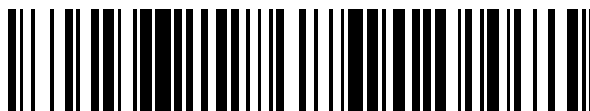


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 765 101**

51 Int. Cl.:

<b>C23C 28/00</b>	(2006.01)
<b>C21D 1/18</b>	(2006.01)
<b>C21D 9/00</b>	(2006.01)
<b>C22C 38/02</b>	(2006.01)
<b>C23C 2/12</b>	(2006.01)
<b>C23C 2/40</b>	(2006.01)
<b>C23C 2/26</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.02.2013 PCT/JP2013/053070**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **22.08.2013 WO13122004**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.02.2013 E 13749244 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.10.2019 EP 2816139**

54 Título: **Placa de acero metalizada para prensado en caliente y método de prensado en caliente de placa de acero metalizada**

30 Prioridad:

**14.02.2012 JP 2012029396**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**05.06.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**YAMANAKA, SHINTARO;  
MAKI, JUN;  
KUROSAKI, MASAO y  
KUSUMI, KAZUHISA**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 765 101 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**

Placa de acero metalizada para prensado en caliente y método de prensado en caliente de placa de acero metalizada

5 Campo técnico  
 La presente invención está relacionada con chapa de acero metalizada para uso en prensa en caliente que es recubierta mediante una metalización con Al que principalmente comprende Al y que es excelente en lubricidad en caliente, adhesión de recubrimiento, soldabilidad por puntos y resistencia a corrosión recubierta y un método para  
 10 pensar en caliente tal chapa de acero metalizada.

Antecedentes de la técnica  
 En los últimos años, para proteger el medioambiente e impedir el calentamiento global, ha crecido la demanda de mantener bajo el consumo de combustibles fósiles. Esta demanda ha tenido un impacto en diversas industrias de  
 15 fabricación. Por ejemplo, incluso los automóviles, que son medios de transporte esenciales para la vida y las actividades diarias, no son excepciones. Se está buscando una mejora de la economía de combustible, etc. al aligerar el peso de los chasis. Sin embargo, en automóviles, solo realizar un chasis más ligero de peso no está permitido desde el punto de vista de prestaciones de producto. Se necesita garantizar una seguridad adecuada.

20 Mucho de la estructura de un automóvil se forma de un material con base de hierro, en particular chapa de acero. La reducción del peso de esta chapa de acero es importante para aligerar el peso del chasis. Sin embargo, como se ha explicado anteriormente, no se permite solo reducir el peso de la chapa de acero. Simultáneamente se busca asegurar la resistencia mecánica de la chapa de acero. Demandas similares se hacen en chapa de acero en otras  
 25 diversas industrias de fabricación además de la industria de fabricación de automóviles. Por consiguiente, se está investigando y desarrollando chapa de acero con una mayor resistencia mecánica para permitir reducir el grosor comparado con la chapa de acero usada convencionalmente mientras se mantiene o se mejora la resistencia mecánica.

30 En general, un material que tiene alta resistencia mecánica tiende para caer en capacidad de congelación de forma tras doblarse u otra conformación y es difícil formar hasta una forma complicada. Como medios para resolver este problema con la conformabilidad, se puede mencionar el llamado "método de prensa en caliente (también llamado método de estampación en caliente, método de prensado en caliente o método de templado en matriz)". Con este método de prensa en caliente, el material que se va a conformar se calienta una vez a alta temperatura para  
 35 ablandar la chapa de acero por calentamiento, luego se prensa la chapa de acero formada para darle forma, luego se enfría. Según este método de prensa en caliente, el material es calentado una vez a alta temperatura para ablandarlo, por lo que el material se puede formar fácilmente en prensa. Es más, debido al efecto de endurecimiento provocado por el enfriamiento tras la conformación, se puede aumentar la resistencia mecánica del material. Por lo tanto, el método de prensa en caliente permite obtener un producto conformado que logra buena capacidad de congelación de forma y alta resistencia mecánica.

40 Sin embargo, si se aplica este método de prensa en caliente a chapa de acero, calentar la chapa de acero a 800° C o temperatura más alta provoca que la superficie de la chapa de acero se oxide y se forme cascarilla (óxidos). Por lo tanto, tras realizar la conformación en prensa en caliente, se hace necesaria una etapa de retirar esta cascarilla (etapa de descascarillar) y la productividad cae. Además, en miembros que requieren resistencia a corrosión etc., las superficies de los miembros tienen que ser tratadas para hacerlas a prueba de óxido o cubiertas por metal tras ser  
 45 trabajadas. Se hace necesaria una etapa de limpieza de superficie y una etapa de tratamiento de superficie, por lo que cae aún más la productividad.

50 Como método para suprimir tal caída de productividad, se puede mencionar el método de proporcionar la chapa de acero con una cobertura. Como cobertura de la chapa de acero, en general se usa un material orgánico o material inorgánico u otros diversos materiales. Entre estos, se está usando ampliamente chapa de acero galvano-recocida, que tiene acción sacrificial de corrosión contra la chapa de acero, para chapa de acero de automóvil, etc. desde el punto de vista de las prestaciones anticorrosión y la tecnología de producción de chapa de acero. Sin embargo, la temperatura de calentamiento (700 a 1000° C) en conformación en prensa en caliente es mayor que la temperatura de descomposición del material orgánico o el punto de fusión y punto de ebullición del Zn u otro metal. Cuando se  
 55 usa una prensa caliente para calentar, el recubrimiento superficial y la capa de metalización se evaporan provocando un notable deterioro de las propiedades superficiales.

60 Por lo tanto, como chapa de acero a la que se aplica el método de prensa en caliente que se acompaña con calentamiento a alta temperatura, es deseable usar chapa de acero que se provee de una cobertura de metal con base de Al, que tiene un punto de ebullición más alto que una cobertura de material orgánico o una cobertura de metal con base de Zn, o una chapa de acero metalizada con Al. Aquí, una "chapa de acero metalizada con Al" incluye chapas a las que se han añadido elementos distintos a Al para mejorar las características de la capa de metalización. El Al de la capa de metalización debe ser en % en masa el 50 % o más.

65

Al proporcionar la cobertura de metal con base de Al, es posible impedir que se forme cascarilla sobre la superficie de la chapa de acero y por lo tanto se hacen innecesarias etapas de descascarillado y otras, por lo que se mejora la productividad del producto conformado. Además, una cobertura de metal con base de Al también tiene un efecto a prueba de óxido, por lo que también se mejora la resistencia a corrosión. El método de prensar en caliente chapa de acero que comprende chapa de acero que tiene una composición química predeterminada y se provee de una cobertura de metal con base de Al se describe en PLT 1.

Sin embargo, cuando se proporciona una cobertura de metal con base de Al, dependiendo de las condiciones del precalentamiento antes de la conformación en prensa en caliente, la cobertura de Al se fundirá, luego se difundirá Fe desde la chapa de acero y provocará la formación de una capa de aleación de Al-Fe y, además, el crecimiento de la capa de aleación de Al-Fe hasta la superficie de la chapa de acero se convierte en una capa de aleación Al-Fe. Esta capa de aleación de Al-Fe es extremadamente dura, por lo que existía el problema de que el contacto con la matriz en el momento de conformación en prensa provocaba marcas de trabajo en el producto conformado.

Una capa de aleación de Al-Fe tiene menor deslizamiento en su superficie y es más pobre en lubricidad. Es más, esta capa de aleación de Al-Fe es dura y se fractura fácilmente. La capa de metalización sufre agrietamiento y pulverización, etc. por lo que cae la conformabilidad. Además, cualquier capa de aleación de Al-Fe despegada se pega a la matriz o la superficie de capa de aleación de Al-Fe de la chapa de acero, se frota fuertemente, y se pega a la matriz o compuestos intermetálicos Al-Fe derivados de la capa de aleación de Al-Fe para adherirse a la matriz y provocar que el producto conformado sea rechazado en calidad. Por esta razón, se necesita retirar periódicamente los compuestos intermetálicos Al-Fe que se han adherido a la matriz. Esto se convierte en una causa de caída en la productividad del producto conformado o un aumento en los costes de producción.

Es más, una capa de aleación de Al-Fe tiene baja reactividad con el tratamiento habitual con fosfato. Por lo tanto, la superficie de la capa de aleación de Al-Fe no se puede formar con un recubrimiento convertido químicamente (recubrimiento de fosfato) como pretratamiento para pintura por electrodeposición. Incluso cuando no se forma un recubrimiento convertido químicamente, si se hace el material bueno en adhesión de recubrimiento entonces hacer suficiente la cantidad de deposición de Al, la resistencia a corrosión recubierta también se hará excelente, pero si se aumenta la cantidad de deposición de Al, aumentará la adhesión de compuestos intermetálicos Al-Fe a la matriz.

La adhesión de compuestos intermetálicos Al-Fe incluye el caso donde se depositan partes despegadas de la capa de aleación de Al-Fe y el caso donde la superficie de capa de aleación de Al-Fe se frota fuertemente y se deposita. Cuando se conforma en prensa en caliente chapa de acero que tiene un recubrimiento superficial, si se mejora la lubricidad, se alivia el fuerte frotamiento y la adhesión de la superficie de la capa de aleación de Al-Fe. Sin embargo, la mejora de la lubricidad no es eficaz para aliviar la deposición de partes despegadas de la capa de aleación de Al-Fe sobre la matriz. Mitigar la deposición de partes despegadas de la capa de aleación de Al-Fe sobre la matriz, es lo más eficaz para reducir la cantidad de deposición de Al sobre la metalización con Al. Sin embargo, si se reduce la cantidad de deposición de Al, la resistencia a corrosión se deteriora.

Por lo tanto, chapa de acero que impide que se formen marcas de trabajo en el producto conformado se describe en PLT 2. La chapa de acero que se describe en PLT 2 es chapa de acero que tiene una composición química predeterminada sobre cuya superficie se proporciona una cobertura de metal con base de Al y, es más, sobre la superficie de esa cobertura de metal con base de Al se forma un recubrimiento de compuesto inorgánico, recubrimiento de compuesto orgánico, o recubrimiento de compuesto composite del mismo que contiene al menos uno de Si, Zr, Ti o P. En la chapa de acero que se forma con este tipo de recubrimiento superficial como el descrito en PLT 2, incluso en el momento de la conformación en prensa tras calentar, el recubrimiento superficial nunca se despegará y por lo tanto es posible impedir la formación de marcas de trabajo en el momento de conformación en prensa. Sin embargo, con el recubrimiento superficial que se describe en PLT 2, no se puede obtener lubricidad suficiente en el momento de conformación en prensa, por lo que se busca mejora, etc. en el lubricante.

PLT 3 describe un método para resolver el problema de deterioro superficial de chapa de acero galvanizado debido a evaporación de la capa de galvanización en prensado en caliente de chapa de acero galvanizada. Esto es, provoca la formación de una capa de óxido de cinc (ZnO) con alto punto de fusión como capa de barrera sobre la superficie de la capa de galvanización para impedir de ese modo la evaporación de Zn en la capa de metalización de Zn en la capa inferior. Sin embargo, el método que se describe en PLT 3 se declara sobre la chapa de acero que tiene una capa de galvanización. Se permite que el contenido de Al en la capa de galvanización sea hasta el 0,4 %. Sin embargo, el contenido de Al es deseablemente pequeño. El método que se describe en PLT 3 es para impedir evaporación de Zn de la capa de metalización de Zn. Al se incluye únicamente por casualidad. Sin embargo, con inclusión incidental de Al en la capa de metalización de Zn, no es posible impedir completamente la evaporación de Zn en la capa de metalización de Zn. Por lo tanto, la práctica general es usar chapa de acero metalizada con Al que tiene Al de alto punto de ebullición como componente principal.

PLT 4 describe un método para aplicar un compuesto tipo wurtzita a la superficie de una chapa de acero metalizada con Al. El método que se describe en PLT 4 mejora la lubricidad en caliente y la convertibilidad química y asegura adhesión del recubrimiento superficial antes de conformación en prensa en caliente al añadir un ingrediente

aglutinante al recubrimiento superficial. Sin embargo, el aglutinante del método que se describe en PLT 4 termina descomponiéndose debido al calor en el momento de conformación en prensa en caliente y por lo tanto había el problema de que caía la adhesión de recubrimiento del compuesto tipo wurtzita de la chapa de acero en el momento de la conformación.

PLT 5 describe chapa de acero galvano-recocida que se forma con una capa de recubrimiento superficial que contiene hidróxido de Zn y sulfato de Zn. Sin embargo, la chapa de acero que se describe en PLT 5 forma una capa de recubrimiento superficial sobre la chapa de acero galvano-recocida, por lo que si bien es excelente en resistencia a corrosión, ha existido el problema de que el cinc en la capa galvano-recocida terminaba evaporándose en el momento de prensado en caliente. Además, ambas superficies de la chapa de acero que se describe en PLT 5 se forman con una capa de óxido que tiene  $3Zn(OH)_2 \cdot ZnSO_4 \cdot nH_2O$  ( $n=0$  a  $5$ ). El  $ZnSO_4$  disuelve la capa de metalización de Al, por lo que no se podía usar una chapa de acero metalizada con Al.

PLT 6 describe chapa de acero que comprende una chapa de acero metalizada con Al que se forma con una capa de recubrimiento superficial que contiene un compuesto de Zn que se selecciona de sulfato de Zn, nitrato de Zn y cloruro de Zn. Sin embargo, una solución acuosa de sulfato de Zn, nitrato de Zn, o cloruro de Zn es alta en pH, por lo que cuando se recubre con la solución de tratamiento cuando se forma la capa de recubrimiento superficial, actúa para disolver la chapa de acero metalizada con Al. Como resultado, existía el problema de que se degradaba la resistencia a corrosión recubierta. Además, si bien la causa no está determinada, existía el problema de que también se degradaba la soldabilidad. Este problema era particularmente notable cuando se incluye sulfato de Zn y nitrato de Zn como compuesto de Zn.

PLT 7 describe chapa de acero que comprende una chapa de acero metalizada con Al que se forma con una capa de recubrimiento superficial que contiene un compuesto de vanadio, un compuesto de ácido fosfórico, y al menos un tipo de compuesto de metal que se selecciona de Al, Mg y Zn. Sin embargo, la capa de recubrimiento superficial de la chapa de acero que se describe en PLT 7 contiene un compuesto de vanadio, por lo que la valencia del compuesto de vanadio provoca que se formen diversos colores y por lo tanto existía el problema de una apariencia desigual.

Lista de citas

Bibliografía de patentes

- PLT 1: Patente japonesa n.º de publicación 2000-38640A
- PLT 2: Patente japonesa n.º de publicación 2004-211151A
- PLT 3: Patente japonesa n.º de publicación 2003-129209A
- PLT 4: W02009/131233A
- PLT 5: Patente japonesa n.º de publicación 2010-077498A
- PLT 6: Patente japonesa n.º de publicación 2007-302982A
- PLT 7: Patente japonesa n.º de publicación 2005-048200A

Compendio de la Invención

Problema técnico

El Al tiene un alto punto de ebullición y un alto punto de fusión, por lo que la chapa de acero metalizada con Al se considera prometedora como chapa de acero que se usa para un miembro para el que se demanda resistencia a corrosión, tal como chapa de acero automóvil. Por lo tanto, se han hecho diversas propuestas en relación con aplicación de chapa de acero metalizada con Al a prensado en caliente. Sin embargo, una capa de aleación de Al-Fe no puede dar buena lubricidad en prensado en caliente y la conformabilidad en prensa es inferior, etc., por lo que cuando se usa prensado en caliente para obtener una forma complicada de un producto conformado, no se está usando una chapa de acero metalizada con Al. Además, en años recientes, para uso en automóvil, la chapa de acero generalmente es recubierta tras ser conformada. Además se requiere que la chapa de acero metalizada con Al ofrezca convertibilidad química (capacidad de recubrimiento) tras conformación en prensa en caliente y resistencia a corrosión recubierta. Además, también se requiere que la chapa de acero que se usa para los chasis de automóviles tenga soldabilidad por puntos.

La presente invención se ha hecho considerando la situación anterior. El objeto de la presente invención es proporcionar una chapa de acero metalizada con Al para uso en prensa en caliente que sea excelente en lubricidad en caliente, adhesión de recubrimiento, soldabilidad por puntos y resistencia a corrosión recubierta y un método para pensar en caliente chapa de acero metalizada con Al.

Solución al problema

Para resolver el problema anterior, los inventores, etc., se implicaron en estudios intensivos y como resultado descubrieron que al conformar una capa de recubrimiento superficial que contiene un compuesto que contiene Zn sobre la capa de metalización de Al que se forma sobre una o ambas superficies de chapa de acero, la lubricidad en el momento de conformación en prensa en caliente se vuelve mejor y la convertibilidad química también se mejora

enormemente. Además, descubrieron que al no incluir un compuesto de vanadio en la capa recubierta de superficie, es posible impedir que la valencia del compuesto de vanadio provoque que se formen diversos colores y es posible resolver el problema de la apariencia desigual de la chapa de acero. Además, descubrieron que si se incluye una cantidad predeterminada de un compuesto de Zn con alta solubilidad en agua, tales como sulfato de Zn o nitrato de Zn, la capacidad de deposición en el momento de aplicación y la adhesión de recubrimiento y la soldabilidad por puntos se vuelve inferior. Sobre la base de estos descubrimientos, los inventores, etc., completaron la presente invención. La presente invención es como sigue:

- (1) Una chapa de acero metalizada para uso en prensa en caliente caracterizada por es una chapa de acero metalizada para uso en prensa en caliente que consiste en una chapa de acero, una capa de metalización de Al que se forma en una superficie o ambas superficies de dicha chapa de acero, y una capa de recubrimiento superficial que se forma sobre dicha capa de metalización de Al, en donde la composición química de dicha capa de metalización de Al contiene 50 % o más de Al, y dicha capa de recubrimiento superficial consiste en uno o más compuestos de Zn y un aglutinante, en donde al menos un compuesto de Zn se selecciona del grupo que consiste en hidróxido de Zn, acetato de Zn, citrato de Zn, oxalato de Zn, oleato de Zn, Zn sales de ácidos de hidroxilo, y gluconato de Zn; los compuestos de Zn contienen opcionalmente además uno o ambos de sulfato de Zn y nitrato de Zn, en donde, como contenido de dichos compuestos de Zn, el uno o ambos de sulfato de Zn y nitrato de Zn están contenidos en respectivamente 10 % en masa o menos; y el aglutinante contiene al menos uno de un ingrediente de resina, agente de acoplamiento de silano y sílice, y el contenido del ingrediente de resina, el agente de acoplamiento de silano, la sílice y otros ingredientes aglutinantes en el recubrimiento superficial suman juntos, en proporción de masa a la cantidad total de los compuestos de Zn, del 5 al 30 %.
- (2) La chapa de acero metalizada para uso en prensa en caliente según (1), caracterizada por que la cantidad de deposición del uno o más compuestos de Zn en dicha capa de recubrimiento superficial es de 0,5 a 7 g/m<sup>2</sup> por superficie como Zn.
- (3) La chapa de acero metalizada para uso en prensa en caliente según (2), caracterizada por que el recubrimiento superficial contiene, además del compuesto de Zn, al menos uno de un ingrediente de resina, agente de acoplamiento de silano, o sílice en una combinación del 5 al 30 % en proporción de masa con respecto a la cantidad total del compuesto de Zn.
- (4) La chapa de acero metalizada para uso en prensa en caliente según una cualquiera de (1) a (3), caracterizada por que la capa de metalización de Al contiene Si: del 3 al 15 %.
- (5) La chapa de acero metalizada para uso en prensa en caliente según una cualquiera de (1) a (3) en donde los compuestos de Zn contiene además uno o ambos de sulfato de Zn y nitrato de Zn, en % en masa de respectivamente 10 % o menos.
- (6) La chapa de acero metalizada para uso en prensa en caliente según (4) en donde los compuestos de Zn contienen además uno o ambos de sulfato de Zn y nitrato de Zn, en % en masa de respectivamente 10 % o menos.
- (7) Un método para prensar en caliente una chapa de acero metalizada, caracterizado por estampar una chapa de acero metalizada según una cualquiera de (1) a (6), luego calentar y prensar la chapa de acero metalizada calentada.
- (8) El método para prensar en caliente chapa de acero metalizada según (7), caracterizado por que en el calentamiento antes del prensado, la velocidad media de elevación de temperatura es de 10 a 300° C/s en el momento que la chapa de acero metalizada es calentada por calentamiento óhmico o calentamiento por inducción desde 50° C a una temperatura 10° C menos que la temperatura pico máxima.

#### Efectos ventajosos de la invención

Según la presente invención, es posible proporcionar una chapa de acero metalizada para uso en prensa en caliente que sea excelente en lubricidad en caliente, adhesión de recubrimiento, soldabilidad por puntos y resistencia a corrosión recubierta y un método de prensa en caliente y para mejorar la productividad en la etapa de prensa en caliente.

#### Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una vista explicativa que explica un aparato para evaluar la lubricidad en caliente de la chapa de acero para uso en prensa en caliente de la presente invención. La figura 2 es una vista explicativa que explica la lubricidad en caliente de la chapa de acero para uso en prensa en caliente de la presente invención.

#### Descripción de realizaciones

A continuación, se explicará en detalle la presente invención. La presente invención está relacionada con una chapa de acero metalizada y con un método para prensar en caliente una chapa de acero metalizada, definido en las reivindicaciones.

## ES 2 765 101 T3

Chapa de acero metalizada para uso en prensa en caliente Primero se explicará la chapa de acero metalizada para uso en prensa en caliente de la presente invención. La chapa de acero para uso en prensa en caliente de la presente invención comprende una chapa de acero sobre una o ambas superficies de la cual se forma una capa de metalización de Al y sobre la superficie de dicha capa de metalización de Al se forma además una capa de recubrimiento superficial que consiste en uno o más compuestos de Zn y un aglutinante.

Chapa de acero antes de metalizar

Como chapa de acero antes de metalizar, deseablemente se usa chapa de acero que tiene alta resistencia mecánica (que significa resistencia a la tracción, límite elástico, elongación, embutibilidad, dureza, valor de impacto, resistencia a la fatiga, resistencia a la fluencia, y otras propiedades relacionadas con deformación mecánica y fractura). Un ejemplo de la chapa de acero antes de metalizar que se usa para la chapa de acero para uso en prensa en caliente de la presente invención se muestra a continuación.

Primero se explicará la composición química. Obsérvese que los símbolos "%" significan % en masa a menos que se indique otra cosa. La composición química de la chapa de acero antes de la metalización preferiblemente contiene % en masa,

C: del 0,1 al 0,4 %, Si: del 0,01 al 0,6 %, y Mn: del 0,5 al 3 %. Es más, preferiblemente contiene al menos uno de Cr: del 0,05 al 3,0 %, V: del 0,01 al 1,0 %, Mo: del 0,01 al 0,3 %, Ti: del 0,01 al 0,1 %, y B: del 0,0001 al 0,1 %. Además, el equilibrio comprende Fe e impurezas inevitables.

Se incluye C para asegurar la resistencia mecánica deseada. Si C es menos del 0,1 %, no se puede obtener suficiente resistencia mecánica. Por otro lado, si C supera el 0,4 %, la chapa de acero se puede endurecer, pero ocurre fácilmente fractura por fusión. Por lo tanto, el contenido de C es preferiblemente del 0,1 al 0,4 %.

El Si es un elemento que mejora la resistencia mecánica. Como el C, se incluye para asegurar la resistencia mecánica deseada. Si el Si es menos del 0,01 %, el efecto de mejora de resistencia es difícil de asegurar y no se puede obtener una mejora suficiente en la resistencia mecánica. Por otro lado, el Si es un elemento fácilmente oxidable. Por consiguiente, si el Si supera el 0,6 %, cuando se realiza recubrimiento con Al por inmersión en caliente, la humectabilidad cae y se tienden a formar partes no metalizadas. Por lo tanto, el contenido de Si es preferiblemente del 0,01 al 0,6 %.

El Mn es un elemento que mejora la resistencia mecánica y también es un elemento que mejora la endurecibilidad. Es más, el Mn es eficaz para impedir la fragilidad en caliente debido a impureza inevitable de S. Si el Mn es menos del 0,5 %, estos efectos no se pueden obtener. Por otro lado, si el Mn supera el 3 %, las fases- $\gamma$  residuales se vuelven demasiado grandes y la resistencia tiende a caer. Por lo tanto, el contenido de Mn es preferiblemente del 0,5 al 3 %.

Cr, V, y Mo son elementos que mejoran las propiedades mecánicas y también son elementos que suprimen la formación de perlita en el momento de enfriar desde la temperatura de recocido. Estos efectos no se pueden obtener si Cr es menos del 0,05 %, V es menos del 0,01 %, o Mo es menos del 0,01 %. Por otro lado, si se supera Cr: 3,0 %, V: 1,0 %, o Mo: 0,3 %, la velocidad de área superficial de las fases duras se vuelve excesiva y la conformabilidad se deteriora.

El Ti es un elemento que mejora la resistencia mecánica y es un elemento que mejora la resistencia al calor de la capa de metalización de Al. Cuando Ti es menos del 0,01 %, no se puede obtener el efecto de mejora de la resistencia mecánica y resistencia a oxidación. Por otro lado, si se incluye excesivamente Ti, se forman carburos y nitruros y el acero tiende a ablandarse. En particular, cuando Ti supera el 0,1 %, no se puede obtener la resistencia mecánica deseada. Por lo tanto, el contenido de Ti es preferiblemente del 0,01 al 0,1 %.

El B es un elemento que actúa para mejorar la resistencia en el momento de endurecer. Si B es menos del 0,0001 %, no se puede obtener este tipo de efecto de mejora de resistencia. Por otro lado, si B supera el 0,1 %, se forman inclusiones en la chapa de acero que provocan fragilidad y la resistencia a la fatiga tiende a disminuir. Por lo tanto, el contenido de B es preferiblemente del 0,0001 al 0,1 %.

Obsérvese que la composición química mencionada anteriormente de la chapa de acero antes de metalizar es un ejemplo. También son posibles otras composiciones químicas. Por ejemplo, como elemento desoxidante también se puede contener Al: del 0,001 al 0,08 %. Además, también se pueden incluir impurezas que terminan entrando inevitablemente en el proceso de fabricación, etc.

La chapa de acero antes de metalizar que tiene este tipo de composición química puede ser endurecida mediante calentamiento por el método de prensa en caliente etc. incluso después de metalizar para dar una resistencia a la tracción de aproximadamente 1500 MPa o más. Incluso chapa de acero que tiene resistencia a la tracción tan alta se puede conformar fácilmente mediante el método de prensa en caliente en el estado ablandado por calentamiento. Además, el producto conformado puede tener alta resistencia mecánica y, incluso cuando se hace delgado para aligerar el peso, se puede mantener o mejorar en resistencia mecánica.

Capa de Metalización de Al

Una capa de metalización de Al se forma en una o ambas superficies de la chapa de acero antes de metalizar. La capa de metalización de Al se forma, por ejemplo, en una o ambas superficies de la chapa de acero mediante el método de inmersión en caliente, pero la invención no se limita a esto.

Además, la composición química de la capa de metalización de Al contiene Al: 50 % o más. Los elementos distintos al Al no están particularmente limitados, pero se puede incluir proactivamente Si por las siguientes razones.

Si se incluye Si, se forma una capa de aleación Al-Fe-Si en la interfaz entre la metalización y el hierro de base y por lo tanto es posible suprimir la formación de la capa de aleación quebradiza de Al-Fe que se forma en el momento de recubrir por inmersión en caliente. Si el Si es menos del 3 %, la capa de aleación de Al-Fe crecerá gruesa en el estadio de realizar metalización con Al, el agrietamiento de la capa de metalización será asistido en el momento de trabajar, y la resistencia a corrosión puede verse afectada de manera perjudicial. Por otro lado, si el Si supera el 15 %, por el contrario aumentará la velocidad de volumen de la capa que contiene Si y la facilidad de trabajo de la capa de metalización o la resistencia a corrosión tenderán a caer. Por lo tanto, el contenido de Si en la capa de metalización de Al es preferiblemente del 3 al 15 %.

La capa de metalización de Al impide la corrosión de la chapa de acero para uso en prensa en caliente de la presente invención. Además, cuando se trabaja la chapa de acero para uso en prensa en caliente de la presente invención mediante el método de prensa en caliente, incluso si se calienta a alta temperatura, la superficie nunca se oxidará y nunca se formará cascarilla (óxidos de hierro). Al usar la capa de metalización de Al para impedir la formación de cascarilla, es posible eliminar la etapa de retirada de cascarilla, la etapa de limpieza la superficie, la etapa de tratar la superficie, etc. y es posible mejorar la productividad del producto conformado. Además, la capa de metalización de Al tiene un punto de ebullición y un punto de fusión más altos que una cobertura de metalización que comprende un material orgánico o una cobertura de metalización que comprende otro material basado en metal (por ejemplo, material basado en Zn). Por lo tanto, cuando se usa el método de prensa en caliente para formarla, la cobertura no se evaporará, por lo que se vuelve posible la conformación a alta temperatura, además se aumenta la conformabilidad en conformación en prensa en caliente, y se hace posible una fácil conformación.

El calentamiento en el momento de recubrimiento por inmersión en caliente y el prensado en caliente pueden provocar que la capa de metalización de Al se alee con el Fe en la chapa de acero. Por consiguiente, la capa de metalización de Al no se forma necesariamente en una única capa con una composición química constante e incluirá capas parcialmente aleadas (capas de aleación).

Capa de recubrimiento superficial

La capa de recubrimiento superficial se forma sobre la superficie de la capa de metalización de Al. La capa de recubrimiento superficial consiste en uno o más compuestos de Zn y un aglutinante, en donde al menos un compuesto de Zn se selecciona del grupo que consiste en hidróxido de Zn, ácido orgánico de Zn seleccionado entre acetato de Zn, citrato de Zn, oxalato de Zn y oleato de Zn, sales de Zn de ácidos de hidroxilo, y gluconato de cinc. Estos compuestos tienen el efecto de mejorar la lubricidad en la prensa caliente o la reactividad con la solución conversión química. El hidróxido de Zn tiene pequeña solubilidad en agua, por lo que se usa como suspensiones, mientras que el acetato de Zn, que tiene gran solubilidad en agua, se usa preferiblemente como solución acuosa. Obsérvese que estos compuestos de Zn pueden contener uno o ambos de sulfato de Zn y nitrato de Zn, que si se supera un % en masa del 10 %, como se ha explicado anteriormente, la resistencia a corrosión recubierta y la soldabilidad se degradan. Por lo tanto, los valores permisibles del contenido de sulfato de Zn y nitrato de Zn son del 10 % o menos, respectivamente.

A continuación, el caso en el que se contiene hidróxido de Zn en la capa de recubrimiento superficial se usará como ejemplo para la explicación. El hidróxido de Zn se descompone al calentarse para formar un recubrimiento liso y resulta en mejor resistencia a corrosión recubierta que incluso con el caso de uso de ZnO. Obsérvese que, incluso cuando se usa un compuesto de Zn distinto del hidróxido de Zn, se forma una capa de recubrimiento superficial de la misma manera que el caso de hidróxido de Zn y se puede obtener un efecto similar.

La capa de recubrimiento superficial que contiene hidróxido de Zn se puede formar, por ejemplo, al aplicar un recubrimiento que contiene hidróxido de Zn y al hornear y secarla para endurecerla tras la aplicación para formar de ese modo una película de recubrimiento sobre la capa de metalización de Al. Como método para aplicar el hidróxido de Zn, por ejemplo, se puede mencionar el método para mezclar una suspensión que contiene hidróxido de Zn y un aglutinante orgánico predeterminado y aplicarlo a la superficie de la capa de metalización de Al y el método para recubrir mediante recubrimiento con polvo, etc. El aglutinante contiene al menos uno de un ingrediente de resina, un agente de acoplamiento de silano y sílice. Como aglutinante orgánico predeterminado, por ejemplo, se puede mencionar una resina con base de poliuretano, resina con base de poliéster, resina con base de acrílico, agente de acoplamiento de silano, sílice, etc. Estos aglutinantes orgánicos se hacen solubles en agua para permitir la mezcla con la suspensión de hidróxido de Zn. Con la solución de tratamiento así obtenida se recubre la superficie de la chapa de acero metalizada con Al.

El hidróxido de Zn no está particularmente limitado en tamaño de partícula, pero deseablemente es un tamaño de 50 a 1000 nm o así. El tamaño de partícula del hidróxido de Zn se hace el tamaño de partícula tras el tratamiento térmico. Esto es, el tamaño de partícula tras mantener a 900° C en el horno durante 5 a 6 minutos, luego se hace enfriamiento rápido en la matriz como el determinado por observación mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM), etc.

El contenido del ingrediente de resina, el agente de acoplamiento de silano, sílice, y otros ingredientes aglutinantes en el recubrimiento superficial suman juntos, en proporción de masa al hidróxido de Zn, del 5 al 30 %. Si el contenido de los ingredientes aglutinantes es menos del 5 %, no se obtiene suficientemente el efecto de deposición y el recubrimiento se desprende fácilmente. Para obtener establemente el efecto de deposición, el ingrediente aglutinante está más preferiblemente, en proporción de masa, en un 10 % o más. Por otro lado, incluso si el contenido del ingrediente aglutinante supera el 30 %, el efecto de deposición se satura y el olor que se produce en el momento de calentar se vuelve notable, por lo que esto no es lo preferible. El límite superior del contenido del ingrediente aglutinante es más preferiblemente el 16 %.

Se confirma que la capa de recubrimiento superficial que contiene el compuesto de Zn de la presente invención tiene una lubricidad más alta comparada con incluso el recubrimiento de compuesto inorgánico, recubrimiento de compuesto orgánico, o recubrimiento de compuesto composite que contiene al menos uno de Si, Zr, Ti y P que se describe en PLT 2. Por esta razón, se mejora aún más la conformabilidad.

La cantidad de deposición de hidróxido de Zn en la capa de recubrimiento superficial que se forma sobre la chapa de acero metalizada con Al es preferiblemente de 0,5 a 7 g/m<sup>2</sup> por superficie convertido a cantidad de Zn. Si la cantidad de deposición de hidróxido de Zn es de 0,5 g/m<sup>2</sup> o más como Zn, como se muestra en la figura 2, se mejora la lubricidad. Es más preferible 1,5 g/m<sup>2</sup> o más. Por otro lado, si la cantidad de deposición de hidróxido de Zn es más de 7 g/m<sup>2</sup> como Zn, la capa de metalización de Al y la capa de recubrimiento superficial se vuelven demasiado gruesas y cae la soldabilidad y la adhesión de pintura. Por lo tanto, preferiblemente se deposita hidróxido de Zn en la capa de recubrimiento superficial en una cantidad de 0,5 a 7 g/m<sup>2</sup> como Zn por superficie. Es más, si también se considera la soldabilidad y la adhesión de pintura, la cantidad de deposición de hidróxido de Zn es particularmente preferible de 0,5 a 2 g/m<sup>2</sup>.

Obsérvese que como método de medición de la cantidad de deposición de hidróxido de Zn, por ejemplo, se puede utilizar el método de rayos X fluorescentes. El método de rayos X fluorescentes usa varios tipos de muestras estándar con cantidades conocidas de deposición de hidróxido de Zn para preparar una línea de calibración y convierte la intensidad de Zn de la muestra que está siendo medida en la cantidad de deposición de hidróxido de Zn.

Como método para hornear y secar tras aplicar la solución de tratamiento, por ejemplo, es posible el método de usar un horno de aire caliente, horno de calentamiento por inducción, horno de rayos infrarrojos, etc. Además, también es posible un método que usa una combinación de estos. En este momento, dependiendo del tipo del aglutinante que se incluye en la solución de tratamiento, en lugar de hornear y secar tras la aplicación, por ejemplo, también es posible curado por rayos ultravioletas, haces electrónicos, etc. Como aglutinante orgánico, se puede mencionar poliuretano o poliéster u otro acrílico o un agente de acoplamiento de silano, etc. Sin embargo, el método para formar la capa de recubrimiento superficial de hidróxido de Zn no se limita a estos ejemplos. Para formar la capa se pueden usar diversos métodos.

Obsérvese que, cuando no se usa un aglutinante, tras aplicar la solución de tratamiento a la capa de metalización de Al, la capa de recubrimiento superficial es en cierto modo baja en adhesión antes de tratamiento de curado. Si se frota con una fuerte fuerza, puede despegarse parcialmente. Si la capa de recubrimiento superficial es calentada una vez en el momento de conformación en prensa en caliente, exhibe adhesión extremadamente fuerte. PLT 4 describe cómo mejorar la adhesión antes de la conformación en prensa en caliente, pero la presente invención mejora la adhesión tras la conformación en prensa en caliente. La mejora de adhesión tras la conformación en prensa en caliente no se puede obtener si se incluye el compuesto tipo wurtzita que se describe en PLT 4 en el recubrimiento superficial y es una característica importante de la presente invención. Debido a que se calienta el hidróxido de Zn, se espera que se deshidrogenará y se volverá parcialmente óxido de Zn, etc. y la estructura cristalina cambiará. En este momento, se cree que partículas finas procederán fácilmente a sinterizarse. De la misma manera, también se cree que el fosfato de Zn y el ácido orgánico de Zn se descompondrán al ser calentados. Un compuesto con baja solubilidad en agua, tal como hidróxido de Zn y fosfato de Zn, se puede aplicar a una chapa de acero metalizada con Al en un estado de solución. Además, se cree que hidróxido de Zn y ácido orgánico de Zn se precipitan como compuestos en la etapa de horneado tras la aplicación o la etapa de calentamiento en el momento de estampación en caliente, pero comparado con una solución dispersada en agua, no hay agregación secundaria en agua y la precipitación ocurre en una forma más fina. Por lo tanto, se cree que las partículas precipitadas se sinterizan y por lo tanto la resistencia como recubrimiento se puede mantener fácilmente.

La capa de recubrimiento superficial mejora la lubricidad, por lo que incluso con una chapa de acero metalizada con Al que es inferior en conformabilidad, la conformabilidad en el momento de conformación en prensa en caliente se



puede mejorar. Además, es posible disfrutar de la excelente resistencia a corrosión de la chapa de acero metalizada con Al. Además, la excelente lubricidad de la capa de recubrimiento superficial suprime la adhesión de los compuestos intermetálicos de Al-Fe sobre la matriz.

5 Incluso si se pulveriza la capa de metalización de Al, la capa de recubrimiento superficial que contiene el compuesto de Zn puede impedir que se adhiera polvo (polvo de compuesto intermetálico Al-Fe) a la matriz que se usa para la posterior conformación en prensa en caliente. Por consiguiente, se vuelve innecesaria una etapa de retirar el polvo del compuesto intermetálico Al-Fe que se adhiere a la matriz etc., por lo que se puede mejorar aún más la productividad del producto conformado.

10 Además, la capa de recubrimiento superficial puede jugar el rol de una capa protectora que protege contra daño a la capa de metalización de Al que puede ocurrir en el momento de conformación en prensa en caliente y puede mejorar la conformabilidad. Es más, la capa de recubrimiento superficial no reduce la soldabilidad por puntos y la adhesión de recubrimiento u otros aspectos de prestaciones. Si la solución de tratamiento cuando se forma la capa de recubrimiento superficial tiene solubilidad en agua, la soldabilidad por puntos y adhesión de recubrimiento se deterioran. Si la solución de tratamiento tiene alta solubilidad en agua, la solución de tratamiento aplicada se va fácilmente de la chapa de acero y la capacidad de deposición se deteriora.

15 Es más, la capa de recubrimiento superficial puede mejorar enormemente la resistencia a corrosión recubierta y puede reducir la cantidad de deposición de Al de la capa de metalización de Al comparada con el pasado. Como resultado, incluso cuando se realiza rápidamente la conformación en prensa en caliente, se puede reducir la adhesión y se aumenta aún más la productividad del producto conformado.

Método de prensa en caliente

20 A continuación, se explicará el método para prensar en caliente la chapa de acero para uso en prensa en caliente de la presente invención.

25 En el método de prensa en caliente de la presente invención, primero, se estampa la chapa de acero metalizada para uso en prensa en caliente según sea necesario, luego se calienta a alta temperatura para ablandar la chapa de acero metalizada para uso en prensa en caliente. Además, la chapa de acero metalizada ablandada para uso en prensa en caliente se conforma en prensa para darle forma, luego es enfriada. Al ablandar la chapa de acero metalizada para uso en prensa en caliente una vez de esta manera, es posible realizar fácilmente la subsiguiente conformación en prensa. Además, la chapa de acero metalizada para uso en prensa en caliente de la presente invención puede ser endurecida por calentamiento y enfriamiento y obtener una resistencia a la tracción de aproximadamente 1500 MPa o más alta.

30 Como método de calentamiento, además del horno eléctrico habitual, se puede emplear un horno de tubo radiante, horno de infrarrojos, etc.

35 La chapa de acero metalizada con Al se funde si se calienta al punto de fusión o más y simultáneamente se difunde con Fe por lo que la fase de Al cambia a la fase de aleación Al-Fe y fase de aleación Al-Fe-Si. La fase de aleación Al-Fe y fase de aleación Al-Fe-Si tienen altos puntos de fusión de 1150° C o así. La fase Al-Fe y la fase Al-Fe-Si vienen en una pluralidad de tipos y si calientan a alta temperatura o se calientan durante mucho tiempo, cambia a la fase de aleación de concentración más alta de Fe.

40 El estado de superficie que es deseable para el producto conformado final es un estado aleado hasta la superficie y un estado donde la concentración de Fe en la fase de aleación no es tan alta. Si queda Al sin alea, únicamente esta parte se corroe rápidamente, la resistencia a corrosión recubierta se deteriora, y ocurren ampollas de manera extremadamente fácil, por lo que esto no es deseable. Por otro lado, si la concentración de Fe en la fase de aleación se vuelve demasiado alta, la propia fase de aleación cae en resistencia a corrosión, la resistencia a corrosión recubierta se deteriora, y ocurren fácilmente ampollas. Esto es, la resistencia a corrosión de la fase de aleación depende de la concentración de Al en la fase de aleación. Por lo tanto, para mejorar la resistencia a corrosión recubierta, el estado de aleación es controlado por la cantidad de deposición de Al y las condiciones de calentamiento.

45 En la presente invención, la velocidad media de elevación de temperatura en la región de temperatura de 50° C a una temperatura 10° C menor que la temperatura pico máxima es preferiblemente de 10 a 300° C/s. La velocidad media de elevación de temperatura gobierna la productividad en conformación en prensa de chapa de acero metalizada para uso en prensa en caliente. Si la velocidad media de elevación de temperatura es menos de 10° C/s, el ablandamiento de la chapa de acero para uso en prensa en caliente requiere tiempo. Por otro lado, si es más de 300° C, el ablandamiento es rápido, pero la aleación de la capa de metalización se vuelve notable y provoca pulverización. La velocidad media general de elevación de temperatura es, en caso de calentamiento en la atmósfera, aproximadamente 5° C/s. Una velocidad media de elevación de temperatura de 100° C/s o más se puede lograr mediante calentamiento óhmico o calentamiento por inducción a alta frecuencia.

65

La chapa de acero metalizada para uso en prensa en caliente de la presente invención puede realizar una alta velocidad media de elevación de temperatura, por lo que se puede mejorar la productividad del producto conformado. Además, la velocidad media de elevación de temperatura tiene un efecto sobre la composición química y el grosor de la fase de aleación Al-Fe, por lo que es uno de los factores importantes en el control de la calidad en la chapa de acero metalizada para uso en prensa en caliente. En caso de la chapa de acero metalizada para uso en prensa en caliente de la presente invención, la velocidad de elevación de temperatura se puede aumentar a 300° C/s, por lo que se vuelve posible un intervalo más amplio de control de calidad.

En relación con la temperatura pico máxima, debido al principio del método de prensa en caliente, se necesita calentamiento en la región de austenita, por lo que usualmente se emplea una temperatura de 900 a 950° C o así. En el método de prensa en caliente de la presente invención, la temperatura pico máxima no está particularmente limitada, pero si es menos de 850° C no se obtiene suficiente dureza al templar, por lo que esto no es preferible. Además, la capa de metalización de Al tiene que hacerse una fase de aleación Al-Fe. Desde este punto de vista, no es preferible que la temperatura pico máxima sea menos de 850° C. Por otro lado, si la temperatura pico máxima supera los 1000° C, la aleación no continuará demasiado lejos, la concentración de Fe en la fase de aleación Al-Fe aumentará, y se invitará a una caída en la resistencia a corrosión recubierta. El límite superior de la temperatura pico máxima no se puede definir cruzando la tablero dado que depende también de la velocidad de elevación de temperatura y de la cantidad de deposición de Al, pero incluso si se considera la economía, no es preferible hacer que la temperatura pico máxima sea 1100° C o más.

Efectos ventajosos de chapa de acero metalizada para uso en prensa en caliente y método de prensa en caliente de Presente Invención. La chapa de acero metalizada para uso en prensa en caliente de la presente invención tiene una capa de recubrimiento superficial que consiste en uno o más compuestos de Zn y un aglutinante, en particular que contiene hidróxido de Zn, por lo que se realizar una alta lubricidad y se mejora la convertibilidad química. Además, la chapa de acero metalizada para uso en prensa en caliente de la presente invención es resistente a desprendimiento del recubrimiento tras la conformación. Como resultado, se impide adhesión de los compuestos intermetálicos Al-Fe a la matriz, se mejora la conformabilidad y la productividad en el momento de conformación en prensa en caliente, y también se mejora la convertibilidad química tras la conformación en prensa en caliente. Es más, la chapa de acero para uso en prensa en caliente de la presente invención es excelente en adhesión de la capa de metalización de Al y capa de recubrimiento superficial tras la conformación y también excelente en resistencia a corrosión del producto conformado, esto es, la resistencia a corrosión recubierta.

La razón por la que se forma el recubrimiento convertido químicamente debido a un compuesto de Zn tal como hidróxido de Zn no está clara en el presente estadio, pero la reacción de conversión química procede mientras se desencadena una reacción de ataque químico por el ácido del material. La superficie del compuesto intermetálico Al-Fe es extremadamente inerte al ácido, por lo que se supone que la reacción tenga un proceder difícil. Un compuesto de Zn es un compuesto anfotérico y se disuelve en un ácido, por lo que se cree que reacciona con una solución de conversión química.

#### Ejemplos

A continuación, se mostrarán ejemplos mientras se explica aún más la presente invención. Obsérvese que la presente invención no se limita a los ejemplos que se muestran a continuación.

#### Ejemplo 1

Se usó una chapa de acero laminada en frío de la composición química que se muestra en la Tabla 1 (grosor de chapa 1,4 mm). Esta chapa de acero laminada en frío se metalizó con Al mediante el proceso de Sendzimir. La temperatura de recocido fue de aproximadamente 800° C, el baño de metalización con Al contenía Si: 9 %, y se contenía Fe que se eluyó desde la chapa de acero laminada en frío. La cantidad de deposición de Al después de metalizar fue ajustada mediante el método de gas estregado a 160 g/m<sup>2</sup> en ambas superficies. Tras enfriar, se recubrió con una suspensión o solución acuosa que se mostraba en la Tabla 2 mediante una máquina de recubrimiento con rodillos y se horneó a aproximadamente 80° C para producir un material de prueba. Obsérvese que cada solución que se muestra en la Tabla 2 se obtuvo usando reactivos y mezclándolos con agua destilada para formar una suspensión o solución acuosa.

Se evaluaron las características del material de prueba así producido mediante los siguientes métodos. Obsérvese que la velocidad media de elevación de temperatura calentando a 900° C fue de 5° C/s.

#### (1) Lubricidad en caliente

El aparato que se muestra en la figura 1 se usó para evaluar la lubricidad en caliente. Se calentó un material de prueba 150 x 200 mm a 900° C, entonces se empujó una bola de acero contra él desde la parte superior a 700° C para medir la carga de introducción y carga de extracción. El cociente (carga de extracción)/(carga de introducción) se hizo el coeficiente de fricción dinámico.

#### (2) Adhesión de recubrimiento

El material de prueba se insertó en un horno de atmósfera, se calentó a 900° C durante 6 minutos, se sacó, luego se

sujetó inmediatamente en una matriz de acero inoxidable y se enfrió rápidamente. La velocidad de enfriamiento en este momento fue de 150° C/s.

A continuación, el material de prueba se cortó a 50 x 50 mm y se usó para una prueba de arrollamiento. El método fue hacer circular malla a la que aplicó carga de 2,0 kgf (1 kgf es 9,8 N) de adelante y atrás 10 veces sobre una longitud de 30 mm, medir la cantidad de deposición de Zn antes y después de la prueba, y calcular la cantidad de % de reducción.

(3) Soldabilidad por puntos

El material de prueba se insertó en un horno de atmósfera, se calentó a 900° C durante 6 minutos, se sacó, luego se sujetó inmediatamente en una matriz de acero inoxidable y se enfrió rápidamente. La velocidad de enfriamiento en este momento fue de 150° C/s. A continuación, se cortó el material de prueba a 30 x 50 mm y se midió el intervalo de corriente adecuada para soldadura por puntos (diferencia de corriente de límite superior y corriente de límite inferior). Las condiciones de medición fueron de la siguiente manera: La corriente de límite inferior se hizo el valor de corriente cuando el tamaño de botón de soldadura  $4t^{1/2}$  (t: grosor de chapa) fue de 4,4 mm, mientras la corriente de límite superior se hizo la corriente de generación de polvo.

Electrodo: hecho de cromo cobre, tipo DR (tamaño de punta 6 mm, forma de radio 40R)

Tensión aplicada: 400 kgf (1 kgf es de 9,8 N)

Tiempo de electrificación: 12 ciclos (60 Hz)

(4) Resistencia a corrosión recubierta

El material de prueba se insertó en un horno de atmósfera, se calentó a 900° C durante 6 minutos, se sacó, luego se sujetó inmediatamente en una matriz de acero inoxidable y se enfrió rápidamente. La velocidad de enfriamiento en este momento fue de 150° C/s. A continuación, se cortó el material de prueba a 70 x 150 mm y fue convertido químicamente usando una solución de conversión química (PB-SX35) hecha por Japan Parkerizing, luego se le dio un recubrimiento por electrodeposición (Powernix 110) hecho por Nippon Paint y se horneó a 170° C para formar un recubrimiento de 20 µm.

Se evaluó la resistencia a corrosión recubierta basada en la JASO M609 de la Sociedad de Ingenieros de Automoción de Japón. El recubrimiento se cortó transversal por adelantado mediante un cortador y se midió la anchura de ampollas desde los cortes en cruz después de una prueba de corrosión de 180 ciclos (60 día) (valor máximo de un lado). El material de referencia fue una chapa de acero general a prueba de corrosión que comprendía chapa de acero galvano-recocida sumergida en caliente con cinc depositado a 45 g/m<sup>2</sup> por superficie. Si la resistencia a corrosión recubierta es mejor que el material de referencia, es posible el uso como chapa de acero a prueba de corrosión. Obsérvese que la anchura de las ampollas del material de referencia fue de 7 mm.

Tabla 1. Composición química del Material a Prueba (% en masa)

C	Si	Mn	P	S	Ti	B	Al
0,22	0,12	1,25	0,01	0,005	0,02	0,003	0,04

Tabla 2

Compuesto	A	B	C	D	E	F	G	H
Solución de tratamiento de recubrimiento	Zn(OH) <sub>2</sub> Suspensión	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Suspensión	Zn(C <sub>17</sub> H <sub>33</sub> COO) <sub>2</sub> Suspensión	Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Solución acuosa	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>14</sub> Zn·3H <sub>2</sub> O Suspensión	ZnO Suspensión	ZnSO <sub>4</sub> Solución acuosa	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Solución acuosa
Concentración (g/l)*1	200	200	200	200	200	200	200	200
Cant. de deposición 2*	1 g/m <sup>2</sup>	1 g/m <sup>2</sup>	1 g/m <sup>2</sup>	1 g/m <sup>2</sup>	1 g/m <sup>2</sup>	1 g/m <sup>2</sup>	1 g/m <sup>2</sup>	1 g/m <sup>2</sup>

\*1. Inclusión, en % en masa, del 20 % de resina de uretano con respecto a compuestos de Zn además de compuestos de Zn.

\*2. Cantidad cuando todo el Compuesto de Zn B no es según las reivindicaciones.

Tabla 3

N.º	Compuesto	Lubricidad en caliente	Adhesión de recubrimiento	Soldabilidad por puntos	Resistencia a corrosión recubierta	Comentarios
1	A	0,74	8 %	2,1 kA	1,8 mm	Inv. ex.
2	B	0,74	9 %	2,2 kA	2,2 mm	No inv. ex.
3	C	0,75	7 %	2,0 kA	2,3 mm	Inv. ex.
4	D	0,76	5 %	2,2 kA	2,1 mm	Inv. ex.
5	E	0,79	9 %	2,0 kA	2,4 mm	Inv. ex.
6	F	0,75	25 %	2,0 kA	2,0 mm	Comp. ex.
7	No tratado	0,95	-	2,1 kA	6,0 mm	Conv. ex.
8	A+5 %G	0,76	9 %	2,0 kA	2,2 mm	Inv. ex.
9	A+D	0,73	10 %	2,2 kA	2,1 mm	Inv. ex.
10	A+5 %H	0,77	10 %	2,0 kA	2,5 mm	Inv. ex.
11	G	0,92	20 %	1,4 kA	4,5 mm	Comp. ex.
12	H	0,77	23 %	1,5 kA	5,2 mm	Comp. ex.
13	A+10 %G	0,77	11 %	1,9 kA	2,4 mm	Inv. ex.
14	A+10 %H	0,78	11 %	1,8 kA	2,7 mm	Inv. ex.
15	A+15 %G	0,81	14 %	0,9 kA	3,5 mm	Comp. ex.
16	A+15 %H	0,82	14 %	0,8 kA	4,1 mm	Comp. ex.

Nota 1) "A+D" indica inclusión de A y D en cantidades iguales. La cantidad de deposición del recubrimiento superficial se hizo de 1 g/m<sup>2</sup> en cantidad total de Zn.

5 Nota 2) "A+5 al 15 %G" indica inclusión de G del 5 al 15 % en % en masa con respecto a A. La cantidad de deposición del recubrimiento superficial se hizo 1 g/m<sup>2</sup> por cantidad total de Zn.

Nota 3) "A+5 al 15 %H" indica inclusión de H del 5 al 15 % en % en masa con respecto a A. La cantidad de deposición del recubrimiento superficial se hizo 1 g/m<sup>2</sup> por cantidad total de Zn.

10 Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 3. La lubricidad en caliente se muestra mediante el coeficiente de fricción dinámico medido, la adhesión de recubrimiento se muestra mediante la cantidad de reducción de Zn% antes y después del calentamiento, la soldabilidad por puntos se muestra mediante el intervalo de corriente adecuado, y la resistencia a corrosión recubierta se muestra mediante la anchura de ampollas. Obsérvese que el n.º 7 fue chapa de acero metalizada con Al sin formación de una capa de recubrimiento superficial.

15 A partir de la tabla 3, se confirmó que al formar capas de recubrimiento superficial que contienen compuestos de Zn de A y C a E, es posible mejorar la lubricidad en caliente, la adhesión de recubrimiento y la resistencia a corrosión recubierta sin provocar el deterioro de la soldabilidad por puntos.

20 Aquí, el N.º 6 es un ejemplo comparativo donde se recubre con una solución de tratamiento que comprende una suspensión de ZnO y un aglutinante con base de uretano mezclados juntos. Si bien la lubricidad en caliente y la resistencia a corrosión recubierta fueron excelentes, la adhesión de recubrimiento era del 25 % o notablemente inferior comparada con los ejemplos de la invención.

25 Además, los ejemplos comparativos donde se forman capas de recubrimiento superficial que contienen compuestos de Zn de G y H (Nos. 11 y 12) eran inferiores en adhesión de recubrimiento y soldabilidad por puntos. Esto es porque las soluciones de tratamiento que contienen los compuestos G y H son altas en solubilidad en agua, fácilmente corren cuando se recubre sobre chapa de acero metalizada con Al, y son inferiores en capacidad de deposición. Sin embargo, como se muestra en los n.ºs 8 y 10, si el contenido en las capas de recubrimiento superficial de G y H es, en % en masa, 10 % o menos, se confirmó que el efecto sobre el deterioro de la adhesión de recubrimiento y la soldabilidad por puntos fue pequeño.

35 A continuación, cambiando la cantidad de deposición de capa de recubrimiento superficial y evaluando la lubricidad en caliente se determinó la medida en la que se forma un recubrimiento superficial que contiene un compuesto de Zn. La cantidad de deposición del recubrimiento superficial se evaluó mediante la cantidad de deposición de Zn en el recubrimiento superficial. La solución de tratamiento usado fue una que contenía el compuesto de Zn de A de la tabla 2. Los resultados se muestran en la figura 2.

40 Como está claro de la figura 2, se confirmó que con una cantidad de deposición de Zn de 0,5 g/m<sup>2</sup> o más, más preferiblemente 1 g/m<sup>2</sup> o más, se puede mejorar la lubricidad en caliente. Los diversos valores en la figura 2 se muestran en la Tabla 4. Como está claro de la tabla 4, se confirmó que con una cantidad de deposición de Zn de 2 g/m<sup>2</sup>, el valor del coeficiente de fricción en caliente se saturó.

Tabla 4. Coeficiente de Fricción en Caliente

Cant. de deposición (g/m <sup>2</sup> )	0	0,4	0,7	1,1	1,5	2	2,4	2,9	5	7
Coeficiente de Fricción en Caliente	0,95	0,84	0,76	0,71	0,65	0,65	0,66	0,64	0,61	0,6

Ejemplo 2

5 Se preparó una solución de tratamiento cambiando la proporción de adición (%) de una resina de uretano a una suspensión que contenía el compuesto de Zn de A de la tabla 2 con respecto a la Zn(OH)<sub>2</sub>. Esto se aplicó a la chapa de acero metalizada con Al del Ejemplo 1 para formar una capa de recubrimiento superficial y preparar un material de prueba. Las condiciones de horneado fueron las mismas que en el Ejemplo 1. Además, se evaluó la adhesión de este material de prueba. Los métodos de evaluación fueron los mismos que en el Ejemplo 1 excepto porque las evaluaciones se realizaron antes del calentamiento. Esto es, el material de prueba se cortó a 50 x 50 mm y se sometió a prueba de arrollamiento. El método fue hacer circular malla a la que aplicó carga de 1,5 kgf (1 kgf es 9,8 N) de adelante y atrás 10 veces sobre una longitud de 30 mm, medir la cantidad de deposición de Zn antes y después de la prueba, y calcular la cantidad de % de reducción.

15 Tabla 5

Tabla 5. Adhesión de recubrimiento antes de calentar

Proporción de resina	0 %	5 %	9 %	16 %	28 %	50 %
Adhesión antes de calentar	20 %	5 %	1 %	0,2 %	0,2 %	0,2 %

20 Nota: En la invención reivindicada, el contenido de todos los ingredientes aglutinantes a la cantidad total de los compuestos de Zn es del 5 al 30 % en proporción de masa.

Los resultados se muestran en la Tabla 5. Se podría confirmar que la adhesión antes de calentar se mejoró por la adición de resina de uretano. Además, se podría confirmar que incluso si se añade resina de uretano en 16 % o más, el efecto se satura.

25 Ejemplo 3

Se usó una chapa de acero para uso en prensa en caliente de la presente invención que se formó usando una solución de tratamiento que contenía el compuesto de Zn de N.º 1 en el Ejemplo 1.

30 Se usó un horno de rayos infrarrojos para calentar la chapa de acero a una velocidad media de calentamiento de 30° C/segundo para evaluar las características del material de prueba. Los métodos de evaluación fueron similares a los métodos que se han mostrado en el Ejemplo 1 excepto por el método de calentamiento. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 6. La resistencia a corrosión recubierta fue superior al caso de n.º 1 como resultado. Se podría confirmar que el método de calentamiento rápido fue eficaz.

35 Tabla 6. Resultados de evaluación en el momento de aplicación de calentamiento rápido

Compuesto	Lubricidad en caliente	Adhesión de recubrimiento	Soldabilidad por puntos	Resistencia a corrosión recubierta
A	0,75	7 %	2,0 kA	0,9 mm

Ejemplo 4

40 Se usó una chapa de acero laminada en frío de la composición química que se muestra en la Tabla 1 (grosor de chapa 1,4 mm). Esta chapa de acero laminada en frío se metalizó con Al mediante el proceso de Sendzimir. Se cambió la concentración de Si en el baño de metalización con Al a 3, 6, 9, 13, 15, 18 y 21 %. Adicionalmente, contenía Fe que se eluyó desde la chapa de acero laminada en frío. La cantidad de deposición de Al después de metalizar fue ajustada mediante el método de gas estregado a 160 g/m<sup>2</sup> en ambas superficies. Tras enfriar, se recubrió con una solución de tratamiento que contenía el compuesto de Zn mostrada por A en la tabla 2 usando una máquina de recubrimiento con rodillos y se horneó a aproximadamente 80° C para producir materiales de prueba. Se evaluaron características de estos materiales de prueba mediante métodos similares al Ejemplo 1. Obsérvese que la cantidad de deposición de Zn fue en cada caso aproximadamente 1 g/m<sup>2</sup>. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 7. Como está claro de la tabla 7, se podría considerar que cuando la concentración de Si es del 3 al 15 %, la resistencia a corrosión recubierta es particularmente excelente.

Tabla 7

Concentración de Si (% en masa)	Lubricidad caliente	Adhesión de recubrimiento	Soldabilidad por puntos	Resistencia a corrosión recubierta
3	0,74	13 %	2,2 kA	2,2 mm
6	0,73	10 %	2,1 kA	1,9 mm
9	0,74	9 %	2,1 kA	1,8 mm
13	0,73	9 %	2,1 kA	1,8 mm
15	0,74	9 %	2,0 kA	1,7 mm
18	0,73	12 %	2,0 kA	2,3 mm
21	0,74	13 %	1,9 kA	2,3 mm

5 Como se ha explicado anteriormente, si bien se explican en detalle realizaciones preferidas de la presente invención, la presente invención no se limita a estas realizaciones. Las realizaciones que están dentro del alcance descrito en las reivindicaciones se considerarán incluidas en la presente invención.

Aplicabilidad industrial

10 Según la presente invención, cuando se prensa en caliente la chapa de acero metalizada con Al, como la lubricidad es buena y la facilidad de trabajo se mejora, se puede formar en prensa una forma más complicada de producto conformado que en el pasado. Es más, se puede ahorrar mano de obra en el mantenimiento y la inspección de la matriz de prensa en caliente y se puede mejorar la productividad del producto conformado. El producto conformado tras conformación en prensa en caliente también tiene buena convertibilidad química, por lo que también se puede mejorar la capacidad de pintar y la resistencia a corrosión del producto conformado final. De esta manera, la  
15 presente invención permite expandir el prensado en caliente de chapa de acero metalizada con Al a la industria del automóvil, etc. Por lo tanto, la presente invención es de alto valor de aplicación en la industria.

## REIVINDICACIONES

1. Una chapa de acero metalizada para uso en prensa en caliente **caracterizada por** ser una chapa de acero metalizada para uso en prensa en caliente que consiste en una chapa de acero, una capa de metalización de Al que se forma en una superficie o ambas superficies de dicha chapa de acero, y una capa de recubrimiento superficial que se forma sobre dicha capa de metalización de Al, en donde la composición química de dicha capa de metalización de Al contiene 50 % en peso o más de Al, y dicha capa de recubrimiento superficial consiste en uno o más compuestos de Zn y un aglutinante, en donde al menos un compuesto de Zn se selecciona del grupo que consiste en hidróxido de Zn, acetato de Zn, citrato de Zn, oxalato de Zn, oleato de Zn, Zn sales de ácidos de hidroxilo, y gluconato de Zn; por lo que los compuestos de Zn contienen opcionalmente además uno o ambos de sulfato de Zn y nitrato de Zn, en donde, como contenido de dichos compuestos de Zn, el uno o ambos de sulfato de Zn y nitrato de Zn están contenidos en respectivamente 10 % en masa o menos; y el aglutinante contiene al menos uno de un ingrediente de resina, agente de acoplamiento de silano y sílice, y el contenido del ingrediente de resina, el agente de acoplamiento de silano, la sílice y otros ingredientes aglutinantes en el recubrimiento superficial suman juntos, en proporción de masa a la cantidad total de los compuestos de Zn, del 5 al 30 %.
2. La chapa de acero metalizada para uso en prensa en caliente según la reivindicación 1, **caracterizada por que** la cantidad de deposición del uno o más compuestos de Zn en dicha capa de recubrimiento superficial es de 0,5 a 7 g/m<sup>2</sup> por superficie como Zn.
3. La chapa de acero metalizada para uso en prensa en caliente según la reivindicación 2, **caracterizada por que** dicho recubrimiento superficial contiene, además de dichos compuestos de Zn, al menos uno de un ingrediente de resina, agente de acoplamiento de silano, o sílice en una cantidad total del 5 al 30 % en proporción de masa con respecto a la cantidad total de dichos compuestos de Zn.
4. La chapa de acero metalizada para uso en prensa en caliente según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada por que** dicha capa de metalización de Al contiene Si: del 3 al 15 % en peso.
5. Un método para prensar en caliente una chapa de acero metalizada, **caracterizado por** estampar una chapa de acero metalizada según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, luego calentarla, y prensar dicha chapa de acero metalizada calentada.
6. El método para prensar en caliente chapa de acero metalizada según la reivindicación 5, **caracterizado por que** en el calentamiento antes del prensado, la velocidad media de elevación de temperatura es de 10 a 300° C/s en el momento que dicha chapa de acero metalizada es calentada por calentamiento óhmico o calentamiento por inducción desde 50° C a una temperatura 10° C menor que la temperatura pico máxima de 850° C a 1100° C.

FIG. 1

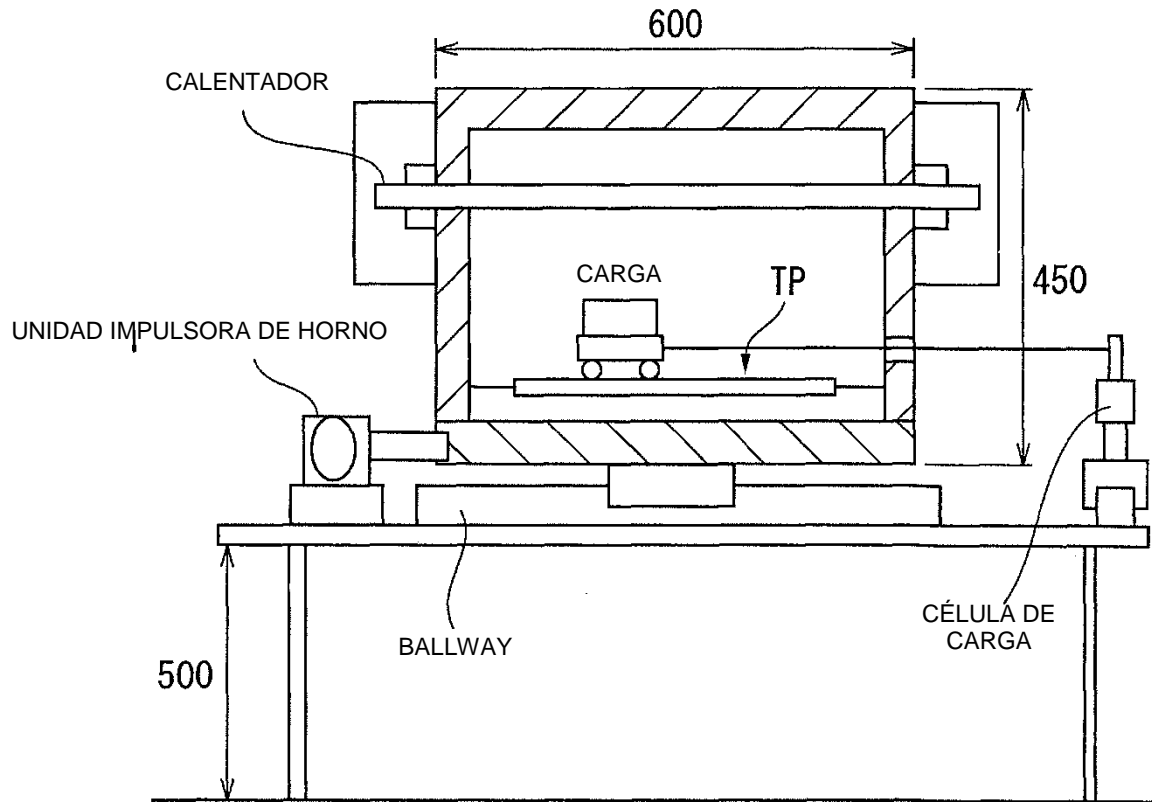




FIG. 2

