, la condición de laminación en frío y la condición de recocido.

Además, el espesor de la chapa de acero 1 no da lugar a limitaciones de la realización. Una chapa de acero que tiene un espesor que normalmente se permite se puede aplicar a la realización.

El método de conformación de la capa galvano-recocida no está en particular limitado. Por ejemplo, con el fin de conformar la capa galvanizada por inmersión en caliente, se puede aplicar la galvanización por inmersión en caliente

típica utilizando un sistema de horno de no oxidación o un sistema totalmente radiante. Además, las condiciones de aleación no están en particular limitadas. En las condiciones de aleación, por ejemplo, los intervalos de una temperatura de tratamiento de 460 a 600 °C y un tiempo de tratamiento de 10 a 90 segundos son adecuados en operaciones prácticas.

5 La chapa de acero galvano-recocido después de ser sometida a la aleación se somete a una laminación de pasadas superficiales con el fin de suprimir la generación de marcas de estiramiento. En la laminación de pasadas superficiales, la parte saliente 23, que es una parte de la superficie galvano-recocida, se somete a una deformación por compresión mediante un rodillo de laminación, y como se ilustra en la Figura 1B, la parte plana 3 se forma en la parte saliente 23 que es la parte de la superficie galvano-recocida. Además, una parte rebajada que es una parte de la superficie galvano-recocida no se somete a la deformación compresiva y, por lo tanto, permanece en la superficie galvano-recocida como la parte rugosa 4. Con el fin de permitir que la relación de área de la parte plana 3 en la superficie galvano-recocida sea igual o superior al 10 %, es preferible que se utilice un rodillo que tenga un diámetro de rodillo de trabajo igual o inferior a 700 mm para realizar la laminación de pasadas superficiales en una relación de alargamiento igual o superior al 0,3 %.

15 La relación de área de la parte plana se determina de acuerdo con la cantidad de reducción por laminación por unidad de área. Sin embargo, la cantidad de reducción por laminación por unidad de área se reduce a medida que se incrementa el diámetro del rodillo de trabajo bajo una fuerza de laminación constante. En consecuencia, cuando el diámetro del rodillo de trabajo es superior a 700 mm, se necesita una alta fuerza de laminación para obtener una relación de área esperada y, por lo tanto, se deteriora la calidad de la chapa de acero galvano-recocido. Por consiguiente, es preferible que el diámetro del rodillo de trabajo sea igual o inferior a 700 mm. Además, a medida que se reduce el diámetro del rodillo de trabajo, se incrementa la cantidad de reducción por laminación por unidad de área y, por lo tanto, la parte plana 3 que tiene una relación de área mayor se puede obtener bajo la misma fuerza de laminación. Por consiguiente, es preferible un diámetro de rodillo de trabajo más pequeño, y es más preferible un diámetro de rodillo de trabajo igual o inferior a 600 mm.

25 De la misma manera, con el fin de obtener la parte plana 3 que tenga una relación de área igual o superior a 10 %, la relación de alargamiento (en la laminación de pasadas superficiales, con el fin de aumentar la precisión del espesor de la chapa, se utiliza la relación de alargamiento en lugar de una relación de reducción por laminación como el grado de deformación) es igual o superior al 0,3 %.

30 Por otro lado, cuando la relación  $2R/t$  del diámetro del rodillo de trabajo ( $2R$ ) con respecto al espesor ( $t$ ) de una banda de acero (la chapa de acero galvano-recocido) es inferior a 400, no se puede obtener un perfil de superficie deseado. Por lo tanto, el diámetro del rodillo de trabajo se ajusta para que sea igual o superior a 300 mm.

Además, cuando la relación de alargamiento es demasiado alta, se deteriora el material de la chapa de acero galvano-recocido, por lo que es preferible que la relación de alargamiento sea igual o inferior al 2,0 %.

35 El tipo de rodillo no está en particular limitado. Con el fin de obtener fácilmente una superficie plana galvano-recocida, se utiliza preferentemente un rodillo brillante en lugar de un rodillo opaco. En particular, cuando se utiliza un rodillo brillante que tenga una rugosidad inferior a  $0,5 \mu\text{m}$ , se puede producir fácilmente la parte plana 3 que tenga una rugosidad superficial  $R_a$  inferior a  $0,5 \mu\text{m}$ . Por consiguiente, se utiliza más preferiblemente el rodillo brillante que tenga una rugosidad inferior a  $0,5 \mu\text{m}$ .

40 Después, la capa de óxido de material compuesto 5 de Mn, Zn y P se forma sobre la superficie (una superficie o todas las superficies) de la capa galvano-recocida. Con el fin de formar la capa de óxido de material compuesto 5 de acuerdo con la realización, el permanganato de potasio y al menos uno de ácido fosfórico, ácido fosforoso, y ácido hipofosforoso se combinan con el líquido de tratamiento, y el líquido de tratamiento resultante puede dejarse reaccionar con la chapa de acero galvano-recocido. Debido a la reacción entre la chapa de acero galvano-recocido y el líquido de tratamiento, se produce la disolución de Zn y la reducción de los iones de permanganato y, por lo tanto, aumenta rápidamente el pH en la interfase de la reacción. Se conforma una película que contiene principalmente óxido de Mn o hidróxido de Mn en la interfase de reacción, se disminuye el pH en la interfase de reacción debido a la formación de la película, y se hidroliza la película conformada. Debido a la hidrólisis, el óxido de Mn o el hidróxido de Mn se transforma en fosfato, fosfito, o hipofosfito que tiene una solubilidad más baja, y se vuelve a conformar una película. Esta repetición (ciclos de reacción de disolución, reducción, e hidrólisis, o similares) se produce en poco tiempo, obteniéndose así la capa de óxido de material compuesto 5 de Mn, Zn, y P.

45 Además, con el fin de llevar a cabo la aplicación del líquido de tratamiento, se utiliza un dispositivo de revestimiento con rodillo que tiene salientes y rebajes. En comparación con un método de aplicación típico diferente, cuando se realiza una aplicación con un dispositivo de revestimiento con rodillo, la instalación de un aparato de aplicación es fácil y requiere un bajo coste. Además, el ajuste para aplicar una cantidad adecuada del líquido de tratamiento para lograr una distribución adecuada de la superficie se puede realizar de manera precisa y sencilla. Asimismo, después de la aplicación del líquido de tratamiento, no es esencialmente necesario un procedimiento de lavado y eliminación del líquido de tratamiento restante o similar. También, justo después de aplicar el líquido de tratamiento, se inicia la reacción entre el líquido de tratamiento y la superficie de la capa galvano-recocida, de modo que la reacción se puede terminar en poco tiempo. Adicionalmente, dado que un procedimiento como el lavado no es esencialmente necesario,

el compuesto de P acuoso puede permanecer fácilmente en la capa de óxido de material compuesto 5. En este caso, al ajustar el líquido de tratamiento y las condiciones de reacción, se puede ajustar con precisión la cantidad residual del compuesto de P acuoso.

5 En un método de producción de la chapa de acero galvanizado-recocido de acuerdo con la realización, por ejemplo, se pueden usar los dispositivos de revestimiento con rodillo como se ilustra en las figuras 2A, 2B, 3A, y 3B para aplicar el líquido de tratamiento. El dispositivo de revestimiento con rodillo 20 de la Figura 2A incluye una pieza de retención de solución 21 en el centro de la dirección longitudinal del mismo. La pieza de retención de solución 21 se configura enrollando, por ejemplo, un revestimiento de goma alrededor de una pieza de base cilíndrica. En la pieza de retención de solución 21, una pluralidad de partes de contacto con el acero 23 (partes salientes) se alinean a intervalos iguales a lo largo de su dirección longitudinal. La parte de contacto con el acero 23 corresponde a una parte más externa de una dirección radial en la parte de retención de la solución 21. Una parte rebajada 24 se forma entre las partes de contacto con el acero 23 que son adyacentes a lo largo de la dirección longitudinal del dispositivo de revestimiento con rodillo 20. Cuando la pieza de retención de solución 21 entra en contacto con el líquido de tratamiento que hay dentro de un recipiente de revestimiento que no se muestra, el líquido de tratamiento se une a la pieza de retención de solución 21. En este caso, una cantidad del líquido de tratamiento unida al dispositivo de revestimiento con rodillo 20 no es uniforme a lo largo de la dirección longitudinal, y una mayor cantidad de líquido de tratamiento se une a la proximidad de la parte rebajada 24 que a la proximidad de la parte de contacto con el acero 23.

20 El dispositivo de revestimiento con rodillo 20 al cual se une el líquido de tratamiento es prensado por una chapa de acero (banda) a una presión de rodillo prescrita mientras gira alrededor de su eje. Simultáneamente, la chapa de acero se transporta a un lado aguas abajo. En este caso, cada parte de contacto con el acero 23 del dispositivo de revestimiento con rodillo 20 entra en contacto con la chapa de acero y, por lo tanto, el líquido de tratamiento procedente de toda la pieza de retención de solución 21 se aplica a la chapa de acero.

25 Cuando la proximidad de una parte de la superficie de la chapa de acero que entra en contacto con la parte de contacto con el acero 23 se denomina primera parte aplicada, una pluralidad de las primeras partes aplicadas, cada una en forma de banda, se distribuye a lo largo de la dirección de transporte de la chapa de acero en forma de banda. Además, se forma una segunda parte aplicada sobre la superficie de la chapa de acero entre las primeras partes aplicadas. El líquido de tratamiento unido a la proximidad de la parte rebajada 24 del dispositivo de revestimiento con rodillo 20 se aplica a la segunda parte aplicada. Al ajustar la presión del rodillo del dispositivo de revestimiento con rodillo 20, se pueden ajustar los tamaños de la primera y la segunda parte aplicada y la cantidad de líquido de tratamiento aplicado a cada parte aplicada. Además, con el fin de ajustar la cantidad de líquido de tratamiento aplicado, por ejemplo, se puede ajustar la anchura o la profundidad de la parte rebajada 24 del dispositivo de revestimiento con rodillo 20.

30 La Figura 3A ilustra un dispositivo de revestimiento con rodillo 30 de otra configuración. El dispositivo de revestimiento con rodillo 30 tiene una pieza de retención de solución 31 en la parte central de la dirección longitudinal. La pieza de retención de solución 31 se forma, por ejemplo, mediante la realización de un procedimiento de corte de ranuras en la superficie de un cuerpo principal de un dispositivo de revestimiento con rodillo cilíndrico a lo largo de una dirección axial a intervalos iguales de una dirección circunferencial.

35 La Figura 3B es una vista en sección transversal tomada a lo largo de la superficie A-A que es perpendicular a la dirección axial del dispositivo de revestimiento con rodillo 30. Como resultado del procedimiento de corte de ranuras, una pluralidad de partes de contacto con el acero 33 (partes salientes) están alineadas a intervalos iguales sobre la superficie de la pieza de retención de solución 31 del dispositivo de revestimiento con rodillo 30 a lo largo de la dirección circunferencial. Se forma una parte rebajada 34 entre las partes de contacto con el acero 33 que son adyacentes en la dirección circunferencial.

Como en el caso en el que se utiliza el dispositivo de revestimiento con rodillo 30 de la Figura 2A, la aplicación se realiza a una presión de rodillo prensador prescrita.

45 Cuando la proximidad de una parte de la superficie de la chapa de acero que entra en contacto con la parte de contacto con el acero 33 se denomina primera parte aplicada, una pluralidad de las primeras partes aplicadas, cada una en forma de banda, se distribuye en forma de banda que es perpendicular a la dirección de transporte de la chapa de acero. Además, se forma una segunda parte aplicada sobre la superficie de la chapa de acero entre las primeras partes aplicadas. El líquido de tratamiento unido a la proximidad de la parte rebajada 34 del dispositivo de revestimiento con rodillo 30 se aplica a la segunda parte aplicada.

50 Por ejemplo, el ancho de la parte de contacto con el acero 33 a lo largo de la dirección circunferencial se ajusta en 0,7 mm, el ancho de la parte rebajada 34 se ajusta en 0,3 mm, y la presión del rodillo prensador se ajusta adecuadamente, de modo que el tamaño total del área en la que la cantidad de P es igual o superior a 20 mg/m<sup>2</sup> en la capa mixta del material de acero galvanizado-recocido puede ser de aproximadamente un 30 % de la superficie específica de la capa mixta.

55 Cuando se utiliza cualquiera de los dispositivos de revestimiento con rodillo 20 y 30, generalmente, en muchos casos, se aplica una mayor cantidad de líquido de tratamiento a la segunda parte aplicada que a la primera parte aplicada. En este caso, al ajustar la presión del rodillo prensador, la profundidad de la ranura, y la viscosidad del líquido de

tratamiento, al contrario del caso anterior, se puede realizar el ajuste para aplicar una mayor cantidad del líquido de tratamiento a la primera parte aplicada que a la segunda parte aplicada. En cualquier caso, se forma una distribución de concentración de aplicación en forma de una banda sustancialmente regular sobre la superficie de la chapa de acero.

- 5 Además, no estando de acuerdo con la invención, la capa de óxido de material compuesto 5 de Mn, Zn, y P también se puede formar sobre la superficie de la chapa de acero galvanizado mediante un método de contacto tal como inmersión o aplicación o un método electroquímico tal como electrólisis realizada a una densidad de corriente de 5 a 60 A/dm<sup>2</sup>. Asimismo, según sea necesario, antes de formar un óxido inorgánico (óxido de material compuesto), la chapa de acero galvanizado se puede someter a preprocesamiento mediante un método químico utilizando un  
10 álcali, un ácido, o similar, o un método físico utilizando una brocha o similar.

Al permitir que una cantidad adecuada del compuesto de P acuoso presente en el líquido de tratamiento permanezca en el óxido de material compuesto de Mn, Zn y P, se hace posible formar una capa mixta esperada del óxido de material compuesto de Mn, Zn, y P y el compuesto de P acuoso.

- 15 Por otra parte, después de la galvanización y posterior recocido, o después de formar la capa mixta del óxido de material compuesto de Mn, Zn, y P y el compuesto de P acuoso, se puede realizar una laminación de pases superficiales típica o similar.

- En conjunto, la chapa de acero galvanizado 10 se puede producir mediante el siguiente método. A saber, se somete la chapa de acero 1 a galvanización por inmersión en caliente y a la aleación para formar la capa galvanizada 2 que incluye una cantidad igual o superior al 0,05 % e igual o inferior al 0,5 % de Al y una cantidad igual o superior al 6 % e igual o inferior al 12 % de Fe y opcionalmente una cantidad igual o superior al 2 % en masa de al  
20 menos uno de Pb, Sb, Si, Sn, Mg, Mn, Ni, Cr, Co, Ca, Cu, Li, Ti, Be, Bi y los elementos de tierras raras, y el resto está compuesto por Zn e impurezas inevitables. Después de la laminación de pases superficiales a una relación de alargamiento igual o superior al 0,3 %, se aplica un líquido de tratamiento sobre una superficie de la capa galvanizada 2 utilizando un dispositivo de revestimiento con rodillo que tiene salientes y rebajes en una superficie, en  
25 donde dicho líquido de tratamiento incluye permanganato de potasio y al menos un tipo de ácido fosfórico, ácido fosforoso, y ácido hipofosforoso, y se permite que el líquido de tratamiento reaccione con la superficie inmediatamente después de la aplicación para formar una capa mixta que incluye la capa de óxido de material compuesto 5 de Mn, Zn, y P y un compuesto de P acuoso que contenga al menos un tipo de PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, PO<sub>3</sub><sup>2-</sup> y PO<sub>2</sub> sobre la superficie de la capa galvanizada 2 en donde en la conformación de la capa mixta:

- 30 se conforma una primera parte aplicada en la capa mixta utilizando los salientes del dispositivo de revestimiento con rodillo;

- se conforma una segunda parte aplicada en la capa mixta utilizando los rebajes del dispositivo de revestimiento con rodillo; teniendo la segunda parte aplicada una cantidad unida de P superior a una cantidad unida de P en la primera parte aplicada e igual o superior a 20 mg/m<sup>2</sup>, una superficie específica de la segunda parte aplicada, medida de acuerdo con la descripción, siendo igual o superior al 20 % e igual o inferior al 80 % de una superficie específica de la  
35 capa mixta, y en donde la capa de óxido de material compuesto 5 de Mn, Zn, y P incluye una cantidad igual o superior a 0,1 mg/m<sup>2</sup> e igual o inferior a 100 mg/m<sup>2</sup> de Mn, una cantidad igual o superior a 1 mg/m<sup>2</sup> e igual o inferior a 100 mg/m<sup>2</sup> de P y la relación P/Mn es de 0,3 a 50 y en donde el óxido de material compuesto de Mn, Zn, y P contiene principalmente un compuesto amorfo. En este caso, se realiza la laminación de pasadas superficiales para lograr una  
40 relación de alargamiento igual o superior al 0,3 %, preferiblemente igual o inferior al 2,0 %. Preferiblemente, se utiliza un rodillo que tenga un diámetro de rodillo de trabajo igual o superior a 300 mm y más preferiblemente igual o inferior a 700 mm. Además, es preferible utilizar el rodillo de acabado brillante que tenga una rugosidad inferior a 0,5 µm en la laminación de pasadas superficiales.

### Ejemplos

- 45 A continuación, se describirán con detalle la chapa de acero galvanizado 10 de acuerdo con la realización y el método de producción de la misma, en los siguientes ejemplos.

#### Ejemplo 1

- Se calentó un desbaste plano que tenía una composición de la Tabla 1 hasta 1.150 °C y se sometió a laminación en caliente a una temperatura de acabado de 910 a 930 °C para producir una banda de acero laminada en caliente de 4  
50 mm, y se bobinó la banda de acero laminada en caliente a una temperatura de 680 a 720 °C. Después de realizar un lavado con ácido sobre la banda de acero laminada en caliente, se realizó una laminación en frío sobre la misma para producir una banda de acero laminada en frío de 0,8 mm. Además, utilizando un dispositivo de galvanización continua por inmersión en caliente en un sistema de recocido en línea, se realizaron el recocido, el galvanizado por inmersión en caliente, y la aleación en la banda de acero laminada en frío, produciendo de este modo una chapa de acero galvanizado. Durante la galvanización con posterior recocido, una atmósfera de recocido fue un gas mixto del 5  
55 % en volumen de hidrógeno y del 95 % en volumen de nitrógeno, la temperatura de recocido fue de 800 a 840 °C y el tiempo de recocido fue de 90 segundos. Como baño de galvanización por inmersión en caliente, se utilizó un baño de galvanización por inmersión en caliente con una concentración eficaz de Al del 0,105 % (la concentración de Al que

se pudo usar como metal) en el baño, y se ajustó la cantidad de cinc unida a 50 g/m<sup>2</sup> utilizando un eliminador de gas. Durante el calentamiento en la aleación, se utilizó el dispositivo de calentamiento en un sistema de calentamiento por inducción para realizar la aleación a una temperatura de 440 a 550 °C.

5 Se cortó la chapa de acero galvano-recocido producida en una pluralidad de chapas cortadas, y se aplicaron disoluciones de tratamiento en las cuales la concentración de permanganato de potasio y la concentración de ácido fosfórico fueron diferentes y se aplicaron a las chapas cortadas para reaccionar con la superficie galvano-recocida, produciendo de este modo cada muestra de ensayo. Se utilizó el dispositivo de revestimiento con rodillo para aplicar los líquidos de tratamiento, y se cambió la distribución de la cantidad de P unida al cambiar el intervalo de las ranuras del dispositivo de revestimiento con rodillo.

10 Con el fin de obtener % de Fe y % de Al en la capa galvano-recocida, y una concentración de P y una concentración de Mn en la capa mixta del óxido de material compuesto de Mn, Zn, y P y el compuesto de P acuoso, se disolvió la chapa de acero galvano-recocido utilizando clorhidrato que incluía un inhibidor. En las muestras, se realizó la medición de acuerdo con un método de plasma acoplado inductivamente (ICP, Inductively-Coupled Plasma). Se cortó la muestra para obtener una forma que tenía un diámetro de 50 mm de modo que la capa galvano-recocida se disolviera con el fin de utilizarse para la medición.

15 Se evaluó la cantidad de cada fase (fase η, fase ζ, y fase Γ) en la capa galvano-recocida de la chapa de acero galvano-recocido midiendo la intensidad de difracción de rayos X de cada fase mediante difracción de rayos X y utilizando la relación ( $I_{\eta}/I_{Si}$ ,  $I_{\zeta}/I_{Si}$ , e  $I_{\Gamma}/I_{Si}$ ) de la intensidad de difracción de rayos X de cada fase con respecto a la intensidad de difracción de rayos X  $I_{Si}$  de  $d = 3,13 \text{ \AA}$  de una chapa patrón de polvo de Si.

20 Además, como se describió anteriormente, se utilizó la intensidad de difracción de rayos X  $I_{\eta}$  de  $d = 1,237 \text{ \AA}$  para la fase η, se utilizó la intensidad de difracción de rayos X  $I_{\zeta}$  de  $d = 1,26 \text{ \AA}$  para la fase ζ, y se utilizó la intensidad de difracción de rayos X  $I_{\Gamma}$  de  $d = 1,222 \text{ \AA}$  para la fase Γ.

25 Con respecto a los tipos de compuesto de P en la capa mixta del óxido de material compuesto de Mn, Zn, y P y el compuesto de P acuoso, se confirmó la existencia de  $PO_4^{3-}$  utilizando un método de determinación del fósforo con azul de molibdeno para medir las propiedades cualitativas.

30 Se obtuvo el contenido del compuesto de P acuoso sumergiendo las muestras en agua hirviendo durante 30 minutos, y midiendo la diferencia entre las cantidades de adherencia de P antes y después de la inmersión. Se utilizó un aparato de medición de fluorescencia de rayos X para medir la cantidad unida, y se generó una curva de calibración por adelantado utilizando una muestra patrón. Se midió un área con un diámetro de 20 mm en tres puntos y se utilizó un valor promedio de los resultados como valor representativo.

35 Se obtuvo una distribución de las cantidades de adherencia de P midiendo un intervalo de  $10 \times 10 \text{ mm}$  utilizando un Microanalizador de Sonda Electrónica (EPMA) que tenía un diámetro de sonda de  $1 \text{ }\mu\text{m}$  o un CMA. Se calculó la cantidad de P unida a partir de la intensidad de los rayos X. Se obtuvo un área que tenía una cantidad de P igual o superior a  $20 \text{ mg/m}^2$ . Y este valor se dividió por toda el área medida, obteniendo de este modo una relación de área. Se midieron diez puntos arbitrarios en la muestra, y se utilizó el valor promedio como un valor representativo.

40 Se obtuvo la distribución de P/Mn de forma similar midiendo un intervalo de  $10 \times 10 \text{ mm}$ , utilizando un EPMA que tenía un diámetro de sonda de  $1 \text{ }\mu\text{m}$ . Se obtuvieron la cantidad de P unida y la cantidad de Mn unida a partir de las intensidades de los rayos X y se calcularon las áreas en las que sus relaciones fueron iguales o superiores a 3. Se obtuvo una relación al dividir este valor por toda el área medida. Se midieron diez puntos arbitrarios en la muestra, y se utilizó el valor promedio como un valor representativo.

Con respecto a la conformabilidad, al realizar un ensayo de TZP que tenía las siguientes condiciones: un diámetro de pieza troquelada, al que un margen de conformación T de Fórmula (1) como sigue pasó a ser 0, se evaluó como una relación de estirado límite (LDR).

Diámetro de pieza troquelada ( $D_0$ ): de  $\varnothing 90$  a  $\varnothing 125 \text{ mm}$

45 Tamaño de la herramienta:

Diámetro del punzón ( $D_0$ ):  $\varnothing 50 \text{ mm}$ , radio del hombro del punzón: 5 mm

Diámetro del agujero del troquel:  $\varnothing 51,6 \text{ mm}$ , radio del hombro del troquel: 5 mm

BHF (fuerza de retención de la pieza troquelada):

En la medición de la carga de conformación (P): 25 kN

50 En la medición de la carga de fractura ( $P_f$ ): 200 kN

Aceite lubricante: aceite resistente al óxido.

Valor evaluado: tolerancia de conformación T

$$T=(P_f-P)/P_f \quad (1)$$

5 Se comparó la conformabilidad con la relación de estirado límite de una chapa de acero no tratada y se evaluó en las siguientes clasificaciones. En el caso de las clasificaciones C y D, la conformabilidad de la muestra se evaluó como Falla.

A: la relación de estirado límite aumentó en una cantidad igual o superior a 0,10

B: la relación de estirado límite aumentó en una cantidad igual o superior a 0,06 e inferior a 0,10

C: la relación de estirado límite aumentó en una cantidad igual o superior a 0,01 e inferior a 0,06

D: la relación de estirado límite aumentó en una cantidad inferior a 0,01

10 Se realizó un ensayo de adherencia de la siguiente manera. La muestra se cortó en 150 × 25 mm, se aplicó un adhesivo para adherirse a un área de adherencia de 25 × 12,5 mm, se realizó una cocción a 170 °C durante 20 minutos y, posteriormente, se realizó un ensayo de cizallamiento. Como adhesivo, se utilizaron un adhesivo de construcción a base de epoxi y un adhesivo de masilla a base de PVC y se evaluaron en las siguientes clasificaciones. La clasificación D fue evaluada como Falla en la adherencia.

15 A: exfoliación de interfase en la interfase entre la capa galvano-recocida y la chapa de acero

B: igual o superior al 90 % de fallo cohesivo del adhesivo, igual o inferior al 10 % de exfoliación de interfase en la interfase entre la capa galvano-recocida y el adhesivo

C: superior al 10 % e inferior al 90 % de fallo cohesivo del adhesivo, superior al 10 % e inferior al 90 % de exfoliación de interfase en la interfase entre la capa galvano-recocida y el adhesivo

20 D: igual o inferior al 10 % de fallo cohesivo del adhesivo, igual o superior al 90 % de exfoliación de interfase en la interfase entre la capa galvano-recocida y el adhesivo.

25 Los resultados del ensayo de adherencia se muestran en las Tablas 2 y 3. En los números 1, 8, 14, 20, 26, 33, 39, 45, y 51, las relaciones del área en las que la cantidad de P unida fue igual o superior a 20 mg/m<sup>2</sup> fueron más bajas que el intervalo de la presente realización, por lo que fue insuficiente la mejora de la conformabilidad. En los números 7, 13, 19, 25, 32, 38, 44, 50, y 56, las relaciones del área en las que la cantidad de P unida fue igual o superior a 20 mg/m<sup>2</sup> fueron mayores que el intervalo de la presente realización, de manera que se pudo observar una reducción en la adherencia. Los productos de acuerdo con la realización que no tengan esos números podrían mejorar la conformabilidad sin disminuir la adherencia.

Tabla 1

Símbolo	Componente químico (% en masa)									
	C	Si	Mn	P	S	Al	Ti	Nb	N	B
A	0,0018	0,002	0,06	0,011	0,007	0,027	0,033	-	0,0022	0,0002
B	0,0006	0,002	0,06	0,01	0,004	0,048	0,024	-	0,0016	-
C	0,001	0,003	0,07	0,004	0,007	0,028	0,032	0,009	0,0017	-
D	0,0009	0,006	0,03	0,005	0,004	0,032	0,011	0,027	0,0014	0,0004
E	0,0005	0,009	0,02	0,004	0,006	0,026	0,025	0,009	0,0018	-
F	0,0025	0,004	0,11	0,01	0,006	0,031	0,029	0,01	0,0039	-
G	0,0014	0,008	0,16	0,016	0,005	0,027	0,027	0,029	0,0014	-
H	0,0018	0,13	0,05	0,009	0,006	0,027	0,021	0,038	0,0022	-
I	0,0032	0,009	0,08	0,013	0,007	0,033	0,012	0,007	0,0042	-

30



Tabla 2

N°	Tipo de chapa	% Fe en la capa galvanorecubierta	Al% en la capa galvanorecubierta	Intensidad de difracción de rayos X en la capa galvanorecubierta			Óxido de material compuesto de Mn, Zn, y P						Relación de área (%) superior a 20 mg/m <sup>2</sup> igual o	Relación de área (%) de P/Mn <sub>2</sub> 3	Conformabilidad	Adhensivo a base de epoxi	Adhensivo a base de PVC	Observaciones
				hkl	hkl	hkl	Contenido de P (mg/m <sup>2</sup> )	Contenido de Mn (mg/m <sup>2</sup> )	P/Mn	Tipo de compuesto de P	Compuesto de P acoso (%)							
1	Chapa de acero A	10,6	0,25	0	0,015	0,0005	19	15	1,27	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	18	10	0	c	A	A	Ejemplo comparativo	
2	"	10,6	0,25	0	0,015	0,0005	13	11	1,18	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	47	23	0	B	A	A	Ejemplo de la invención	
3	"	10,6	0,25	0	0,015	0,0005	21	17	1,24	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	16	20	1	A	A	A	"	
4	"	10,6	0,25	0	0,015	0,0005	26	19	1,37	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	23	40	6	A	A	B	"	
5	"	10,6	0,25	0	0,015	0,0005	30	21	1,43	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	27	60	12	A	A	B	"	
6	"	10,6	0,25	0	0,015	0,0005	35	23	1,52	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	31	80	20	A	A	C	"	
7	"	10,6	0,25	0	0,015	0,0005	42	28	1,50	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	30	90	22	A	C	D	Ejemplo comparativo	
8	Chapa de acero B	9,6	0,24	0	0,0025	0,0004	16	15	1,07	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	5	5	0	C	A	A	"	
9	"	9,6	0,24	0	0,0025	0,0004	20	18	1,11	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	7	21	0	B	A	A	Ejemplo de la invención	
10	"	9,6	0,24	0	0,0025	0,0004	26	25	1,04	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	3	44	0	B	A	B	"	
11	"	9,6	0,24	0	0,0025	0,0004	29	23	1,26	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	18	59	8	A	A	B	"	

N°	Tipo de chapa	% Fe en la capa galvanorecócida	Al% en la capa galvanorecócida	Intensidad de difracción de rayos X en la capa galvanorecócida			Óxido de material compuesto de Mn, Zn, y P					Relación de área (%) superior a 20 mg/m <sup>2</sup> o igual o	Relación de área (%) de P/Mn <sup>2+</sup> 3	Conformabilidad	Adhensivo a base de epoxi	Adhensivo a base de PVC	Observaciones
				I <sub>h</sub> /I <sub>i</sub>	I <sub>ξ</sub> /I <sub>Si</sub>	I <sub>Γ</sub> /I <sub>Si</sub>	Contenido de P (mg/m <sup>2</sup> )	Contenido de Mn (mg/m <sup>2</sup> )	P/Mn	Tipo de compuesto de P	Compuesto de P acuoso (%)						
12	"	9,6	0,24	0	0,0025	0,0004	34	29	1,17	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	11	78	7	A	A	C	"
13	"	9,6	0,24	0	0,0025	0,0004	43	34	1,26	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	17	94	12	A	C	D	Ejemplo comparativo
14	Chapa de acero C	11,8	0,25	0	0,0005	0,002	18	16	1,13	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	9	3	0	C	A	A	"
15	"	11,8	0,25	0	0,0005	0,002	23	19	1,21	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	15	23	2	A	A	A	Ejemplo de la invención
16	"	11,8	0,25	0	0,0005	0,002	27	17	1,59	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	34	41	12	A	A	B	"
17	"	11,8	0,25	0	0,0005	0,002	31	20	1,55	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	33	62	17	A	A	B	"
18	"	11,8	0,25	0	0,0005	0,002	34	21	1,62	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	35	77	24	A	A	C	"
19	"	11,8	0,25	0	0,0005	0,002	46	27	1,70	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	38	97	34	A	C	D	Ejemplo Comparativo
20	Chapa de acero D	9,1	0,24	0	0,0075	0,0003	17	12	1,42	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	27	8	0	C	A	A	"
21	"	9,1	0,24	0	0,0075	0,0003	21	15	1,40	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	25	24	5	A	A	B	Ejemplo de la invención
22	"	9,1	0,24	0	0,0075	0,0003	24	17	1,41	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	26	37	7	A	A	B	"

N°	Tipo de chapa	% Fe en la capa galvanorecócida	Al% en la capa galvanorecócida	Intensidad de difracción de rayos X en la capa galvanorecócida			Óxido de material compuesto de Mn, Zn, y P					Relación de área (%) superior a 20 mg/m <sup>2</sup> o igual o	Relación de área (%) de P/MnZ3	Conformabilidad	Adhesivo a base de epoxy	Adhesivo a base de PVC	Observaciones
				I <sub>h</sub> /I <sub>i</sub>	I <sub>ξ</sub> /I <sub>Si</sub>	I <sub>f</sub> /I <sub>Si</sub>	Contenido de P (mg/m <sup>2</sup> )	Contenido de Mn (mg/m <sup>2</sup> )	P/Mn	Tipo de compuesto de P	Compuesto de P acoso (%)						
23	"	9,1	0,24	0	0,0075	0,0003	28	19	1,47	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	29	56	13	A	A	B	"
24	"	9,1	0,24	0	0,0075	0,0003	33	25	1,32	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	21	80	12	A	A	C	"
25	"	9,1	0,24	0	0,0075	0,0003	40	22	1,82	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	42	93	38	A	C	D	Ejemplo Comparativo
26	Chapa de acero E	10,3	0,24	0	0,0019	0,0005	19	17	1,12	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	16	12	0	C	A	A	"
27	"	10,3	0,24	0	0,0019	0,0005	21	17	1,24	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	17	22	2	A	A	A	Ejemplo de la invención
28	"	10,3	0,24	0	0,0019	0,0005	14	13	1,08	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	4	35	0	B	A	B	"
29	"	10,3	0,24	0	0,0019	0,0005	25	19	1,32	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	22	39	6	A	A	B	"
30	"	10,3	0,24	0	0,0019	0,0005	30	21	1,43	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	27	63	13	A	A	B	"
31	"	10,3	0,24	0	0,0019	0,0005	34	24	1,42	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	26	79	16	A	A	C	"
32	"	10,3	0,24	0	0,0019	0,0005	44	30	1,47	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	29	96	22	A	C	D	Ejemplo Comparativo

Tabla 3

N°	Tipo de chapa	% Fe en la capa galvanorecubierta	% Al en la capa galvanorecubierta	Intensidad de difracción de rayos X en la capa galvanorecubierta			Óxido de material compuesto de Mn, Zn, y P						Relación de área (%) superior a 20 mg/m <sup>2</sup> igual o	Relación de área (%) de P/Mn≥3	Conformabilidad	Adhesivo a base de epoxi	Adhesivo a base de PVC	Observaciones
				In/Si	I <sub>g</sub> /Si	I <sub>g</sub> /I <sub>Si</sub>	Contenido de P (mg/m <sup>2</sup> )	Contenido de Mn(mg/m <sup>2</sup> )	P/Mn	Tipo de compuesto de P	Compuesto de Pacuso (%)							
33	Chapa de acero F	11,2	0,25	0	0,001	0,0014	19	18	1,06	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	3	9	0	C	A	A	Ejemplo Comparativo	
34	"	11,2	0,25	0	0,001	0,0014	22	20	1,10	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	6	24	0	B	A	A	Ejemplo de la invención	
35	"	11,2	0,25	0	0,001	0,0014	25	22	1,14	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	9	42	3	A	A	B	"	
36	"	11,2	0,25	0	0,001	0,0014	28	25	1,12	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	8	61	3	A	A	B	"	
37	"	11,2	0,25	0	0,001	0,0014	30	26	1,15	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	11	76	6	A	A	C	"	
38	"	11,2	0,25	0	0,001	0,0014	42	38	1,11	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	7	91	5	A	C	D	Ejemplo Comparativo	
39	Chapa de acero G	10,9	0,24	0	0,0013	0,001	19	16	1,19	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	13	16	0	C	A	A	"	
40	"	10,9	0,24	0	0,0013	0,001	20	15	1,33	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	23	21	3	A	A	A	Ejemplo de la invención	
41	"	10,9	0,24	0	0,0013	0,001	25	19	1,32	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	21	38	6	A	A	B	"	

Nº	Tipo de chapa	% Fe en la capa galvanorecoida	Al% en la capa galvanorecoida	Intensidad de difracción de rayos X en la capa galvanorecoida			Óxido de material compuesto de Mn, Zn, y P						Relación de área (%) superior a 20 mg/m <sup>2</sup> igual o	Relación de área (%) de P/Mn <sup>2+</sup>	Conformabilidad	Adhensivo a base de epoxi	Adhensivo a base de PVC	Observaciones
				In/Si	I <sub>g</sub> /Si	I <sub>f</sub> /Si	Contenido de P (mg/m <sup>2</sup> )	Contenido de Mn (mg/m <sup>2</sup> )	P/Mn	Tipo de compuesto de P	Compuesto de P acoso (%)							
42	"	10,9	0,24	0	0,0013	0,001	30	23	1,30	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	20	58	9	A	A	B	"	
43	"	10,9	0,24	0	0,0013	0,001	35	30	1,17	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	12	77	6	A	A	C	"	
44	"	10,9	0,24	0	0,0013	0,001	45	34	1,32	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	21	95	15	A	C	D	Ejemplo Comparativo	
45	Chapa de acero H	9,4	0,25	0	0,0038	0,0004	16	14	1,14	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	11	4	0	C	A	A	"	
46	"	9,4	0,25	0	0,0038	0,0004	20	14	1,43	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	27	23	5	A	A	B	Ejemplo de la invención	
47	"	9,4	0,25	0	0,0038	0,0004	23	16	1,44	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	28	36	8	A	A	B	"	
48	"	9,4	0,25	0	0,0038	0,0004	29	19	1,53	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	32	64	17	A	A	B	"	
49	"	9,4	0,25	0	0,0038	0,0004	32	21	1,52	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	31	79	20	A	A	C	"	
50	"	9,4	0,25	0	0,0038	0,0004	44	27	1,63	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	36	92	29	A	C	D	Ejemplo Comparativo	
51	Chapa de acero I	11,5	0,24	0	0,0008	0,0016	15	11	1,36	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	24	7	0	c	A	A	"	

N°	Tipo de chapa	% Fe en la capa galvanorecocida	Al% en la capa galvanorecocida	Intensidad de difracción de rayos X en la capa galvanorecocida			Óxido de material compuesto de Mn, Zn, y P						Relación de área (%) superior a 20 mg/m <sup>2</sup> igual o	Relación de área (%) de P/Mn <sup>2+</sup>	Conformabilidad	Adhesivo a base de epoxi	Adhesivo a base de PVC	Observaciones
				In/Si	I <sub>g</sub> /Si	I <sub>l</sub> /Si	Contenido de P (mg/m <sup>2</sup> )	Contenido de Mn(mg/m <sup>2</sup> )	P/Mn	Tipo de compuesto de P	Compuesto de P acoso (%)							
52	"	11,5	0,24	0	0,0008	0,0016	18	15	1,20	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	14	22	1	A	A	A	Ejemplo de la invención	
53	"	11,5	0,24	0	0,0008	0,0016	23	19	1,21	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	15	43	4	A	A	B	"	
54	"	11,5	0,24	0	0,0008	0,0016	26	16	1,63	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	36	57	17	A	A	B	"	
55	"	11,5	0,24	0	0,0008	0,0016	31	20	1,55	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	32	78	21	A	A	C	"	
56	"	11,5	0,24	0	0,0008	0,0016	40	19	2,11	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	49	93	51	A	C	D	Ejemplo Comparativo	

**Ejemplo 2**

- Se calentó un desbaste plano que tenía una composición de Símbolo C de la Tabla 1 hasta 1.150 °C y se sometió a laminación en caliente a una temperatura de acabado de 910 a 930 °C para producir una banda de acero laminada en caliente de 4 mm, y se bobinó la banda de acero laminada en caliente a una temperatura de 680 a 720 °C. Después de realizar un lavado con ácido sobre la banda de acero laminada en caliente, se realizó una laminación en frío sobre la misma para producir una banda de acero laminada en frío de 0,8 mm. Después, utilizando un dispositivo de galvanización continua por inmersión en caliente en un sistema de recocido en línea, se produjo una chapa de acero galvano-recocido. Durante la galvanización con posterior recocido, una atmósfera de recocido fue un gas mixto del 5 % en volumen de hidrógeno y del 95 % en volumen de nitrógeno, la temperatura de recocido fue de 800 a 840 °C, y el tiempo de recocido fue de 90 segundos. Como baño de galvanización por inmersión en caliente, se utilizó un baño de galvanización por inmersión en caliente con una concentración eficaz de Al del 0,105 % en el baño, y se ajustó la cantidad de cinc unida a 50 g/m<sup>2</sup> utilizando un eliminador de gas. Durante el calentamiento en la aleación, se utilizó el dispositivo de calentamiento en un sistema de calentamiento por inducción para realizar la aleación a una temperatura de 440 a 550 °C.
- Se cortó la chapa de acero galvano-recocido producida en una pluralidad de chapas cortadas, y se aplicaron disoluciones de tratamiento en las cuales la concentración de permanganato de potasio y la concentración de ácido fosfórico fueron diferentes y se aplicaron a las chapas cortadas para reaccionar con la superficie galvano-recocida, produciendo de este modo cada muestra de ensayo. Se utilizó el dispositivo de revestimiento con rodillo para aplicar los líquidos de tratamiento, y se cambió la distribución de la cantidad de P unida al cambiar el intervalo de las ranuras del dispositivo de revestimiento con rodillo.
- Se midieron el % de Fe y el % de Al en la capa galvano-recocida, una concentración de P y una concentración de Mn en la capa de óxido de material compuesto de Mn, Zn, y P, y el espesor de la capa de óxido de compuesto de Mn, Zn, y P, como en el Ejemplo 1.
- Con respecto a los tipos de compuesto de P en la capa de óxido de material compuesto de Mn, Zn, y P, se examinó la existencia de PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> utilizando un método de determinación del fósforo con azul de molibdeno. Para las muestras en las que no se detectó PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, la existencia de oxoácido de fósforo se detectó utilizando TOF-SIMS. Con respecto a los tipos de compuesto de P, cuando se detectó PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> utilizando el método de determinación del fósforo con azul de molibdeno, se determinó que el compuesto de P fue PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. Cuando no se detectó el PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> y se detectó el oxoácido de fósforo, se determinó que el compuesto de P fue PO<sub>3</sub><sup>2-</sup> o PO<sub>2</sub><sup>-</sup>.
- Se midieron I<sub>η</sub>/I<sub>Si</sub>, I<sub>ζ</sub>/I<sub>Si</sub>, e I<sub>Γ</sub>/I<sub>Si</sub> como en el Ejemplo 1. También se midieron el contenido del compuesto de P acuoso, la distribución de la cantidad de P unida y la distribución de P/Mn como en el Ejemplo 1. Se evaluaron la capacidad de embutición profunda y la adherencia en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1.
- Los resultados se muestran en la Tabla 4. En el n° 63, la relación del área en la cual la cantidad de P unida fue igual o superior a 20 mg/m<sup>2</sup> fue menor que el intervalo de la realización, de modo que fue insuficiente la mejora de la conformabilidad. En el n° 68, la relación del área en la cual la cantidad de P unida fue igual o superior a 20 mg/m<sup>2</sup> fue mayor que el intervalo de la realización, de modo que se observó una reducción en la adherencia. Los productos de acuerdo con la realización distintos a esos números podrían mejorar la conformabilidad sin disminuir la adherencia.

Tabla 4

N°	% Fe en la capa galvanoreciclada	% Al en la capa galvanoreciclada	Intensidad de difracción de rayos X en la capa galvanoreciclada			Concentración de líquido de tratamiento			Óxido de material compuesto de Mn, Zn, y P					Relación de área (%) de P/Mn <sub>23</sub>	Conformabilidad	Adhesivo a base de epoxi	Adhesivo a base de PVC	Observaciones
			In/I <sub>s</sub>	I <sub>g</sub> /I <sub>s</sub>	I <sub>l</sub> /I <sub>s</sub>	KMnO <sub>4</sub> (g/l)	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (g/l)	H <sub>2</sub> PO <sub>3</sub> (g/l)	Contenido de P (mg/m <sup>2</sup> )	Contenido de Mn (mg/m <sup>2</sup> )	P/Mn	Tipo de compuesto de P	Compuesto de P acuoso (%)					
61	10,6	0,25	0	0,015	0,0005	14	6	-	35	18	1,94	45	67	28	A	A	B	Ejemplo de la invención
62	10,6	0,25	0	0,015	0,0005	12	-	6	26	17	1,53	31	43	9	A	A	B	-
63	10,6	0,25	0	0,015	0,0005	10	-	10	1,1	1	1,10	0	0	0	D	A	A	Ejemplo Comparativo
64	10,6	0,25	0	0,015	0,0005	10	-	10	17	15	1,13	9	21	21	B	A	A	Ejemplo de la invención
65	10,6	0,25	0	0,015	0,0005	12	-	6	25	19	1,32	21	38	38	A	A	B	"
66	10,6	0,25	0	0,015	0,0005	12	-	6	32	26	1,23	15	64	64	A	A	B	-
67	10,6	0,25	0	0,015	0,0005	12	-	6	35	29	1,21	14	79	79	A	A	C	-
68	10,6	0,25	0	0,015	0,0005	12	-	6	42	24	1,75	39	92	92	A	C	D	Ejemplo Comparativo



**Ejemplo 3**

- Se calentó un desbaste plano que tenía una composición de Símbolo D de la Tabla 1 hasta 1.150 °C y se sometió a laminación en caliente a una temperatura de acabado de 910 a 930 °C para producir una banda de acero laminada en caliente de 4 mm, y se bobinó la banda de acero laminada en caliente a una temperatura de 680 a 720 °C. Después de realizar un lavado con ácido sobre la banda de acero laminada en caliente, se realizó una laminación en frío sobre la misma para producir una banda de acero laminada en frío de 0,8 mm. Después, utilizando un dispositivo de galvanización continua por inmersión en caliente en un sistema de recocido en línea, se produjo una chapa de acero galvano-recocido. Durante la galvanización con posterior recocido, una atmósfera de recocido fue un gas mixto del 5 % en volumen de hidrógeno y del 95 % en volumen de nitrógeno, la temperatura de recocido fue de 800 a 840 °C, y el tiempo de recocido fue de 90 segundos. Como baño de galvanización por inmersión en caliente, se utilizó un baño de galvanización por inmersión en caliente con una concentración eficaz de Al del 0,105 % en el baño, y se ajustó la cantidad de cinc unida a 50 g/m<sup>2</sup> utilizando un eliminador de gas. Durante el calentamiento en la aleación, se utilizó el dispositivo de calentamiento en un sistema de calentamiento por inducción para realizar la aleación a una temperatura de 440 a 550 °C.
- Se cortó la chapa de acero galvano-recocido producida en una pluralidad de chapas cortadas, y se aplicaron disoluciones de tratamiento en las cuales la concentración de permanganato de potasio y la concentración de ácido fosfórico fueron diferentes y se aplicaron a las chapas cortadas para reaccionar con la superficie galvano-recocida, produciendo de este modo cada muestra de ensayo. Se utilizó el dispositivo de revestimiento con rodillo para aplicar los líquidos de tratamiento, y se cambió la distribución de la cantidad de P unida al cambiar el intervalo de las ranuras del dispositivo de revestimiento con rodillo.
- Se midieron el % de Fe y el % de Al en la capa galvano-recocida, una concentración de P y una concentración de Mn en la capa de óxido de material compuesto de Mn, Zn, y P, y el espesor de la capa de óxido de compuesto de Mn, Zn, y P, como en el Ejemplo 1.
- Se midieron los tipos de compuesto de P en la capa de óxido de material compuesto de Mn, Zn, y P como en el Ejemplo 2.
- Se midieron  $I_{\eta}/I_{Si}$ ,  $I_{\zeta}/I_{Si}$ , y  $I_{\Gamma}/I_{Si}$  como en el Ejemplo 1.
- También se midieron el contenido del compuesto de P acuoso, la distribución de la cantidad de P unida y la distribución de P/Mn como en el Ejemplo 1.
- Se evaluaron la capacidad embutición profunda y la adherencia en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1.
- Los resultados se muestran en la Tabla 5. En el n° 76, el % de Fe en la capa galvano-recocida e  $I_{\zeta}/I_{Si}$  no estaban en los intervalos de esta realización, dando lugar a una evaluación de la resistencia a la formación de escamas como Falla. Además, en el n° 79, el % de Fe en la capa galvano-recocida e  $I_{\Gamma}/I_{Si}$  no estaban en los intervalos de la realización, dando lugar a una evaluación de la resistencia a la formación de polvo como Falla. Los productos de acuerdo con la realización que no sean esos números podrían mejorar la conformabilidad sin disminuir la adherencia.

Tabla 5

N°	%Fe en capa galvanorecocida	%Al en capa galvanorecocida	Intensidad de difracción de rayos X en la capa galvanorecocida			Oxido de material compuesto de Mn, Zn, y P					Relación de área (%) nivel superior a 2θ	Relación de área (%) de P/Mn>2	Conformabilidad	Adhensivo a base de epoxi	Adhensivo a base de PVC	Adherencia		Observaciones
			I <sub>h</sub> /I <sub>i</sub>	I <sub>l</sub> /I <sub>i</sub>	I <sub>l</sub> /I <sub>h</sub>	Contenido de P (mg/m <sup>2</sup> )	Contenido de Mn (mg/m <sup>2</sup> )	P/Mn	Tipo de compuesto de P	Compuesto de P acuoso(%)						Resistencia a la formación de escamas	Resistencia a la formación de polvo	
71	10,4	0,25	0	0,0015	0,0005	25	19	1,32	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	22	39	6	A	A	B	Supera	Supera	Ejemplo de la invención
72	10,4	0,25	0	0,0015	0,0005	25	19	1,32	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	22	39	6	A	A	B	"	"	"
73	10,4	0,25	0	0,0015	0,0005	25	19	1,32	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	22	39	6	A	A	B	"	"	"
74	10,4	0,25	0	0,0015	0,0005	25	19	1,32	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	22	39	6	A	A	B	"	"	"
75	10,4	0,25	0	0,0015	0,0005	25	19	1,32	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	22	39	6	A	A	B	"	"	"
76	7,6	0,23	0,001	0,014	0	25	19	1,32	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	22	39	6	A	A	B	Falla	"	Ejemplo Comparativo
77	9,5	0,24	0	0,0025	0,0004	25	19	1,32	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	22	39	6	A	A	B	Supera	"	Ejemplo de la invención
78	11,1	0,25	0	0,001	0,0014	25	19	1,32	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	22	39	6	A	A	B	"	"	"
79	19	0,25	0	0	0,015	25	19	1,32	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	22	39	6	A	A	B	"	Falla	Ejemplo Comparativo

**Ejemplo 4**

5 Se calentó un desbaste plano que tenía una composición de la Tabla 6 hasta 1.150 °C y se sometió a laminación en caliente a una temperatura de acabado de 910 a 930 °C para producir una banda de acero laminada en caliente de 4 mm, y se bobinó la banda de acero laminada en caliente a una temperatura de 500 a 600 °C. Después de realizar un lavado con ácido sobre la banda de acero laminada en caliente, se realizó una laminación en frío sobre la misma para producir una banda de acero laminada en frío de 0,8 mm. Después, utilizando un dispositivo de galvanización continua por inmersión en caliente en un sistema de recocido en línea, se produjo una chapa de acero galvano-recocido. Durante la galvanización con posterior recocido, una atmósfera de recocido fue un gas mixto del 5 % en volumen de hidrógeno y del 95 % en volumen de nitrógeno, la temperatura de recocido fue de 800 a 840 °C, y el tiempo de recocido fue de 90 segundos. Como baño de galvanización por inmersión en caliente, se utilizó un baño de galvanización por inmersión en caliente con una concentración eficaz de Al del 0,103 % en el baño, y se ajustó la cantidad de cinc unida a 50 g/m<sup>2</sup> utilizando un eliminador de gas. Durante el calentamiento en la aleación, se utilizó el dispositivo de calentamiento en un sistema de calentamiento por inducción para realizar la aleación a una temperatura de 440 a 550 °C.

15 Se cortó la chapa de acero galvano-recocido producida en una pluralidad de chapas cortadas, y se aplicaron disoluciones de tratamiento en las cuales la concentración de permanganato de potasio y la concentración de ácido fosfórico fueron diferentes y se aplicaron a las chapas cortadas para reaccionar con la superficie galvano-recocida, produciendo de este modo cada muestra de ensayo. Se utilizó el dispositivo de revestimiento con rodillo para aplicar los líquidos de tratamiento, y se cambió la distribución de la cantidad de P unida al cambiar el intervalo de las ranuras del dispositivo de revestimiento con rodillo.

Se midieron el % de Fe y el % de Al en la capa galvano-recocida, una concentración de P y una concentración de Mn en la capa de óxido de material compuesto de Mn, Zn, y P, y el espesor de la capa de óxido de compuesto de Mn, Zn, y P, como en el Ejemplo 1.

25 Se midieron los tipos de compuesto de P en la capa de óxido de material compuesto de Mn, Zn, y P como en el Ejemplo 1.

Se midieron I<sub>η</sub>/I<sub>Si</sub>, I<sub>ζ</sub>/I<sub>Si</sub>, y I<sub>Γ</sub>/I<sub>Si</sub> como en el Ejemplo 1.

También se midieron el contenido del compuesto de P acuoso, la distribución de la cantidad de P unida, y la distribución de P/Mn como en el Ejemplo 1.

Se evaluaron la capacidad embutición profunda y la adherencia en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1.

30 Los resultados se muestran en la Tabla 7. En los números 81, 87, 93, y 99, las relaciones del área en la que la cantidad de P unida fue igual o superior a 20 mg/m<sup>2</sup> fueron menores que el intervalo de la realización, por lo que la mejora de la conformabilidad fue insuficiente.

35 En los números 86, 92, y 98, la relación del área en la que la cantidad de P unida fue igual o superior a 20 mg/m<sup>2</sup> fue mayor que el intervalo de la realización, de modo que se observó una reducción de la adherencia. Los productos de acuerdo con la realización que no sean los números podrían mejorar la conformabilidad sin disminuir la adherencia.

Tabla 6

Símbolo	Composición química (% en masa)						
	C	Si	Mn	P	S	Al	N
J	0,07	0,43	2,18	0,011	0,002	0,035	0,0028
K	0,07	0,71	2,08	0,004	0,002	0,031	0,0030
L	0,07	1,14	1,95	0,007	0,003	0,037	0,0027
M	0,08	1,65	1,80	0,008	0,003	0,027	0,0035
N	0,18	0,94	2,77	0,018	0,004	0,037	0,0039
O	0,08	1,83	2,35	0,004	0,005	0,063	0,0030

Tabla 7

Nº	Tipo de chapa	%Fe en capa recubierta	%Al en capa recubierta	Intensidad de difracción de rayos X en capa galvanneal-recubierta			Óxido de material compuesto de Mn, Zn, y P					Relación de área (%) igual o superior a 20 $\mu\text{m}^2$	Relación de área (%) $\geq 3$ $\mu\text{m}^2$	Conformabilidad	Adhesivo a base de epoxi	Adhesivo a base de PVC	Observaciones
				In/I/Si	I $\beta$ /I/Si	IF/I/Si	Contenido de P (mg/m <sup>2</sup> )	Contenido de Mn (mg/m <sup>2</sup> )	P/Mn	Tipo de compuesto	Contenido de compuesto						
81	Chapa de acero J	10,7	0,25	0	0,0015	0,0005	20	17	1,18	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	12	13	0	C	A	B	Ejemplo Comparativo
82	"	10,7	0,25	0	0,0015	0,0005	21	17	1,24	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	16	21	2	A	A	B	Ejemplo de la invención
83	"	10,7	0,25	0	0,0015	0,0005	26	19	1,37	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	24	39	5	A	A	B	"
84	"	10,7	0,25	0	0,0015	0,0005	29	20	1,45	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	26	63	11	A	A	B	"
85	"	10,7	0,25	0	0,0015	0,0005	35	25	1,40	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	32	79	12	A	A	C	"
86	"	10,7	0,25	0	0,0015	0,0005	44	28	1,57	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	33	92	23	A	C	D	Ejemplo Comparativo
87	Chapa de acero K	9,5	0,25	0	0,0038	0,0004	19	16	1,19	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	16	9	0	C	A	B	"
88	"	9,5	0,25	0	0,0038	0,0004	20	18	1,11	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	7	23	0	B	A	B	Ejemplo de la invención
89	"	9,5	0,25	0	0,0038	0,0004	27	22	1,23	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	16	44	2	A	A	B	"
90	Chapa de acero L	11,6	0,24	0	0,0008	0,0016	31	21	1,48	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	29	62	12	A	A	B	"
91	"	11,6	0,24	0	0,0008	0,0016	34	26	1,31	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	20	78	9	A	A	C	"

N°	Tipo de chapa	%Fe en capa galvanizada	%Al en capa galvanizada	Intensidad de difracción de rayos X en capa galvanizada-recocida			Oxido de material compuesto de Mn, Zn, y P					Relación de área (%) igual o superior a 20 mm <sup>2</sup>	Relación de área (%) de P/Mn <sup>23</sup>	Conformabilidad	Adhensivo a base de epoxi	Adhensivo a base de PVC	Observaciones
				In/ISI	I $\beta$ /ISI	I $\gamma$ /ISI	Contenido de P (mg/m <sup>2</sup> )	Contenido de Mn (mg/m <sup>2</sup> )	P/Mn	Tipo de Comp	Compu <sup>3</sup>						
92	"	11,6	0,24	0	0,0008	0,0016	41	28	1,46	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	28	87	17	A	C	D	Ejemplo Comparativo
93	Chapa de acero M	10,4	0,24	0	0,0019	0,0005	17	14	1,21	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	14	6	0	C	A	B	"
94	"	10,4	0,24	0	0,0019	0,0005	19	15	1,27	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	18	22	1	A	A	B	Ejemplo de la invención
95	"	10,4	0,24	0	0,0019	0,0005	25	18	1,39	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	25	38	5	A	A	B	"
96	Chapa de acero N	11,1	0,24	0	0,0013	0,001	28	19	1,47	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	29	60	11	A	A	B	"
97	"	11,1	0,24	0	0,0013	0,001	36	30	1,20	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	14	77	5	A	A	C	"
98	"	11,1	0,24	0	0,0013	0,001	45	33	1,36	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	24	95	14	A	C	D	Ejemplo Comparativo
99	Chapa de acero O	9,9	0,24	0	0,0025	0,0004	19	15	1,27	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	18	11	0	C	A	B	Ejemplo Comparativo
100	"	9,9	0,24	0	0,0025	0,0004	21	15	1,40	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	25	24	2	A	A	B	Ejemplo de la invención
101	"	9,9	0,24	0	0,0025	0,0004	29	20	1,45		29	52	8	A	A	B	"

**Aplicabilidad industrial**

De acuerdo con los aspectos de la presente invención, es posible proporcionar una chapa de acero galvano-recocido que sea excelente tanto en la conformabilidad como en la resistencia a la exfoliación después de la adherencia.

**Lista de signos de referencia**

- 5     1   chapa de acero
- 2   capa galvano-recocida
- 3   parte plana
- 4   parte rugosa
- 5   capa de óxido de material compuesto
- 10    10  chapa de acero galvano-recocido
- 20  dispositivo de revestimiento con rodillo
- 21  pieza de retención de solución
- 23  pieza de contacto con el acero
- 24  parte rebajada
- 15    30  dispositivo de revestimiento con rodillo
- 31  pieza de retención de solución
- 33  pieza de contacto con el acero
- 34  parte rebajada

**REIVINDICACIONES**

1. Una chapa de acero galvano-recocido, que comprende:

una chapa de acero

5 una capa galvano-recocida que se forma sobre al menos una superficie de la chapa de acero e incluye una cantidad igual o superior al 0,05 % en masa e igual o inferior al 0,5 % en masa de Al, una cantidad igual o superior al 6 % en masa e igual o inferior al 12 % en masa de Fe y, opcionalmente, una cantidad igual o inferior al 2 % en masa de al menos uno de Pb, Sb, Si, Sn, Mg, Mn, Ni, Cr, Co, Ca, Cu, Li, Ti, Be, Bi, y elementos de tierras raras, y estando compuesto el resto por Zn e impurezas inevitables;

10 en donde la chapa de acero sobre la cual se forma la capa galvano-recocida se somete a una laminación de pasadas superficiales a una relación de alargamiento igual o superior al 0,3 %; y

una capa mixta que se forma sobre una superficie de la capa galvano-recocida utilizando un dispositivo de revestimiento con rodillo que tiene salientes y rebajes e incluye un óxido de material compuesto de Mn, Zn, y P y un compuesto de P acuoso que contiene al menos un tipo de  $PO_4^{3-}$ ,  $PO_3^{2-}$  y  $PO_2^-$ ,

15 en donde el óxido de material compuesto incluye una cantidad igual o superior a 0,1 mg/m<sup>2</sup> e igual o inferior a 100 mg/m<sup>2</sup> de Mn, una cantidad igual o superior a 1 mg/m<sup>2</sup> e igual o inferior a 100 mg/m<sup>2</sup> de P, y Zn, y tiene una relación P/Mn igual o superior a 0,3 e igual o inferior a 50.

en donde el óxido de material compuesto de Mn, Zn, y P contiene principalmente un compuesto amorfo,

20 en donde la capa mixta incluye una primera parte aplicada como se conformó utilizando los salientes del dispositivo de revestimiento con rodillo y una segunda parte aplicada como se conformó utilizando los rebajes del dispositivo de revestimiento con rodillos, siendo una cantidad unida de P en la segunda parte aplicada superior a una cantidad unida de P en la primera parte aplicada, siendo la cantidad unida de P en la segunda parte aplicada igual o superior a 20 mg/m<sup>2</sup>, y

25 en donde una superficie específica total de la segunda parte aplicada, medida de acuerdo con el método mencionado en la descripción de la solicitud presentada a trámite, es igual o superior al 20 % e igual o inferior al 80 % de una superficie específica de la capa mixta.

2. La chapa de acero galvano-recocido de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el tamaño total de un área de la capa mixta en la que la relación P/Mn es igual o superior a 3, medido de acuerdo con el método mencionado en la descripción de la aplicación presentada a trámite, es igual o superior al 1 % e igual o inferior al 50 % de la superficie específica de la capa mixta.

30 3. La chapa de acero galvano-recocido de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la capa mixta incluye al menos un tipo de grupo de ácido fosfórico, grupo de ácido fosforoso, y grupo de ácido hipofosforoso.

4. La chapa de acero galvano-recocido de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la relación del compuesto de P acuoso en la capa mixta, medida de acuerdo con el método mencionado en la descripción de la solicitud presentada a trámite, es igual o superior al 1 % en masa e igual o inferior al 50 % en masa.

35 5. La chapa de acero galvano-recocido de acuerdo con la reivindicación 1, en donde, cuando:

una intensidad de difracción de rayos X de  $d = 3,13$  de una chapa patrón de Si se define que es  $I_{Si}$ ;

una intensidad de difracción de rayos X de  $d = 1,237$  de la capa galvano-recocida se define que es  $I_{\eta}$ ;

una intensidad de difracción de rayos X de  $d = 1,26$  de la capa galvano-recocida se define que es  $I_{\zeta}$ ; y

una intensidad de difracción de rayos X de  $d = 1,222$  de la capa galvano-recocida se define que es  $I_{\Gamma}$ ,

40 y se cumplen

$$I_{\eta}/I_{Si} \leq 0,0006,$$

$$I_{\zeta}/I_{Si} \geq 0,0005, \text{ y}$$

$$I_{\Gamma}/I_{Si} \leq 0,004.$$

45 6. La chapa de acero galvano-recocido de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la chapa de acero contiene en masa:

una cantidad igual o superior al intervalo del 0,0001 al 0,004 % de C;

una cantidad igual o superior al 0,001 e igual o inferior al 0,15 % de Si;

una cantidad igual o superior al 0,01 e igual o inferior al 1 % de Mn;

una cantidad igual o superior al 0,001 e igual o inferior al 0,1 % de P;

una cantidad igual o inferior al 0,015 % de S;

5 una cantidad igual o superior al 0,001 e igual o inferior al 0,1 % de Al;

una cantidad igual o superior al 0,002 e igual o inferior al 0,10 % de Ti;

una cantidad igual o superior al 0,0005 e igual o inferior al 0,0045 % de N;

opcionalmente, una cantidad igual o superior al 0,002 % e igual o inferior al 0,10 % de Nb;

opcionalmente, una cantidad igual o superior al 0,0001 % e igual o inferior al 0,003 % de B;

10 y

el resto está compuesto por Fe e impurezas inevitables.

7. La chapa de acero galvano-recocido de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la chapa de acero contiene en masa:

una cantidad superior al 0,004 % e igual o inferior al 0,3 % de C;

15 una cantidad igual o superior al 0,001 % e igual o inferior al 2 % de Si;

una cantidad igual o superior al 0,01 % e igual o inferior al 4,0 % de Mn;

una cantidad igual o superior al 0,001 % e igual o inferior al 0,15 % de P;

una cantidad igual o inferior al 0,015 % de S;

una cantidad igual o inferior al 2 % de Al;

20 una cantidad igual o superior a 0,0005% e igual o inferior a 0,004% de N;

y

el resto está compuesto por Fe e impurezas inevitables.

8. La chapa de acero galvano-recocido de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el espesor de la capa mixta es igual o superior a 0,1 nm e inferior a 10 nm.

25 9. La chapa de acero galvano-recocido de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la distribución de la concentración de la aplicación formada en la capa mixta por la primera parte aplicada y la segunda parte aplicada tiene una forma de banda, en donde la forma de banda es, o bien perpendicular, o bien paralela a una dirección de transporte de la chapa de acero.

30 10. Un método de producción de una chapa de acero galvano-recocido de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende:

realizar una galvanización por inmersión en caliente sobre una chapa de acero;

35 realizar una aleación y conformar una capa galvano-recocida que incluya una cantidad igual o superior al 0,05 % e igual o inferior al 0,5 % de Al y una cantidad igual o superior al 6 % e igual o inferior al 12 % de Fe y, opcionalmente, una cantidad igual o inferior al 2 % en masa de al menos uno de los elementos de Pb, Sb, Si, Sn, Mg, Mn, Ni, Cr, Co, Ca, Cu, Li, Ti, Be, Bi, y tierras raras, y el resto está compuesto por Zn e impurezas inevitables;

realizar una laminación de pasadas superficiales a una relación de alargamiento igual o superior al 0,3 %; y

40 aplicar un líquido de tratamiento sobre una superficie de la capa galvano-recocida utilizando un dispositivo de revestimiento con rodillo que tiene salientes y rebajes en una superficie, en donde dicho líquido de tratamiento incluye permanganato de potasio y al menos un tipo de ácido fosfórico, ácido fosforoso, y ácido hipofosforoso, y permitir al tratamiento líquido que reaccione con la superficie inmediatamente después de la aplicación para conformar una capa mixta que incluye un óxido de material compuesto de Mn, Zn, y P y un compuesto de P acuoso que contiene al menos un tipo de  $PO_4^{3-}$ ,  $PO_3^{2-}$  y  $PO_2^-$ , en donde

en la conformación de la capa mixta:



se conforma una primera parte aplicada en la capa mixta utilizando los salientes del dispositivo de revestimiento con rodillo;

5 se conforma una segunda parte aplicada en la capa mixta utilizando los rebajes del dispositivo de revestimiento con rodillo; teniendo la segunda parte aplicada una cantidad unida de P superior a una cantidad unida de P en la primera parte aplicada e igual o superior a  $20 \text{ mg/m}^2$ , una superficie específica de la segunda parte aplicada, medida de acuerdo con el método mencionado en la descripción de la solicitud presentada a trámite, que es igual o superior al 20 % e igual o inferior al 80 % de una superficie específica de la capa mixta, y

en donde la capa de óxido de material compuesto

10 incluye una cantidad igual o superior a  $0,1 \text{ mg/m}^2$  e igual o inferior a  $100 \text{ mg/m}^2$  de Mn, una cantidad igual o superior a  $1 \text{ mg/m}^2$  e igual o inferior a  $100 \text{ mg/m}^2$  de P, y Zn, y

tiene una relación P/Mn igual o superior a 0,3 e igual o inferior a 50 y en donde el óxido de material compuesto de Mn, Zn, y P contiene principalmente un compuesto amorfo.

15 11. El método de producción de una chapa de acero galvano-recocido de acuerdo con la reivindicación 10, en donde se ajusta el tamaño total de la segunda parte aplicada ajustando una forma de los salientes y rebajes del dispositivo de revestimiento con rodillo y un rodillo prensador del dispositivo de revestimiento con rodillo.

FIG. 1A

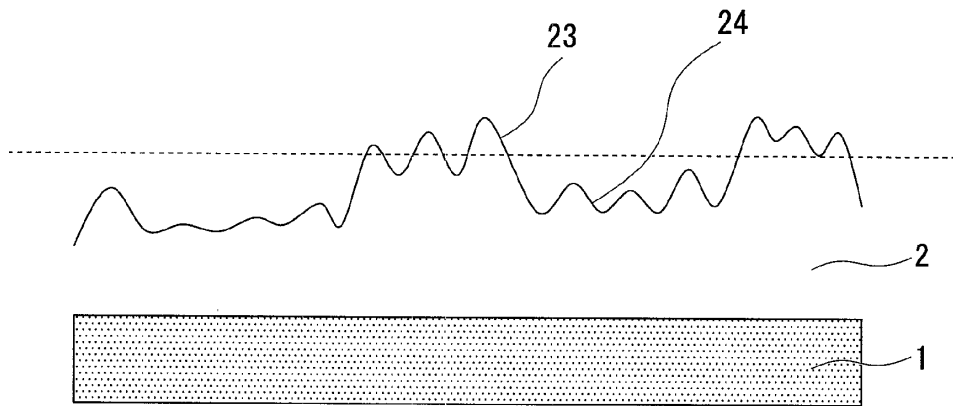


FIG. 1B

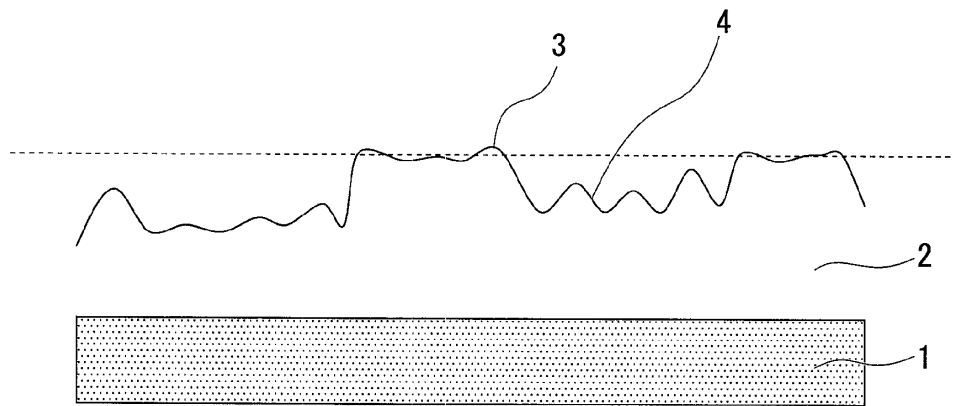


FIG. 1C

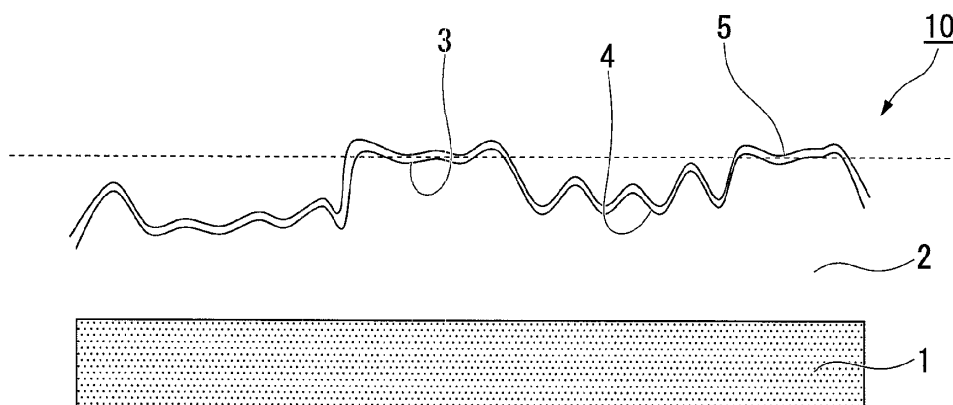


FIG. 2A

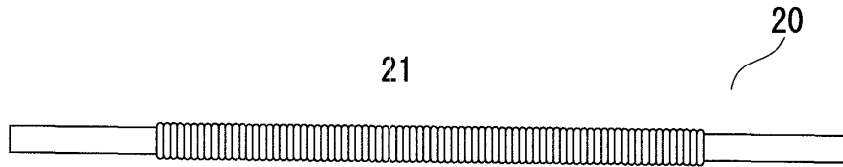


FIG. 2B

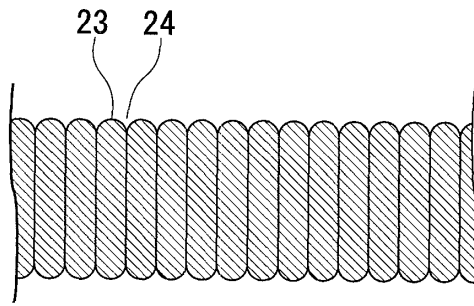


FIG. 3A

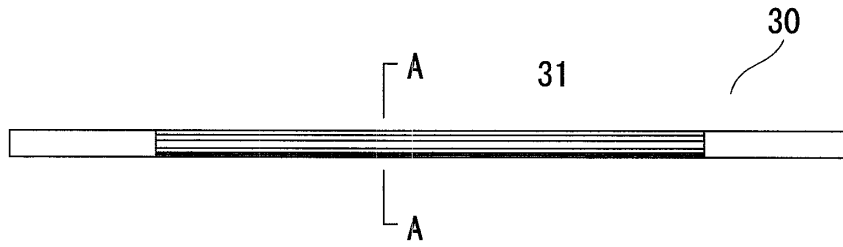


FIG. 3B

