

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 748 660**

51 Int. Cl.:

C23C 2/12 (2006.01)

B32B 15/01 (2006.01)

C21D 1/673 (2006.01)

C22C 21/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.09.2016 PCT/IB2016/001398**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.04.2017 WO17060763**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.09.2016 E 16787554 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2019 EP 3359704**

54 Título: **Lámina de acero recubierta con un recubrimiento metálico a base de aluminio y que comprende titanio**

30 Prioridad:
05.10.2015 WO PCT/IB2015/001773

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.03.2020

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

72 Inventor/es:
**ALLELY, CHRISTIAN;
MACHADO AMORIM, TIAGO;
CORLU, BERIL y
DE STRYCKER, JOOST**

74 Agente/Representante:
SALVÀ FERRER, Joan

ES 2 748 660 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

Lámina de acero recubierta con un recubrimiento metálico a base de aluminio y que comprende titanio

- 5 **[0001]** La presente invención se refiere a una lámina de acero recubierta con un recubrimiento metálico que tiene protección de sacrificio. La invención es particularmente adecuada para la fabricación de vehículos automotores.
- 10 **[0002]** Los recubrimientos a base de cinc se utilizan generalmente porque permiten una protección contra la corrosión gracias a la protección de barrera y la protección catódica. El efecto barrera se obtiene mediante la aplicación de un recubrimiento metálico sobre una superficie de acero. Por lo tanto, los recubrimientos metálicos evitan el contacto entre el acero y la atmósfera corrosiva. El efecto barrera es independiente de la naturaleza del recubrimiento y del sustrato. Por el contrario, la protección catódica de sacrificio se basa en el hecho de que el cinc es un metal menos noble que el acero. Por lo tanto, si se produce corrosión, el cinc se consume preferentemente al acero. La protección catódica es esencial en áreas donde el acero está directamente expuesto a una atmósfera corrosiva, como los bordes cortados donde el cinc circundante se consumirá antes que el acero.
- 20 **[0003]** Sin embargo, debido al bajo punto de fusión del cinc, durante la soldadura, existe el riesgo de que el cinc se evapore. Para resolver este problema, es posible reducir el espesor del recubrimiento, pero también se reduce el tiempo de protección contra la corrosión. Adicionalmente, cuando el procedimiento de endurecimiento por presión se realiza en dichas láminas de acero recubiertas con cinc, por ejemplo, mediante estampación en caliente, se observan microgrietas en el acero que se extienden desde el recubrimiento. Finalmente, la etapa de pintar algunas piezas endurecidas recubiertas con cinc requiere operaciones de lijado antes de la fosfatación debido a la presencia de una capa débil de óxidos en la superficie de la pieza.
- 25 **[0004]** Otros recubrimientos metálicos que se utilizan generalmente para la producción de vehículos automotores son los recubrimientos a base de aluminio y silicio. No hay microgrietas en el acero cuando se realiza el procedimiento de endurecimiento a presión debido a la presencia de una capa intermetálica Al-Si-Fe. Además, tienen una buena aptitud para pintar. Permiten una protección por efecto barrera y pueden soldarse. Sin embargo, no permiten una protección catódica o tienen una protección catódica muy baja.
- 30 **[0005]** La solicitud de patente EP1225246 describe un material recubierto con aleación de Zn-Al-Mg-Si, donde el recubrimiento comprende, en términos de % en peso, Al: al menos el 45 % y no más del 70 %, Mg: al menos el 3 % y menos del 10 %, Si: al menos el 3 % y menos del 10 %, con el resto de Zn y las impurezas inevitables, donde la relación Al/Zn es de 0,89-2,75 y la capa de recubrimiento contiene una fase voluminosa de Mg₂Si. También describe un material de acero recubierto con aleación Zn-Al-Mg-Si, donde el recubrimiento comprende, en términos de % en peso, Al: al menos el 45 % y no más del 70 %, Mg: al menos el 1 % y menos del 5 %, Si: al menos el 0,5 % y menos del 3 %, y el resto de Zn e impurezas inevitables, donde la relación de Al/Zn es de 0,89-2,75 y la capa de recubrimiento contiene una fase escamosa de Mg₂Si. Estos recubrimientos específicos muestran resistencia a la corrosión sin pintar y la resistencia a la deformación de los bordes en las secciones de borde cortados después de pintar.
- 40 **[0006]** Un material de acero chapado en aleación de Zn-Al-Mg-Si puede comprender además uno o más de entre: 0,01-1,0 %, Sn: 0,1-10,0 %, Ca: 0,01-0,5 %, Be: 0,01-0,2 %, Ti: 0,01-0,2 %, Cu: 0,1-1,0 %, Ni: 0,01-0,2 %, Co: 0,01-0,3 %, Cr: 0,01-0,2 %, Mn: 0,01-0,5 % Fe: 0,01-3,0 % y Sr: 0,01-0,5 %. El propósito de añadir uno o más de estos elementos es mejorar aún más la resistencia a la corrosión del recubrimiento. De hecho, se cree que la adición de estos elementos promueve aún más la pasivación de la película producida en la superficie de recubrimiento.
- 45 **[0007]** Sin embargo, la fabricación de fases específicas de Mg₂Si, escamosas o voluminosas es compleja. De hecho, ha de respetar el tamaño y la relación del tamaño medio de diámetro corto con respecto al diámetro largo de las fases Mg₂Si, como se observa con una sección transversal pulida a 5°. Además, la fabricación de las fases de Mg₂Si depende de la cantidad de Mg y Si.
- 50 **[0008]** Desde un punto de vista industrial, las fases de Mg₂Si pueden ser difíciles de obtener debido a estos criterios específicos. Por lo tanto, existe el riesgo de que no se obtenga la fase deseada de Mg₂Si.
- 55 **[0009]** El documento CN 101 880 800 A divulga una lámina de acero adecuada para aplicaciones de automovilísticas que está recubierta con un recubrimiento metálico que comprende (% en masa) 68 - 99,6 de Al, 0,3 - 1 de Si, 0,02 - 0,2 de Ti, 0,05 - 1 de La o Ce, siendo el resto Zn e impurezas inevitables.
- 60 **[0010]** El objetivo de la invención es proporcionar una lámina de acero recubierta fácil de conformar que tenga una protección reforzada contra la corrosión, es decir, una protección catódica de sacrificio además de protección de barrera, antes y después de la conformación.
- 65 **[0011]** En términos de corrosión protectora de sacrificio, el potencial electroquímico debe ser al menos 50 mV más negativo que el potencial del acero, es decir, un potencial máximo de -0,78 V con respecto a un electrodo saturado de calomel (SCE). Es preferible no disminuir el potencial a un valor de -1,4 V/SCE, incluso -1,25 V/SCE, que implicaría

un consumo rápido y finalmente reduciría el período de protección del acero.

[0012] Esto se logra proporcionando una lámina de acero recubierta con un recubrimiento metálico según la reivindicación 1. La lámina de acero recubierta también puede comprender cualquier característica de las 5 reivindicaciones 2 a 15, tomadas solas o en combinación.

[0013] La invención también incluye piezas recubiertas con un recubrimiento metálico que tiene una protección catódica de sacrificio según la reivindicación 16.

10 **[0014]** La invención también incluye el uso de una pieza recubierta para la fabricación de un vehículo automotor según la reivindicación 17.

[0015] Para ilustrar la invención, se describirán diversas realizaciones y ensayos de ejemplos no limitantes, en particular con referencia a la siguiente figura:

15 La figura 1 ilustra un ciclo de corrosión correspondiente a 168 horas de la norma VDA 233-102.

[0016] Otras características y ventajas de la invención se harán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada de la invención.

20 **[0017]** Cualquier acero puede usarse ventajosamente en el marco de la invención. Sin embargo, en el caso de que se necesite acero con alta resistencia mecánica, en particular para piezas de la estructura del vehículo automotor, se puede usar acero con una resistencia a la tracción superior a 500 MPa, ventajosamente entre 500 y 2000 MPa antes o después del tratamiento con calor. La composición en peso de la lámina de acero es preferentemente la 25 siguiente: 0,03 % ≤ C ≤ 0,50 %; 0,3 % ≤ Mn ≤ 3,0 %; 0,05 % ≤ Si ≤ 0,8 %; 0,015 % ≤ Ti ≤ 0,2 %; 0,005% ≤ Al ≤ 0,1%; 0 % ≤ Cr ≤ 2,50 %; 0 % ≤ S ≤ 0,05 %; 0 % ≤ P ≤ 0,1 %; 0 % ≤ B ≤ 0,010 %; 0 % ≤ Ni < 2,5 %; 0 % ≤ Mo ≤ 0,7 %; 0 % ≤ Nb ≤ 0,15 %; 0 % ≤ N ≤ 0,015 %; 0 % ≤ Cu ≤ 0,15 %; 0 % ≤ Ca ≤ 0,01 %; 0 % ≤ W ≤ 0,35 %, siendo el resto hierro e impurezas inevitables de la fabricación de acero.

30 **[0018]** Por ejemplo, la lámina de acero es 22MnB5 con la siguiente composición: 0,20 % ≤ C ≤ 0,25 %; 0,15 % ≤ Si ≤ 0,35 %; 1,10 % ≤ Mn ≤ 1,40 %; 0 % ≤ Cr ≤ 0,30 %; 0 % ≤ Mo ≤ 0,35 %; 0% ≤ P ≤ 0,025 %; 0 % ≤ S ≤ 0,005 %; 0,020 % ≤ Ti ≤ 0,060 %; 0,020 % ≤ Al ≤ 0,060 %; 0,002 % ≤ B ≤ 0,004 %, siendo el resto hierro e impurezas inevitables de la fabricación de acero.

35 **[0019]** La lámina de acero puede ser Usibor®2000 con la siguiente composición: 0,24% ≤ C ≤ 0,38%; 0,40% ≤ Mn ≤ 3%; 0,10% ≤ Si ≤ 0,70%; 0,015% ≤ Al ≤ 0,070%; 0 % ≤ Cr ≤ 2%; 0,25 % ≤ Ni ≤ 2 %; 0,020 % ≤ Ti ≤ 0,10%; 0 % ≤ Nb ≤ 0,060 %; 0,0005 % ≤ B ≤ 0,0040 %; 0,003 % ≤ N ≤ 0,010 %; 0,0001% ≤ S ≤ 0,005 %; 0,0001 % ≤ P ≤ 0,025 %; entendiéndose que el contenido de titanio y nitrógeno satisface Ti/N >3,42; y que el contenido de carbono, manganeso, cromo y silicio satisface:

40

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

comprendiendo la composición opcionalmente uno o más de los siguientes: 0,05 % ≤ Mo ≤ 0,65%; 0,001 % ≤ W ≤ 0,30 %; 0,0005% ≤ Ca ≤ 0,005%, siendo el resto hierro e impurezas inevitables de la fabricación de acero.

45

[0020] Por ejemplo, la lámina de acero es Ductibor®500 con la siguiente composición: 0,040% ≤ C ≤ 0,100%; 0,80% ≤ Mn ≤ 2,00%; 0% ≤ Si ≤ 0,30%; 0 % ≤ S ≤ 0,005 %; 0% ≤ P ≤ 0,030%; 0,010% ≤ Al ≤ 0,070%; 0,015% ≤ Nb ≤ 0,100%; 0,030% ≤ Ti ≤ 0,080%; 0% ≤ N ≤ 0,009%; 0% ≤ Cu ≤ 0,100%; 0% ≤ Ni ≤ 0,100%; 0 % ≤ Cr ≤ 0,100%; 0 % ≤ Mo ≤ 0,100%; 0 % ≤ Ca ≤ 0,006 %, siendo el resto hierro e impurezas inevitables de la fabricación de acero.

50

[0021] La lámina de acero se puede obtener mediante laminación en caliente y, opcionalmente, laminación en frío dependiendo del espesor deseado, que puede ser, por ejemplo, entre 0,7 y 3,0 mm.

[0022] La invención se refiere a una lámina de acero recubierta con un recubrimiento metálico que comprende 55 del 1,0 al 22,0 % en peso de cinc, del 0,1 al 1,0 % en peso de titanio, del 1,6 al 15,0 % en peso de silicio, por debajo del 0,5 % en peso de magnesio, por debajo del 0,05 % en peso de La o Ce o ambos, por debajo del 0,2 % en peso de Sn y elementos opcionalmente adicionales seleccionados de Sb, Pb, Ca, Mn, Cr, Ni, Zr, In, Hf o Bi, siendo el contenido en peso de cada elemento adicional inferior al 0,3 % en peso, siendo el resto aluminio y opcionalmente impurezas inevitables y elementos residuales, y donde la microestructura del recubrimiento no comprende fases binarias de Al- 60 Zn. Los recubrimientos metálicos según la invención tienen una alta protección de sacrificio. De hecho, sin desear quedar ligando a ninguna teoría, parece que el titanio, en combinación con cinc, aluminio y silicio, actúa como elemento despasivante de aluminio. De hecho, el titanio debilita la capa de alúmina presente naturalmente en la superficie del recubrimiento y, por lo tanto, facilita el contacto entre el recubrimiento metálico y el entorno, preferentemente una

película de agua. Como resultado, el potencial electroquímico del recubrimiento se vuelve más negativo y aumenta la capacidad del recubrimiento para brindar protección de sacrificio de acero.

5 **[0023]** El recubrimiento comprende del 0,1 al 1,0 %, ventajosamente del 0,15 al 1,0 %, más preferentemente del 0,15 al 0,5 %, preferentemente del 0,15 al 0,30 %, más preferentemente del 0,20 al 0,30 % o del 0,21 al 0,30 % en peso de titanio. De hecho, cuando la cantidad de titanio es superior al 1,0 %, no se observa el alto nivel de resistencia a la corrosión deseado. Además, sin desear quedar sujeto a ninguna teoría, parece que cuando esta cantidad de titanio se encuentra dentro de estos rangos, la aparición de óxido rojo se minimiza y, por lo tanto, la protección contra la corrosión es alta.

10 **[0024]** El recubrimiento comprende del 1 al 22 %, preferentemente del 5,0 al 20 %, más preferentemente del 10,0 al 20,0 % y ventajosamente del 10,0 al 15,0 % en peso de cinc. Sin querer quedar ligado a ninguna teoría, parece que el cinc, en combinación con el titanio, permite una disminución del recubrimiento potencial/acero, en un medio que contiene o que no contiene iones de cloruro. Por lo tanto, los recubrimientos según la presente invención
15 permiten una protección catódica de sacrificio.

[0025] Ventajosamente, los recubrimientos según la presente invención comprenden del 2,05 al 11,0 %, preferentemente del 5,0 al 11,0 % y más preferentemente del 7,0 al 11,0 % en peso de silicio. El silicio permite, entre otros, una alta resistencia de la lámina de acero recubierta a altas temperaturas. Por lo tanto, las láminas de acero
20 recubiertas se pueden usar hasta a 650 °C sin riesgo de incrustaciones en el recubrimiento. Además, el silicio evita la formación de una capa gruesa de hierro-cinc intermetálico cuando se realiza la galvanización por inmersión en caliente, dicha capa puede reducir la adhesión y la formabilidad del recubrimiento.

[0026] Preferentemente, el recubrimiento comprende por debajo del 0,2 % en peso de magnesio. Más
25 preferentemente, el recubrimiento no comprende Mg.

[0027] Preferentemente, el recubrimiento no comprende La, Ce o ambos.

30 **[0028]** Preferentemente, el recubrimiento no comprende Sn.

[0029] Usualmente, en recubrimientos que comprenden silicio, aluminio y cinc, la microestructura comprende una solución sólida de Zn en fase de Al, fases binarias de Al-Zn y fases ricas en Si. En la presente invención, la microestructura del recubrimiento comprende una solución sólida de Zn en fase de Al, fases ricas en Si y no comprende fases binarias de Al-Zn. De hecho, se cree que el titanio modifica la microestructura del recubrimiento. La
35 microestructura del recubrimiento se refina, se vuelve más homogénea. Adicionalmente, en cinc está más estabilizado en la fase de aluminio. Finalmente, sin querer quedar ligado a ninguna teoría, hay menos fases en el recubrimiento y, por lo tanto, menos acoplamiento galvánico, por lo que la parte recubierta tiene una mejor resistencia a la corrosión.

[0030] Finalmente, el resto del recubrimiento es aluminio. El aluminio permite una protección contra la corrosión
40 por efecto barrera. También aumenta la temperatura de fusión y la temperatura de evaporación del recubrimiento, por lo que se implementa más fácilmente, en particular mediante estampación en caliente en un amplio rango de temperatura y tiempo.

[0031] El recubrimiento puede depositarse por cualquier procedimiento conocido por el experto en la materia,
45 por ejemplo, el procedimiento de galvanización por inmersión en caliente, el procedimiento de electrogalvanización, la deposición física de vapor, tal como la deposición de vapor de chorro o el magnetrón de pulverización. Preferentemente, el recubrimiento se deposita mediante un procedimiento de galvanización en caliente.

[0032] El baño comprende cinc, silicio y aluminio. Puede comprender elementos adicionales elegidos de Sb,
50 Pb, Ca, Mn, Cr, Ni, Zr, In, Hf o Bi, siendo el contenido en peso de cada elemento adicional inferior al 0,3 %, preferentemente inferior al 0,1 %, ventajosamente inferior al 0,05 % en peso. Estos elementos adicionales pueden mejorar, entre otros, la ductibilidad y la adherencia del recubrimiento en la lámina de acero. El experto en la técnica conoce el efecto de dichos compuestos sobre el recubrimiento metálico y sabrá cómo usarlos dependiendo de las propiedades deseadas.

55 **[0033]** El baño también puede contener impurezas inevitables y elementos residuales de los lingotes de alimentación o del paso de la lámina de acero en el baño fundido. El elemento residual puede ser hierro con un contenido de hasta el 5,0 %, preferentemente hasta el 3 % en peso.

60 **[0034]** El espesor del recubrimiento está generalmente entre 5 y 50 μm , preferentemente entre 10 y 35 μm , ventajosamente entre 12 y 18 μm o entre 26 y 31 μm . La temperatura del baño está generalmente entre 580 y 660 °C.

[0035] Después de la deposición del recubrimiento, la lámina de acero generalmente se limpia con boquillas que expulsan el gas en ambos lados de la lámina de acero recubierta. La lámina de acero recubierta se enfría.
65 Preferentemente, la tasa de enfriamiento es superior o igual a $15^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ entre el comienzo de la solidificación y el final

de la solidificación. Ventajosamente, la tasa de enfriamiento entre el comienzo y el final de la solidificación es superior o igual a $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$.

5 **[0036]** Luego, se puede realizar una laminación y permite endurecer por deformación la lámina de acero recubierta y darle una rugosidad que facilita la conformación posterior. Se puede aplicar un desengrasado y un tratamiento de superficie para mejorar, por ejemplo, la unión adhesiva o la resistencia a la corrosión.

10 **[0037]** Después, la lámina de acero recubierta según la invención puede conformarse mediante cualquier procedimiento conocido por el experto en la técnica, por ejemplo, estampación en frío y/o conformación en caliente.

[0038] En una realización preferida, la pieza se obtiene por conformación en frío, preferentemente por estampación en frío. En este caso, la lámina de acero recubierta se corta para obtener un blanco y luego se estampa en frío para obtener una pieza.

15 **[0039]** En otra realización preferida, la pieza recubierta se obtiene mediante un procedimiento de endurecimiento a presión que incluye la conformación en caliente. En este caso, este procedimiento comprende las siguientes etapas:

20 A) la provisión de una lámina de acero prerrecubierta recubierta con un recubrimiento metálico que comprende del 1,0 al 22,0 % en peso de cinc, del 0,1 al 1,0 % en peso de titanio, del 1,6 al 15,0 % en peso de silicio, por debajo del 0,5 % en peso de magnesio, por debajo del 0,05 % en peso de La o Ce o ambos, por debajo del 0,2 % en peso de Sn y elementos opcionalmente adicionales seleccionados de Sb, Pb, Ca, Mn, Cr, Ni, Zr, In, Hf o Bi, siendo el contenido en peso de cada elemento adicional inferior al 0,3 % en peso, siendo el resto aluminio y opcionalmente impurezas inevitables y elementos residuales, y donde la microestructura del recubrimiento no comprende fases binarias de Al-
25 Zn,

B) el corte de la lámina de acero recubierta para obtener un blanco,

C) el tratamiento térmico del blanco a una temperatura entre 840 y 950 °C para obtener una microestructura completamente austenítica en el acero,

D) la transferencia del blanco a una herramienta de prensa,

30 E) la conformación en caliente del blanco para obtener una pieza,

F) el enfriamiento de la pieza obtenida en la etapa E) para obtener una microestructura en acero martensítico o martensito-bainítico o hecha de al menos el 75 % de ferrita equiaxada, del 5 al 20 % de martensita y bainita en una cantidad menor o igual al 10 %.

35 **[0040]** De hecho, después de la provisión de la lámina de acero recubierta previamente con el recubrimiento metálico según la presente invención, la lámina de acero se corta para obtener un blanco. Se aplica un tratamiento térmico al blanco en un horno bajo atmósfera no protectora a una temperatura de austenización T_m usualmente entre 840 y 950 °C, preferentemente de 880 a 930 °C. Ventajosamente, dicho blanco se mantiene durante un tiempo t_m entre 1 y 12 minutos, preferentemente entre 3 y 9 minutos. Durante el tratamiento térmico antes de la conformación
40 en caliente, el recubrimiento forma una capa de aleación que tiene una alta resistencia a la corrosión, abrasión, desgaste y fatiga.

[0041] Después del tratamiento térmico, el blanco se transfiere a una herramienta de conformación en caliente y se conforma en caliente a una temperatura entre 600 y 830 °C. La conformación en caliente comprende la
45 estampación en caliente y la conformación por rodillos. Preferentemente, el blanco es estampado en caliente. La pieza se enfría luego en la herramienta de conformación en caliente o después de la transferencia a una herramienta de enfriamiento específica.

[0042] La velocidad de enfriamiento se controla dependiendo de la composición del acero, de tal manera que
50 la microestructura final después de la conformación en caliente comprende principalmente martensita, preferentemente contiene martensita o martensita y bainita, o está hecha de al menos el 75 % de ferrita equiaxada, del 5 al 20 % de martensita y bainita en una cantidad menor o igual al 10 %.

[0043] Una pieza recubierta según la invención puede obtenerse así mediante conformación en frío o en
55 caliente, pero también mediante cualquier combinación adecuada de estampación en frío y conformación en caliente.

[0044] Para la aplicación automotriz, después de la etapa de fosfatación, la pieza se sumerge en un baño de recubrimiento electroforético. Generalmente, el espesor de la capa de fosfato está entre 1 y 2 μm y el espesor de la
60 capa de recubrimiento electroforético está entre 15 y 25 μm , preferentemente inferior o igual a 20 μm . La capa de cataforesis asegura una protección adicional contra la corrosión.

[0045] Después de la etapa de recubrimiento electroforético, se pueden depositar otras capas de pintura, por ejemplo, una capa de pintura de imprimación, una capa de capa base y una capa de capa superior.

65 **[0046]** Antes de aplicar el recubrimiento electroforético en la pieza, la pieza se desengrasa y fosfata

previamente para garantizar la adherencia de la cataforesis.

[0047] La invención se explicará ahora en ensayos realizados únicamente con fines informativos. No son limitantes.

5

Ejemplos

[0048] Para todas las muestras, las láminas de acero utilizadas son 22MnB5. La composición del acero es la siguiente: C = 0,2252 %; Mn = 1,1735 %; P = 0,0126 %, S = 0,0009 %; N = 0,0037 %; Si = 0,2534 %; Cu = 0,0187 %; Ni = 0,0197 %; Cr = 0,180 %; Sn = 0,004 %; Al = 0,0371 %; Nb = 0,008 %; Ti = 0,0382 %; B = 0,0028 %; Mo = 0,0017 %; As = 0,0023% y V = 0,0284 %.

10

[0049] Todos los recubrimientos fueron depositados por procedimiento de galvanización en caliente.

15 Ejemplo 1: Prueba de comportamiento electroquímico:

[0050] Los ensayos 1 a 5 se prepararon y se sometieron a una prueba de potencial electroquímico.

[0051] En primer lugar, después de la deposición del recubrimiento, se cortaron los Ensayos 1 a 4 para obtener un blanco. Los blancos se calentaron luego a una temperatura de 900 °C durante un tiempo de permanencia de 5 minutos. Los blancos se transfirieron a una herramienta de prensa y se estamparon en caliente para obtener las piezas. Las piezas se enfriaron para obtener un endurecimiento por transformación martensítica.

20

[0052] Después, se realizó una prueba que consistía en medir el potencial electroquímico de la lámina de superficie de acero recubierta para todos los ensayos. Las láminas de acero y los recubrimientos se separaron y se sumergieron en una solución que comprendía un 5 % en peso de cloruro de sodio a pH 7. También se sumergió un electrodo saturado de calomel (SCE) en la solución. El potencial de acoplamiento de la superficie se midió a lo largo del tiempo. Los resultados se muestran en la siguiente tabla 1:

25

Ensayos	Muestras	Recubrimiento				Espesor (µm)	Potencial de acoplamiento (V/SCE)
		Al	Si	Zn	Ti		
1*	1	80,9	9	10	0,1	25	-1,02
2*	2	80,5	9	10	0,5	25	-1,02
3*	3	70,9	9	20	0,1	25	-1,06
4*	4	70,5	9	20	0,5	25	-1,06
5	5	0,2	-	99,8	-	10	-1,00

*: ejemplos según la invención.

30

[0053] Los ensayos 1 a 4 son de sacrificio, como el recubrimiento de cinc. Los potenciales de acoplamiento son inferiores a -0,78V/SCE según sea necesario.

35 Ejemplo 2: Prueba de corrosión:

Ejemplo 2a:

[0054] Los ensayos 6 a 9 se sometieron a una prueba de corrosión para evaluar la protección de las láminas de acero recubiertas.

40

[0055] Después de la deposición del recubrimiento, todos los ensayos se rasparon. Se sometieron a 1 y después a 6 ciclos de corrosión según la norma VDA 233-102 representada en la figura 1. Para este fin, los ensayos se colocaron en una cámara donde se evaporó una solución acuosa de cloruro de sodio del 1 % en peso en los ensayos con una velocidad de flujo de 3 ml.h⁻¹. La temperatura varió de 50 a -15 °C y la tasa de humedad varió del 50 al 100 %. La figura 1 ilustra un ciclo correspondiente a 168 horas, es decir, una semana.

45

[0056] La presencia de corrosión en la lámina de acero recubierta se observó a simple vista: 0 significa excelente, en otras palabras, hay poca o ninguna corrosión y 5 significa muy malo, en otras palabras, hay mucha corrosión. Los resultados se muestran en la siguiente Tabla 2a:

50

ES 2 748 660 T3

Ensayos	Muestras	Recubrimiento				Espesor (µm)	Corrosión	
		Al	Si	Zn	Ti		1 ciclo	6 ciclos
6	6	91	9	-	-	25	1	2
7	7	71	9	20	-	25	0	3
8*	3	70,9	9	20	0,1	25	0	1
9*	4	70,5	9	20	0,5	25	0	1

*: ejemplos según la invención.

[0057] Los ensayos 8 y 9 muestran una excelente protección contra la corrosión incluso después de 6 ciclos de corrosión.

5

Ejemplo 2b:

[0058] Los ensayos 10 a 13 se sometieron a una prueba de corrosión para evaluar la protección de las láminas de acero recubiertas.

10

[0059] Después de la deposición del recubrimiento, se cortaron el Ensayo 6, 8 y 9 para obtener un blanco. Los blancos se calentaron luego a una temperatura de 900 °C durante un tiempo de permanencia de 5 minutos. Los blancos se transfirieron a una herramienta de prensa y se estamparon en caliente para obtener la pieza. Las piezas se enfriaron para obtener un endurecimiento por transformación martensítica.

15

[0060] Después, todas las pruebas se rasparon en un ancho de 0,5, 1 y 2 mm. Se sometieron a 1 y después a 6 ciclos de corrosión según la norma VDA 233-102 representada en la figura 1.

[0061] La presencia de corrosión en la lámina de acero recubierta se observó a simple vista: 0 significa excelente, en otras palabras, hay poca o ninguna corrosión y 5 significa muy malo, en otras palabras, hay mucha corrosión. Los resultados se muestran en la siguiente Tabla 2b:

20

Ensayos	Muestras	Recubrimiento				Corrosión	
		Al	Si	Zn	Ti	1 ciclo	6 ciclos
10	6	91	9	-	-	2	4
11*	3	70,9	9	20	0,1	0	2
12*	4	70,5	9	20	0,5	0	2
13	5	0,2	-	99,8	-	0	1

*: ejemplos según la invención.

[0062] Los ensayos 11 y 12 muestran una buena protección contra la corrosión incluso después de 6 ciclos de corrosión.

25

Ejemplo 2c:

[0063] Los ensayos 14 a 15 se sometieron a una prueba de corrosión para evaluar la protección de las láminas de acero recubiertas.

30

[0064] Después de la deposición del recubrimiento, se sometieron a 6 ciclos de corrosión según la norma VDA 233-102 representada en la figura 1.

35

[0065] La ganancia de masa seca y la pérdida de masa se midieron después del final de la prueba. Ganancia de masa significa el peso de los ensayos con productos de corrosión formados durante la prueba. Cuanto mayor era la ganancia de masa de la lámina recubierta, mayor era la corrosión. La pérdida de masa significa la masa de recubrimiento consumida durante la prueba de corrosión.

40

[0066] Los resultados se muestran en la siguiente Tabla 2c:

Ensayos	Muestras	Recubrimiento				Espesor (mm)	Ganancia de masa (g.m ⁻²)	Pérdida de masa (g.m ⁻²)
		Al	Si	Zn	Ti			
14*	8	87,59	2,1	10,2	0,11	2	41	9
15	5	0,2	-	99,8	-	2	154	169

*: ejemplos según la invención.

5 **[0067]** Se puede observar que el ensayo 14 estaba significativamente menos corroído que el Ensayo 15.

Ejemplo 3: Prueba de borde cortado:

Ejemplo 3a: Prueba de potencial de borde cortado:

10

[0068] Los ensayos 16 a 18 se prepararon y se sometieron a una prueba de potencial electroquímico.

[0069] Los ensayos de borde cortado se prepararon usando una pieza de recubrimiento de 1 mm de espesor y cuatro placas de acero de 2,5 mm de espesor. Los recubrimientos y las placas de acero se separaron con una lámina de plástico. Los cables unidos a cada placa permitieron la conexión galvánica entre ellos y la monitorización de la corriente galvánica. Los ensayos de borde cortado se expusieron a la prueba estándar N-VDA durante 1 semana. La corriente galvánica medida en nanoamperios (nA) se registró en tres fases del ciclo:

- I. a 35 °C y 95 % de HR (día 1, 3, 4, 6 y 7),
- 20 II. a 50 °C y 90 % de HR (día 1 y 4) y
- III. a 35 °C durante la aplicación de pulverización de sal (día 1).

Los resultados se muestran en la siguiente tabla 3a.

25

*: ejemplos según la invención.

Ensayos	Muestras	Recubrimiento				Fase I	Fase II	Fase III
		Al	Si	Zn	Ti			
16	9	97,98	2,02	-	-	1700	800	200
17*	8	87,59	2,1	10,2	0,11	1600	6000	850
18	5	0,2	-	99,8	-	500	1800	200

[0070] Se puede ver que en el Ensayo 17, el recubrimiento tiende a aumentar la corriente, es decir, el elemento activo, que es el titanio, aumenta la protección del acero. El ensayo 17 proporciona un rendimiento excelente con respecto a los Ensayos 16 y 18.

30

Ejemplo 3b: Prueba de corrosión de borde cortado:

[0071] Para todos los Ensayos 16 a 18, el grado de corrosión se evaluó al final de la prueba realizada en el Ejemplo 3a. La presencia de corrosión en los ensayos se observó a simple vista: 1 significa que no hay corrosión, 2 significa que hay corrosión parcial y 3 significa que es corrosión total. Los resultados se muestran en la siguiente Tabla 3b.

35

Ensayos	Muestras	Recubrimiento				Óxido rojo
		Al	Si	Zn	Ti	
16	9	97,98	2,02	-	-	3
17*	8	87,59	2,10	10,2	0,11	2
18	5	0,2	-	99,8	-	3

*: ejemplo según la invención.

Hay una reducción en la extensión de corrosión del acero para el ensayo 17.

REIVINDICACIONES

1. Lámina de acero recubierta con un recubrimiento metálico que comprende del 1,0 al 22,0 % en peso de cinc, del 0,1 al 1,0 % en peso de titanio, del 1,6 al 15,0 % en peso de silicio, por debajo del 0,5 % en peso de magnesio, por debajo del 0,05 % en peso de La o Ce o ambos, por debajo del 0,2 % en peso de Sn y elementos opcionalmente adicionales seleccionados de Sb, Pb, Ca, Mn, Cr, Ni, Zr, In, Hf o Bi, siendo el contenido en peso de cada elemento adicional inferior al 0,3 % en peso, siendo el resto aluminio y opcionalmente impurezas inevitables y elementos residuales, y donde la microestructura del recubrimiento no comprende fases binarias de Al-Zn.
- 10 2. La lámina de acero según la reivindicación 1, donde el recubrimiento comprende del 5,0 al 20,0 % en peso de cinc.
3. La lámina de acero según la reivindicación 2, donde el recubrimiento comprende del 10,0 al 20,0 % en peso de cinc.
- 15 4. La lámina de acero según la reivindicación 3, donde el recubrimiento comprende del 10,0 al 15,0 % en peso de cinc.
5. La lámina de acero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el recubrimiento comprende del 0,15 al 1,0 % en peso de titanio.
- 20 6. La lámina de acero según la reivindicación 5, donde el recubrimiento comprende del 0,15 al 0,50 % en peso de titanio.
- 25 7. La lámina de acero según la reivindicación 6, donde el recubrimiento comprende del 0,15 al 0,30% en peso de titanio.
8. La lámina de acero según la reivindicación 7, donde el recubrimiento comprende del 0,20 al 0,30% en peso de titanio.
- 30 9. La lámina de acero según la reivindicación 8, donde el recubrimiento comprende del 0,21 al 0,30 % en peso de titanio.
10. La lámina de acero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde el recubrimiento comprende del 2,05 al 11,0% en peso de silicio.
- 35 11. La lámina de acero según la reivindicación 10, donde el recubrimiento comprende del 5,0 al 11,0 % en peso de silicio.
- 40 12. La lámina de acero según la reivindicación 11, donde el recubrimiento comprende del 7,0 al 11,0 % en peso de silicio.
13. La lámina de acero según la reivindicación 12, donde el recubrimiento comprende por debajo del 0,2 % en peso de magnesio.
- 45 14. Lámina de acero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, donde la microestructura del recubrimiento comprende una solución sólida de Zn en fase de Al y fases ricas en Si.
15. La lámina de acero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, donde el espesor del recubrimiento está entre 5 y 50 μm .
- 50 16. Una pieza recubierta con un recubrimiento metálico obtenible a partir de la lámina de acero recubierta según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15 por conformación en caliente o conformación en frío o ambas.
- 55 17. Uso de una pieza según la reivindicación 16, para la fabricación de un vehículo automotor.

Figura 1

