



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0809237-0 B1

(22) Data do Depósito: 14/03/2008

(45) Data de Concessão: 31/07/2018



(54) Título: MATERIAL DE AÇO COM LIGA ELETRODEPOSITADA À BASE DE MG

(51) Int.Cl.: C23C 2/04; C22C 18/00; C22C 18/02; C22C 18/04; C22C 23/04; C23C 2/02

(30) Prioridade Unionista: 15/03/2007 JP 2007-066740, 19/09/2007 JP 2007-242561

(73) Titular(es): NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION

(72) Inventor(es): KOHEI TAKUDA; KOICHI NOSE

(85) Data do Início da Fase Nacional: 15/09/2009

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"MATERIAL DE AÇO COM LIGA ELETRODEPOSITADA À BASE DE MG"**.

Campo Técnico

A presente invenção refere-se a uma material de aço com liga
5 eletrodepositada à base de Mg fornecida com uma alta liga de composição de Mg (liga à base de Mg).

Técnica Antecedente

Como um material de aço eletrodepositado por imersão a quente, um material de aço com Zn eletrodepositado por imersão a quente está
10 sendo usado em uma ampla faixa de usos tais como indústria automobilística, materiais de construção, uso em eletrodomésticos, etc. Geralmente, uma grande quantidade de metal depositado por eletrodeposição é eficaz com o propósito de assegurar um efeito inoxidável a longo prazo.

Isto se deve ao fato de que, com eletrodeposição de Zn, a taxa
15 de corrosão da camada eletrodepositada é, por si só, mais lenta do que o ferro do material de aço, e mesmo em locais onde o ferro está exposto, o baixo potencial de corrosão do Zn exibe uma habilidade à prova de corrosão anódica com relação ao material de aço.

Esses efeitos de resistente à corrosão e à prova de corrosão são
20 obtidos pelo consumo do Zn, de modo que quanto maior a quantidade de Zn por unidade de área, maior é o tempo durante o qual os efeitos de resistência à corrosão e à prova de corrosão podem ser mantidos.

Por outro lado, se a quantidade de deposição de Zn se torna maior, a trabalhabilidade, a soldabilidade, e outras características requeridas
25 para o material de aço tendem a se deteriorar. Por esta razão, na eletrodeposição de Zn, se possível a exibição de uma alta resistência à corrosão, por uma menor quantidade de deposição está sendo pensada.

Além disso, em anos recentes, a depleção de recursos de Zn tem sido considerada um problema. Para reduzir a quantidade de Zn, a ele-
30 trodeposição de Zn, tendo uma alta resistência à corrosão por uma baixa quantidade de deposição está sendo considerada.

Para obter-se uma resistência à corrosão suficiente, por uma

baixa quantidade de deposição de Zn por eletrodeposição, um elemento de liga é adicionado à eletrodeposição do Zn para melhorar a resistência à corrosão. Até agora, numerosas tentativas têm sido feitas. Na realidade, eletrodeposição de ligas de Zn-Ni, Zn-Fe, etc, estão sendo amplamente usadas, em particular para chapas de aço para automóveis. Eletrodeposições de ligas de Zn-Al também estão sendo amplamente usadas em sua maior parte para materiais de construção.

Particularmente, para melhorar a resistência à corrosão de eletrodeposições de ligas de Zn-Al, estão sendo desenvolvidos métodos de adição de Mg ou Si. Por exemplo, eletrodeposição de camadas de liga de aço superior em resistência à corrosão relatadas no Pedido de Patente Japonesa (A) N° 2002-60978, contém, por percentagem de massa, Al: 1 a 50% e Mg: 0,1 a 20%. Além disso, na eletrodeposição da camada de Zn-Mb relatada no Pedido de Patente Japonesa (A) N° 2005-82834, a camada de eletrodeposição contém, por percentual de massa, 0,05 a 3% de Mg, e portanto a resistência à corrosão é obtida. No histórico anterior, o conteúdo de Mg da camada de eletrodeposição é no máximo de 20% ou menos, por percentagem de massa.

Dessa forma, no histórico anterior, o conteúdo de Mg tem sido mantido baixo. Há, principalmente, três razões para isto: a primeira razão é que com a adição de Mg em uma alta concentração, a possibilidade de elevação do ponto de fusão do banho de eletrodeposição aumenta e que mesmo depois da eletrodeposição, aparece a possibilidade de formação de compostos intermetálicos causando a deterioração da trabalhabilidade.

Ao adicionar Mg ao banho de Zn, o Mg pode, de uma maneira relativamente fácil, se dissolver até 3%, mais ou menos, por percentagem de massa. Isto acontece porque o Mg adicionado forma $MgZn_2$ (composto intermetálico), e este $MgZn_2$ forma um composto eutético com Zn e força a queda do ponto de fusão.

Contudo, se Mg for adicionado em mais de 3%, a quantidade de formação de $MgZn_2$ é aumentada e o resultado desvia de uma composição eutética e, assim, o ponto de fusão do banho de eletrodeposição aumenta

rapidamente, e a viscosidade do banho de eletrodeposição aumenta.

Além disso, se a quantidade de adição de Mg se torna próxima de 20%, o Mg adicionado forma insolúveis e a quantidade de escória produzida aumenta. O Mg forma insolúveis e quantidade de escória produzida
5 aumenta. O Mg se acumula da escória na superfície do banho de eletrodeposição em alta concentração. Dependendo da atmosfera, isto entra em ignição na superfície do banho. A eletrodeposição se torna difícil.

Alem disso, se adição de Mg em uma alta concentração de 10% ou mais, compostos intermetálicos e uma camada de liga são formados em
10 grandes quantidades na camada de eletrodeposição da liga depois da solidificação.

Os compostos intermetálicos presentes na camada de eletrodeposição da liga e a camada de liga formada no contorno da chapa de aço e a camada de eletrodeposição são pobres em deformabilidade plástica, então
15 se for usada uma composição no banho de eletrodeposição contendo Mg em alta concentração, uma camada de eletrodeposição pobre em trabalhabilidade é formada, e os problemas de fissura da camada de eletrodeposição e descascamento da chapa de aço se tornam marcantes.

Devido às condições acima permitirem a formação de eletrodeposição e o problema de trabalhabilidade da camada de eletrodeposição, até
20 agora a quantidade de Mg adicionada tem sido considerada limitada em torno de uma percentagem de massa de cerca de 20%.

A segunda razão porque o conteúdo de Mg tem sido mantida baixo é que Mg é pobre em reatividade com Fe. Mg não forma compostos
25 intermetálicos com Fe e não dissolve o Fe em hipótese alguma (por exemplo, Journal of the Japan Institute of Metals, vol. 59, nº 3 (1995), p. 284-289).

Além disso, o Mg se oxida facilmente. Um filme de óxido de Mg provoca a deterioração da molhabilidade com Fe resultando na deterioração da adesão.

30 Mesmo com a eletrodeposição da liga Zn-Mg ou eletrodeposição da liga Zn-Mg-Al, a quantidade ativa de Zn ou Al se torna menor devido ao Mg adicionado. A formação de uma camada da liga Zn-Fe ou da liga Al-Fe

contribuindo para a adesão entre a camada de eletrodeposição e o Fe é, portanto, suprimida.

Como resultado, na eletrodeposição da liga Zn-Mg, quanto mais alta a concentração de Mg, maior é a dificuldade de assegurar a adesão. Por ocasião do trabalho, a camada de eletrodeposição facilmente se descasca, etc. Portanto, somente foi possível fabricar um material de aço com liga eletrodepositada inferior em propriedades materiais.

A terceira razão porque o conteúdo de Mg foi mantido baixo é que acreditava-se que, com uma composição de eletrodeposição contendo Mg em alta concentração, a resistência à corrosão se torna pobre.

O Mg se oxida mais facilmente entre os metais de uso prático, mesmo com ligas de eletrodeposição com uma concentração de uma percentagem de massa de 50% ou mais, acreditava-se que o Mg oxidaria e a resistência à corrosão se tornaria pobre, e praticamente seria inexistente.

Devido a essas razões, um material de aço provido com uma camada de eletrodeposição de Zn por imersão a quente, contendo Mg em uma alta concentração apresenta problemas de produção e performance, e não tem existido até agora.

Um método de produção de chapa de aço eletrodepositada, provida com uma camada de eletrodeposição de liga de Zn-Mg, contendo 35% de percentagem de massa ou mais de Mg por eletrogalvanização é descrito no Pedido de Patente Japonesa (A) N° 8-13186.

Até agora, os métodos para produção de material de aço eletrodepositado provido com uma camada de Zn-Mg, contendo Mg em alta concentração, têm sido ineficientes, tais como métodos de eletrogalvanização usando sais fundidos ou solventes não-aquosos. Um método de produção usando a eficiência superior do método de eletrodeposição por imersão a quente ainda não foi proposto.

Além disso, o método de produção de chapas de aço com Zn-Mg eletrodepositado, usando o método de eletrodeposição por deposição de vapor, usando o baixo ponto de fusão e alta pressão de vapor do Mg, foi apresentado no "Nisshin Steel Technical Reports, N° 78 (1998), 18-27".

De acordo com esse método de produção, acredita-se ser possível produzir chapas de aço eletrodepositadas, providas com uma camada de eletrodeposição contendo Mg em alta concentração, porém uma deposição de vapor da ordem de $Zn \rightarrow Mg \rightarrow Zn$ é necessária. Se comparado ao método de eletrodeposição por imersão quente, é um método ineficiente de produção.

Além disso, a concentração de Mg da camada de eletrodeposição de uma chapa de aço com Zn-Mg eletrodepositada, produzida pelo método de produção descrito em "Nisshin Steel Technical Reports, N°. 78 (1998), 18-27" é de 11 a 13 de massa%. Uma camada eletrodeposição de liga de Mg-Zn, contendo Mg em alta concentração não está sendo estudada e seu desempenho não foi descrito até agora.

A concentração de Mg da camada de eletrodeposição dos materiais de aço eletrodepositado por imersão a quente descrita até agora, tem sido de, no máximo, por percentagem de massa, apenas 20%. Quase todas as pesquisas neste campo têm sido limitadas à faixa de Mg de 20%, ou menos.

Até agora, eletrodeposição por imersão a quente contendo Mg em alta concentração, na realidade nunca esteve em estudo. Portanto, as propriedades de uma camada de eletrodeposição por imersão a quente, contendo Mg em alta concentração, nunca foram esclarecidas até agora.

Descrição da Invenção

A presente invenção tem como objetivo a provisão de um material de aço com uma liga de metal eletrodepositado por imersão a quente, contendo um material de aço eletrodepositado provido com uma camada de eletrodeposição por imersão a quente de uma liga de Mg-Zn contendo Mg em alta concentração e obtendo tanto adesão como resistência à corrosão.

Os inventores estudaram a adição de Mg em alta concentração como um meio de obter uma alta resistência à corrosão em uma eletrodeposição por imersão a quente.

Como resultado, os inventores descobriram que, estabelecendo-se a composição do banho em uma faixa específica de composição em um

banho de eletrodeposição Mg-base-Zn, contendo Mg em alta concentração, é possível abaixar o ponto de fusão do banho de eletrodeposição por imersão a quente para menos do que o ponto de ignição do Mg, e reduzir ambas a viscosidade do banho de eletrodeposição e a quantidade de produção de escória, e ser possível a produção de uma material de aço eletrodepositado, provido com uma camada de eletrodeposição de liga base Mg por imersão a quente. Note que "Mg-base-Zn" será algumas vezes referida como "Mg-Zn".

Além disso, os inventores investigaram as propriedades físicas e a estrutura de seção transversal dessa camada de eletrodeposição de liga Mg-Zn como um resultado descoberto que em uma eletrodeposição de liga de baixo Mg, a formação de uma camada de liga Zn-Fe, etc, contribuindo para adesão da eletrodeposição, foi suprimida, mas com a inclusão de Mg em alta concentração, se o Zn está presente na camada de eletrodeposição, em uma certa extensão, o Fe difunde do material da matriz para a camada de eletrodeposição e habilita a adesão ser garantida.

Além disso, descobriu-se que a adesão de uma camada de liga eletrodepositada a Mg-base-Zn, com uma chapa de aço é adicionalmente melhorada se a pré-eletrodeposição é aplicada à chapa de aço com um filme metálico de Ni, Cu, Sn, etc.

Mais ainda, os inventores descobriram que, na parte da faixa de composição da presente invenção, é possível formar uma fase amorfa com uma taxa de resfriamento prática e que, se a fase amorfa se torna uma percentagem de volume de 5% ou mais, os defeitos que formam os pontos de partida da escória, e a fissura da camada de eletrodeposição e os efeitos prejudiciais de compostos intermetálicos podem ser suprimidos.

Mais ainda, os inventores descobriram que a resistência à corrosão da camada de liga eletrodepositada à base de Mg da presente invenção é superior àquela da camada convencional de eletrodeposição de zinco por imersão a quente, mas por incorporação da fase amorfa, a resistência à corrosão é melhorada acima da camada de eletrodeposição da mesma composição, porém consistindo somente uma fase cristalina, dependendo das condições de uso.

Mesmo se camada de eletrodeposição não é uma fase amorfa, mas uma fase cristalina, na parte da faixa de composição da presente invenção, é possível imobilizar a fase estável de alta temperatura, não existindo o estado de equilíbrio na temperatura ambiente como é até a temperatura ambiente por uma taxa de resfriamento prática.

Além disso, os inventores descobriram que uma camada de eletrodeposição contendo essa fase estável de alta temperatura tem uma resistência à corrosão extremamente superior e habilidade de revestimento anódico à prova de corrosão, podendo ser utilizada como uma camada de alta resistência á corrosão e uma camada de eletrodeposição com alta habilidade de revestimento anódico à prova de corrosão como jamais existiu no passado.

A dificuldade de formar uma camada de eletrodeposição contendo uma fase amorfa, uma fase estável a alta temperatura, ou outra fase em 15 desequilíbrio na superfície da chapa de aço é devida ao fato de que depois da eletrodeposição por imersão a quente, é necessário resfriar-se a camada de eletrodeposição por uma alta taxa de resfriamento.

Os inventores estudaram a fácil orientação formando uma camada de eletrodeposição por imersão a quente da liga Mg-Zn contendo essa 20 fase em desequilíbrio sobre a superfície da chapa de aço, e separando o processo de eletrodeposição por imersão a quente e o processo de resfriamento.

Como resultado, eles chegaram à serie de processos térmicos de reaquecimento e rápido resfriamento da chapa de aço com liga eletrodepositada de Mg-Zn por imersão a quente (abaixo, esse reaquecimento e rápido resfriamento algumas vezes são designados como "reaquecimento/resfriamento rápido").

Comumente, se eletrodepositando, então reaquecendo um material de aço eletrodepositado provido com uma camada de eletrodeposição 30 por imersão a quente, contendo Al ou Zn, o Fe suprido a partir de um material de aço eletrodepositado e o Al e/ou Zn na camada de eletrodeposição formam camadas de compostos intermetálicos (ligas) (no que se segue, é

algumas vezes mencionado como "ligação").

Contudo, os inventores descobriram que por reaquecimento/resfriamento rápido através de controle específico de temperatura, em uma faixa específica de composição na camada de eletrodeposição por imersão a quente de liga de Mg-Zn da presente invenção, é possível suprimir a ligação do Fe e Al ou ligação do Fe e Zn.

Isto é, em uma faixa específica de composição a refusão da camada de eletrodeposição quando suprimindo ligação é possível. Utilizando-se isto, mesmo com uma linha ordinária de eletrodeposição não provida com as facilidades usuais de resfriamento super rápido, é possível primeiro processar o resfriamento lento para fabricar material de aço eletrodepositado provido com uma eletrodeposição por imersão a quente de uma fase em equilíbrio de liga de Mg-Zn, então, reaquecer off-line ou on-line e rapidamente resfriar este material de aço para produzir chapa de aço eletrodepositada provida com uma camada de eletrodeposição por imersão a quente com fase em desequilíbrio.

Isto é, separando o rápido processo de resfriamento necessário para obtenção de uma fase em desequilíbrio da parte de eletrodeposição por imersão a quente, se torna possível a fácil formação de uma camada de eletrodeposição por imersão a quente de Mg-Zn com fase em desequilíbrio, contendo uma fase amorfa ou uma fase estável de alta temperatura sobre o material de aço.

A presente invenção foi realizada com base na descoberta acima e tem como seu ponto principal o seguinte:

(1) Um material de aço eletrodepositado à base de Mg, caracterizado por ser provido com uma camada de eletrodeposição por imersão a quente com liga à base de Mg.

(2) Um material de aço com liga eletrodepositada à base de Mg, caracterizado por ser provida com uma camada eletrodepositada por imersão a quente de liga à base de Mg contendo Zn: 15% em atm para menos do que 45% em atm.

(3) Um material de aço com uma liga eletrodepositada à ba-

se de Mg, caracterizada por ser provida com uma camada eletrodepositada por imersão a quente contendo Zn: 15% em atm para menos do que 45% em atm e contendo também um ou mais elementos selecionados de um grupo de elementos A: Si, Ti, Cr, Cu, Fe, Ni, Zr, Nb, Mo, e Ag, em um total de 0,03 para 5% em atm.

(4) Um material de aço com liga eletrodepositada à base de Mg, caracterizada por ser provida com uma camada com liga eletrodepositada por imersão a quente à base de Mg contendo Zn: 15% em atm ou mais, e Mg: acima de 35% em atm e contendo além disso uma ou mais elementos selecionado de um grupo de elementos B: Al, Ca, Y e La, em um total de 0,03 a 15% em atm.

(5) Um material de aço com liga eletrodepositada à base de Mg, caracterizado por ser provida com uma camada eletrodepositada por imersão a quente de liga à base de Mg contendo Zn: 15% atm ou mais, e Mg: acima de 35% em atm e adicionalmente contendo um ou mais elementos selecionadas de um grupo de elementos B: Al, Ca, Y e La (B1), em um total de 0,03 a 15% em atm quando Mg: acima de 55% em atm e (B2) em um total de 2 a 15%, quando Mg: 55% em atm ou menos.

(6) Um material de aço eletrodepositado com liga Mg-base como relatado em (4) ou (5), caracterizado na dita camada de eletrodeposição de liga Mg-base, contendo Mg: 85% em atm ou menos.

(7) Um material aço com liga eletrodepositada Mg-base, como relatado em (4) ou (5), caracterizado na dita camada de eletrodeposição de liga Mg-base, contendo Mg: 55 a 85% em atm.

(8) Um material de aço com liga eletrodepositada de Mg-base como relatado em qualquer um dos (4) a (7), caracterizado na dita camada de eletrodeposição a banho quente de liga Mg-base, contendo além disso, um ou mais elementos selecionados do grupo de elementos A: Si, Ti, Cr, Cu, Fe, Ni, Zr, Nb, Mo e Ag, em um total de 0,03 a 5% em atm.

(9) Um material de aço com liga eletrodepositada à base de Mg por banho a quente, como relatado em qualquer dos (1) a (8), caracterizado na camada de eletrodeposição, por banho a quente, de liga à base de

Mg, contendo Zn: 15% em atm para menos do que 45% em atm, e contendo uma fase amorfa, em uma percentagem de volume de 5% ou mais.

(10) Um material de aço com liga eletrodepositada à base de Mg, caracterizada por ser provida com uma camada com liga eletrodepositada à base de Mg por imersão a quente, contendo Zn: 15% em atm para menos do que 44,97% em atm, contendo ainda um ou mais elementos selecionados do grupo composto de elementos do grupo de elementos A: Si, Ti, Cr, Cu, Fe, Ni, Zr, Nb, Mo e Ag, e do grupo de elementos B': Ca, Y e La, em um total de elementos do grupo de elementos A de 0,03 a 5% em atm, e ainda um total de elementos do grupo de elementos B' de 0,13 a 15% em atm (onde, quando o mencionado total é menor do que 0,03 a 5% em atm, Mg: acima de 55% em atm e quando 5 a 15% em atm, Zn: menos do que 40% em atm), e contendo uma fase amorfa em uma percentagem de volume 5% ou mais.

(11) Um material de aço com liga eletrodepositada à base de Mg, como relatado em qualquer uma dos (1) a (8), caracterizado na mencionada camada com liga à base de Mg, eletrodepositada imersão a quente, contendo um composto intermetálico Zn_3Mg_7 , em uma relação de intensidade de raios X (relação de intensidade de pico de difração de Zn_3Mg_7 (excluindo pico de difração do espaçamento do plano de difração de 0,233 nm) na soma de todas as intensidades de pico de difração que aparecem no espaçamento de plano de difração de 0,1089 a 1,766 nm (excluindo o pico de difração de espaçamento de plano de difração de 0,233 nm)) de 10% ou mais.

(12) Um material de aço com liga eletrodepositada à base de Mg, caracterizada por ser provida com uma camada de eletrodeposição por imersão a quente de liga à base de Mg, contendo Zn: 20% em atm ou mais, e Mg: 50% em atm a 75% em atm, contendo ainda um ou mais elementos selecionados do grupo de elementos B: Al, Ca, Y e La, em um total de 0,03 a 12% em atm (onde o mencionado total é 1 a 12% em atm, contendo Al: 1% em atm ou mais), e contendo um composto intermetálico Zn_3Mg_7 em uma quantidade requerida.

(13) Um material de aço com uma liga eletrodepositada à base de Mg, como relatado em qualquer dos (1) a (8), caracterizada na mencionada camada com uma liga à base de Mg eletrodepositada por imersão a quente, contendo uma fase em desequilíbrio obtida mantendo-se a mencionada camada de eletrodeposição à uma temperatura de um ponto de fusão da eletrodeposição da liga à base de Mg (ponto de fusão de eletrodeposição da liga à base de Mg + 100°C) por 1 minuto ou menos, e então resfriando-a rapidamente).

(14) Um material de aço com liga eletrodepositada à base de Mg, relatado em (13), caracterizado pela fase em desequilíbrio é uma ou ambas fases amorfas e composto intermetálico Zn_3Mg_7 .

(15) Um material de aço com uma liga eletrodepositada à base de Mg como relatada em (13) ou (14), caracterizada no mencionado resfriamento é resfriado em água ou neblina de água.

(16) Um material de aço com uma liga eletrodepositada à base de Mg como relatado em qualquer um dos (1) a (15), caracterizada na interface entre a mencionada camada de eletrodeposição por imersão a quente de uma liga à base de Mg e o material de aço, é provida com uma camada de pré-eletrodeposição constituída de um ou mais elementos selecionado do grupo de metais Ni, Cu, Sn, Cr, Co e Ag.

(17) Um material de aço com uma liga eletrodepositada à base de Mg como descrito em qualquer dos itens (1) a (16), caracterizada na mencionada camada de eletrodeposição por imersão a quente da liga à base de Mg, contém um equilíbrio de Mg e inevitáveis impurezas.

A presente invenção (material de aço com uma liga eletrodepositada à base de Mg) habilita a produção pelo processo usual de eletrodeposição por imersão a quente, sendo superior em sua universalidade e economia.

Além disso, a camada de eletrodeposição por imersão a quente da liga Mg-Zn da presente invenção habilita uma resistência à corrosão superior à camada de eletrodeposição convencional por imersão a quente de Zn enquanto mantém baixa a concentração de Zn, contribuindo assim para a economia de recursos de Zn.

Mais ainda, a camada de eletrodeposição por imersão a quente da liga à base de Mg da presente invenção é excelente não somente na resistência à corrosão, mas também em trabalhabilidade e assim, a presente invenção pode ser amplamente usada como um membro estrutural ou funcional em automóveis, materiais de construção, e utensílios eletrodomésticos.

Breve Descrição dos Desenhos

A figura 1 é uma vista mostrando a região de composição onde o ponto de fusão se torna igual a 580°C ou menos, devido à adição de Al, Ca, Y, e/ou La.

A figura 2 é uma vista mostrando a região de composição onde o ponto de fusão se torna igual a 520°C ou menos, devido à adição de Al, Ca, Y, e/ou La.

A figura 3 é uma vista mostrando a região de composição onde uma fase amorfa é obtida.

A figura 4 é uma vista mostrando um diagrama de fase de liga binária Mg-Zn.

A figura 5 é uma vista mostrando a região de composição onde a liga Zn_3Mg_7 é obtida.

A figura 6 é uma vista mostrando a estrutura de seção transversal de uma camada de eletrodeposição de Mg-25% em atm Zn-5% em atm Ca (fase cristalina).

A figura 7 é uma vista mostrando a estrutura de seção transversal de uma camada de eletrodeposição de Mg-25% em atm Zn-5% em atm Ca (fase amorfa).

A figura 8 é uma vista mostrando um padrão de difração de raios X de uma camada de eletrodeposição de Mg-25% em atm Zn-5% em atm Ca (fase amorfa).

A figura 9 é uma vista mostrando uma imagem FE-TEM (imagem de campo brilhante) próximo da interface de uma camada de eletrodeposição Mg-25% em atm Zn-5% em atm Ca (fase amorfa).

A figura 10 é uma vista mostrando os resultados de análise elementar por EDX, no ponto cruzado na imagem FE-TEM mostrado na figura 9.

A figura 11 é uma vista mostrando um padrão de difração de um feixe de elétrons no ponto cruzado na imagem FE-TEM mostrado na figura 9.

A figura 12 é uma vista mostrando um padrão de difração de raios X de uma camada de eletrodeposição de Mg-25% em atm Zn-5% em atm Ca-4% em atm Al de nº 16 na Tabela 9 (fase amorfa, Zn_3Mg_7).

A figura 13 é uma vista mostrando um padrão de difração de raios X de uma camada de eletrodeposição de Mg-27% em atm Zn-1% em atm Ca-6% em atm Al (Zn_3Mg_7) de nº 3 na Tabela 9.

A figura 14 é uma vista mostrando o padrão de difração dos raios X de uma camada de eletrodeposição de Mg-27% em atm Zn-1% em atm Ca-6% em atm Al de nº 3 na Tabela 9 (na figura 10), o padrão de difração dos raios X da camada de eletrodeposição de Mg-27% em atm Zn-1% em atm Ca-8% em atm Al de nº 6 (na figura 11), o padrão de difração de raios X da camada de eletrodeposição Mg-27% em atm Zn-1% em atm Ca-10% em atm Al de nº 7 (na figura 12), e o padrão de difração de raios X da camada de eletrodeposição Mg-27% em atm Zn-1% em atm Ca-13% em atm Al de nº 8 (na figura 13).

A figura 15 é uma vista mostrando o modo de um ciclo de teste de corrosão.

A figura 16 é uma vista mostrando as aparições de corrosão nos resultados dos testes de ciclo de corrosão de acordo com os materiais de teste da invenção e materiais de teste comparativos.

A figura 17 é uma vista mostrando a morfologia de corrosão na seção transversal da chapa de aço do Material de Teste Comparativo 1.

A figura 18 é uma vista mostrando a morfologia de corrosão na seção transversal da chapa de aço do Material de Teste Comparativo 2.

A figura 19 é uma vista mostrando a morfologia de corrosão na seção transversal dos produtos de corrosão do Material de Teste da Invenção 1 (até 21 ciclos).

A figura 20 é uma vista mostrando a morfologia de corrosão na seção transversal dos produtos de corrosão do Material de Teste da Invenção 1 (depois de 21 ciclos até 56 ciclos).

A figura 21 é uma vista mostrando a morfologia de corrosão na seção transversal dos produtos de corrosão do Material de Teste da Invenção 2 (até 21 ciclos).

5 A figura 22 é uma vista mostrando a morfologia de corrosão na seção transversal dos produtos de corrosão do Material de Teste da Invenção 2 (depois de 21 ciclos até 56 ciclos).

A figura 23 é uma vista mostrando os resultados de exame da seção transversal dos produtos de corrosão formados a 42 ciclos do Material de Teste da Invenção 1 por EPMA.

10 A figura 24 é uma vista mostrando os resultados do exame da seção transversal dos produtos de corrosão formados a 42 ciclos do Material de Teste da Invenção 2 por EPMA.

A figura 25 é uma vista mostrando um diagrama de fase de uma liga de Al-Mg.

15 A figura 26 é uma vista mostrando um diagrama de fase de uma liga de Cu-Mg.

A figura 27 é uma vista mostrando um diagrama de fase de uma liga de Ni-Mg.

A Melhor Maneira de Por em Prática a Invenção

20 A presente invenção será explicada abaixo em detalhes.

Inerentemente, o Mg é um metal de deposição extremamente difícil em um material de aço pelo método de eletrodeposição por imersão a quente. Isso se deve ao fato de que (i) O Mg quase não reage com o Fe e, além disso, (ii) o Mg não se dissolve muito no Fe (mesmo se dissolvesse, 25 cerca de 10 ppm), isto é, é pobre a compatibilidade dos elementos.

Por esta razão, contrariamente, é possível se utilizar a pobre compatibilidade para usar o material de aço como um material de "cadinho" para fusão do Mg. Isto é, se for usado um "cadinho" de aço para fusão do Mg, o "cadinho" não será danificado e o Mg fundido pode ser mantido.

30 Devido às razões acima e a propriedade da atividade da fácil ignição do Mg no ponto de fusão, não tem sido possível formar uma camada de eletrodeposição de Mg, ou uma camada de eletrodeposição de uma liga à

base de Mg, contendo Mg em alta concentração (por exemplo, uma liga de Mg-base-Zn) sobre um material de aço pelo método de eletrodeposição por imersão a quente.

Contudo, o Mg é um metal de baixo potencial de corrosão e um
5 efeito de à prova de corrosão anódica extremamente superior para um material de aço. Os inventores anotaram esse ponto superior e pesquisaram intensivamente a técnica de formação de camada de eletrodeposição de uma liga à base de Mg (por exemplo, liga de Mg-base-Zn, contendo Mg em alta concentração na superfície de um material de aço pelo método de eletrode-
10 posição por imersão a quente. Como resultado, eles descobriram que

(x) Usando-se banho de eletrodeposição de uma liga de Mg-base-Zn constituída de Mg, na qual uma quantidade necessária de Zn é adicionada de modo a eletrodepositar uma chapa de aço, é possível formar uma camada de eletrodeposição de liga de Mg-base-Zn superior em adesão
15 com uma chapa de aço sobre a superfície da chapa de aço.

Note que abaixo, "camada de eletrodeposição da liga" e "camada de eletrodeposição", se não for particularmente explicado, significa uma "camada de eletrodeposição da liga constando de uma fase cristalina" e uma "camada de eletrodeposição constando de uma fase cristalina".

20 No método de formação de uma camada de eletrodeposição de base Mg da presente invenção, a técnica de adicionar Zn ao Mg é empregada com base na descoberta acima (x). Isto é, na presente invenção, a técnica de "adicionar Zn ao Mg" forma a base da presente invenção.

Na tentativa de formar a camada de eletrodeposição de liga à
25 base de Mg, da presente invenção, pela técnica convencional de adição de Mg em alta concentração ao Zn, juntamente com o acréscimo da quantidade de adição do Mg, como explicado acima, a quantidade de $MgZn_2$ produzido aumenta, o ponto de fusão do banho de eletrodeposição se eleva, e a viscosidade da eletrodeposição cresce. A dissolução do Mg no Zn não é mais
30 possível a uma certa concentração. O restante não dissolvido termina com a ignição na atmosfera.

Por outro lado, quando o Zn é adicionado ao Mg como com a

técnica de adição da presente invenção, o fenômeno acima mencionado não aparece. A adição do Zn ao Mg não tem sido considerada até agora, mas os inventores se engajaram em intensa pesquisa e, como resultado, descobriram a técnica de adição do Zn ao Mg.

- 5 Se adicionar Zn ao Mg, uma vez que (Mg: 70% em atm-Zn: 30% em atm) é uma composição eutética, e se a quantidade de Zn adicionado cresce, a viscosidade do banho de eletrodeposição diminui.

 À medida que a liga de Mg exibe diagramas de fase similares ao diagrama de fase da liga Zn-Mg, existem uma liga de Al-Mg, uma liga de Cu-Mg, e uma liga de Ni-Mg. Para referência, a figura 25 mostra um diagrama de fase da liga Al-Mg, a figura 26 mostra um diagrama de fase da liga Cu-Mg, e a figura 27 mostra um diagrama de fase da liga Ni-Mg.

- Como se pode depreender dessas figuras, adicionando-se Al, Cu, ou Ni em uma quantidade de 10 a 30% em atm, uma composição eutética com Mg é formada. A composição eutética difere em uma relação atômica com a composição eutética da liga Mg-Zn, mas os inventores acreditavam que Al, o Cu, e o Ni são elementos providos com funções similares ao Zn.

 As razões pelas quais não foi possível até agora adicionar um alta concentração de Mg ao Zn foi que, no tempo de adição de Mg, o composto intermetálico $MgZn_2$ foi produzido mas, na presente invenção, a técnica de adição de Zn ao Mg foi empregada para evitar que a produção de $MgZn_2$ e, portanto, a formação de uma camada de eletrodeposição da liga de Mg-base-Zn contendo Mg em alta concentração sobre a superfície do material de aço tornar-se possível.

- 25 Para mais simplesmente se adicionar Zn ao Mg, primeiro uma pequena quantidade de um lingote de alto Mg-Zn é preparada em uma atmosfera de argônio. Este lingote é fundido na atmosfera e o Mg e o Zn são alternadamente adicionados para aumentar as quantidades fundidas de modo a não se desviar muito da composição eutética (Mg: 70% em atm, Zn: 30% em atm).

 A composição eutética da liga Mg-Zn se funde a temperaturas próximas de 350°C, de modo que é possível evitar a ignição do Mg (ponto de

ignição = 560°C). A fusão do Mg na atmosfera é acompanhada do perigo de incêndios e explosões, de modo que é preferível fundi-lo tanto quanto possível em atmosfera de argônio ou outra atmosfera inerte. Contudo, a quantidade de liga Mg-Zn visada é grande, então quando não é possível preparar a
5 quantidade total desejada de liga de Mg-Zn em uma atmosfera de argônio, é preferível empregar a técnica de preparar somente a liga semente em uma atmosfera de argônio da maneira acima e, então, alternadamente, adicionar Mg e Zn na atmosfera.

Note que para suprimir a ignição do Mg e a produção de óxidos pretos, é suficiente adicionar Ca ao Mg ao mesmo tempo de adição de Zn.
10 A razão porque o Mg estabiliza devido à adição de Ca é, como uma razão, que o Ca oxida mais facilmente do que o Mg.

Os inventores usaram o banho de eletrodeposição da liga à base de Mg preparado pelo método de adição da presente invenção de modo a
15 formar uma camada de eletrodeposição da liga à base de Mg sobre uma chapa de aço, e investigaram a morfologia de corrosão na mencionada chapa de aço eletrodepositada.

Além disso, eles compararam os resultados de suas investigações e a morfologia de corrosão na chapa de aço convencional eletrodeposi-
20 tada com imersão a quente de Zn. Eles sujeitaram a presente invenção e placas convencionais eletrodepositada a um ciclo de testes de corrosão para investigá-los.

A figura 15 mostra os modos do ciclo de teste de corrosão. O cíclico de testes de corrosão usado aqui é um teste de corrosão desenvol-
25 vido a casar relativamente bem o estado real de corrosão em teste geral de exposição. O desenvolvimento foi conduzido pelo abaixamento da concentração de sal no processo de spray de sal de um de um teste de corrosão acelerada que foi estabelecido como um teste de corrosão que casou bem com o estado real de estado de corrosão de chapa de aço para automóveis.

30 Os inventores rodaram os testes do ciclo e, como resultado, aprenderam que a morfologia de corrosão em um material de aço com uma liga à base de Mg eletrodepositada da presente invenção difere substanci-

almente na morfologia de corrosão convencional no material de aço com a liga eletrodepositada por imersão a quente. Especificamente, eles aprenderam o seguinte:

(y) Em uma camada de eletrodeposição, com uma concentração de Mg suficientemente alta, a maioria dos produtos de corrosão são $Mg(OH)_2$, carbonato básico de magnésio, e outros "produtos de corrosão consistindo principalmente Mg".

(z) Os "produtos de corrosão consistindo principalmente Mg" exibem um efeito extremamente forte de proteção do ferro comparado a produtos de corrosão, principalmente os que contêm principalmente Zn, e notavelmente suprimem a formação de ferrugem, mesmo depois que todo o metal de eletrodeposição muda para produtos de corrosão.

Aqui, parte dos resultados do ciclo de testes de corrosão que obtêm a descoberta (y), e a descoberta (z) serão explicadas.

Os inventores usaram os quatro seguintes tipos de material de teste para os testes do ciclo de corrosão:

(1) Chapa de aço provida de uma camada de liga de eletrodeposição de 68% em atm Mg-27% em atm Zn-5% em atm Ca (amorfa, espessura da camada: 10 μm) (Material de Teste de Invenção 1)

(2) Chapa de aço provida com uma camada de liga de eletrodeposição de 68% em atm MG-27% em atm Zn-5% em atm Ca (cristalina, espessura de camada: 10 μm) (Material de Teste de Invenção 2)

(3) Chapa de aço provida com uma camada de eletrodeposição por imersão a quente de Zn (espessura da camada: 14 μm) (Material de Teste Comparativo 1 (material disponível comercialmente))

(4) Chapa de aço provida com uma camada de eletrodeposição por imersão a quente de liga de Zn-Al-Mg (espessura da camada: 12 μm) (Material de Teste Comparativo 2 (material comercialmente disponível))

A figura 16 mostra o aparecimento de corrosão dos resultados dos testes do ciclo de corrosão 1 e 2 e Materiais de Testes Comparativos 1 e 2.

No Material de Teste Comparativo 1, a 28 ciclos, ferrugem se forma sobre a superfície da chapa de aço e ocorre corrosão do ferro. Nos

outros materiais de teste, a superfície é coberta por produtos de corrosão e a corrosão do ferro não ocorre.

A 56 ciclos, no Material de Teste Comparativo 2, ferrugem se forma na superfície da chapa de aço e corrosão do ferro também ocorre. Por
5 outro lado, nos Materiais de Teste da Invenção 1 e 2, ferrugem não se forma sobre a superfície da chapa de aço e o ferro é protegido.

Disso, se depreenderá que a camada de eletrodeposição por imersão a quente da liga à base de Mg da presente invenção, é notavelmente superior à camada convencional de eletrodeposição de Zn e a camada de
10 eletrodeposição da liga de Zn em resistência à corrosão e habilidade de ser à prova de corrosão anódica.

Em seguida, os inventores examinaram a seção transversal da chapa de aço eletrodepositada com um microscópio óptico para examinar a morfologia de corrosão. Na figura 17 até a figura 20 são mostrados os resul-
15 tados.

A figura 17 mostra a morfologia de corrosão na seção transversal da chapa de aço, do Material de Teste Comparativo 1 provido com uma camada de eletrodeposição por imersão a quente de Zn (espessura da camada: 14 μm). A 14 ciclos, a ferrugem é formada. Além disso, da seção
20 transversal a 21 ciclos, verifica-se que, depois da formação de ferrugem, o ferro é rapidamente corroído.

A figura 18 mostra a morfologia de corrosão na seção transversal da chapa de aço do Material de Teste Comparativo 2 provido com uma camada de eletrodeposição por imersão a quente de Zn-Al-Mg (espessura da camada: 12 μm). Em 56 ciclos, ferrugem é formada. A taxa de corrosão da camada de eletrodeposição é lenta, mas existe pouca ação protetora do ferro pelos produtos de corrosão. Mesmo se produtos de corrosão são formados, o ferro é corroído.

A figura 19 mostra a morfologia de corrosão até 21 ciclos na seção transversal da chapa de aço do Material de Teste de Invenção 1 provido com uma camada de eletrodeposição de 68% em atm Mg-27% em atm Zn-5% em atm Ca (amorfa, espessura da camada: 10 μm), enquanto a figura 20

mostra a morfologia de corrosão de 21 a 56 ciclos.

Como mostrado na figura 19, a 14 ciclos, uma pequena quantidade dos produtos de corrosão A foi formada. Depois disso, na seção transversal a 21 ciclos, os produtos de corrosão B formados pouco a pouco a partir dos produtos de corrosão A.

Durante esse tempo, o avanço da taxa de corrosão é rápido na fase amorfa. Como mostrado na figura 20, em 28 ciclos, onde os produtos de corrosão B atingem 20 μm , a camada de eletrodeposição termina tornando-se quase que completamente uma camada de corrosão.

Isto não significa que a resistência a corrosão da camada de eletrodeposição amorfa mude rapidamente. Parte da corrosão da camada de eletrodeposição atinge a chapa de aço, por meio da qual a habilidade de à prova de corrosão anódica age fortemente, e a taxa de corrosão da camada de eletrodeposição é acelerada. Aumentando-se a espessura da camada de eletrodeposição, também é possível tornar excelente a resistência a corrosão no início do ciclo de teste de corrosão.

Contudo, depois disso, a corrosão para. Mesmo por 42 ciclos e nos próximo 56 ciclos, o ferro não é corroído.

Quando a camada de eletrodeposição é uma camada amorfa, é necessário algum tempo para a formação dos produtos de corrosão B com uma alta habilidade protetora, mas no final, os produtos de corrosão se tornam uma estrutura de duas camadas dos produtos de corrosão A e dos produtos de corrosão B, e suprimem a corrosão do ferro.

A figura 23 mostra o resultado que se obtém observando a seção transversal dos produtos de corrosão formados por 42 ciclos do Material de Teste de Invenção 1 por EPMA. No final de 42 ciclos, a camada de eletrodeposição do Material de Teste de Invenção 1 se torna o estado de duas camadas dos produtos de corrosão A e dos produtos de corrosão B.

Na camada mais baixa dos produtos de corrosão A, as concentrações de Cl e de O são altas. Por outro lado, as concentrações de Zn, Mg e Ca são concentrações médias. Por outro lado, na camada superior dos produtos de corrosão B, as concentrações de C, O e Mg são extremamente altas.

Desses resultados, os produtos de corrosão A são constituídos de um óxido ou cloreto de Zn, Mg, e Ca. Por outro lado, pode-se deduzir que os produtos de corrosão B são constituídos de compostos de carbonato de Mg.

Portando, o efeito de à prova de corrosão da eletrodeposição de
5 liga à base de Mg pode ser inferido como sendo provavelmente devido aos compostos de carbonato de Mg.

Note que, no ponto de 42 ciclos, na camada de eletrodeposição, a frente de corrosão atinge a interface entre a camada de eletrodeposição e o ferro, porém aprendeu-se que nenhuma dissolução de ferro ocorreu.

10 A figura 21 mostra a morfologia de corrosão até 21 ciclos na seção transversal da chapa de aço do Material de Teste de Invenção 2, provido com uma camada de eletrodeposição de liga de 68% em atm Mg-27% em atm Zn-5% em atm Ca (cristalina, espessura de camada: 10 μm), enquanto a figura 22 mostra a morfologia de corrosão de mais de 21 ciclos até 56 ciclos.

15 Quando a camada de eletrodeposição é cristalina, no começo os produtos de corrosão A são formados e cobrem toda a superfície da camada de eletrodeposição (ver 7 ciclos). Neste momento a perda de espessura por corrosão é cerca de 5 μm . Esta taxa de corrosão é a mesma como no caso de uma camada de eletrodeposição de Zn por imersão a quente (Material de
20 Teste Comparativo 1).

Contudo, os produtos de corrosão B são imediatamente formados a partir dos produtos de corrosão A (ver 14 ciclos) pelos quais a corrosão da camada de eletrodeposição e do ferro são suprimidas.

A camada de eletrodeposição corrói um pouco nessa ocasião,
25 mas no meio, a perda de eletrodeposição se torna igual à da camada de fase amorfa, onde ela leva tempo até que os produtos de corrosão B sejam formados. Em alguns casos, a perda por corrosão da camada de eletrodeposição cristalina pode mesmo se tornar menor (ver 28 ciclos da figura 22).

Como mostrado da figura 22, a 42 e a 56 ciclos, a camada de
30 eletrodeposição muda quase que completamente para os produtos de corrosão A, mas da mesma maneira que a camada de eletrodeposição amorfa, a corrosão para e nenhuma corrosão do ferro ocorre.

A figura 24 mostra os resultados de observação da seção transversal dos produtos de corrosão formados por 42 ciclos do Material de Teste de Invenção 2 por EMPA. A camada de eletrodeposição do Material de Teste de Invenção 2, da mesma maneira que a camada de eletrodeposição do Material de Teste de Invenção 1, é um estado de duas camadas dos produtos de corrosão A e dos produtos de corrosão B.

Das figuras, entender-se-á que Cl, O, Zn, Mg e Ca são fortemente detectados dos produtos de corrosão A, e C, O, e Mg são detectados dos produtos de corrosão B.

Disto, acredita-se que os produtos de corrosão são similares aos produtos de corrosão formados no Material de Teste de Invenção 1.

Por fim, quando a camada de eletrodeposição é cristalina, os produtos de corrosão altamente protetores B são imediatamente formados em um estágio relativamente anterior, de modo que a taxa de corrosão é rápida em um estágio anterior, porém lenta no estágio intermediário de corrosão.

Finalmente, os produtos de corrosão se tornam uma estrutura de duas camadas dos produtos de corrosão A e B, e suprimem a corrosão do ferro.

Como explicado acima, a morfologia de corrosão no material de aço com liga eletrodepositada à base de Mg da presente invenção realmente diferem da morfologia de corrosão no material convencional de aço com liga de Zn eletrodepositada por imersão a quente.

Em seguida, as razões para limitação da composição de ingredientes da camada de eletrodeposição por imersão a quente da liga à base de Mg da presente invenção será explicada.

Para assegurar a adesão entre a camada de eletrodeposição e o material de aço uma camada de eletrodeposição por imersão a quente de liga de Mg-Zn, é necessário fazer o Fe se difundir na camada de eletrodeposição. Por esta razão, é necessário incluir Zn na imersão a quente no banho eletrodeposição. O Zn tem que ser 15% em atm ou mais.

Note que abaixo, a menos que % seja particularmente explicado, o % mostrado nas composições significa % em atm.

Se o Zn é menor do que 15%, a atividade do Zn no banho de eletrodeposição se torna insuficiente, a difusão de Fe suficiente não ocorre, e suficiente adesão não pode ser obtida entre a camada de eletrodeposição e o material de aço. Devido à difusão, algumas vezes o Fe está contido na
5 camada total de eletrodeposição em até mais ou menos 3%.

Contudo, a concentração difundida de Fe se torna mais alta na interface entre a camada de eletrodeposição e a chapa de aço. Quando a espessura da camada de eletrodeposição é pequena, a concentração difundida de Fe se torna mais alta.

10 Aqui, os 3%, no caso de acréscimo da concentração de Fe, é a concentração quando a espessura da camada de eletrodeposição é mais ou menos 10 μm . Para melhorar a adesão da camada de eletrodeposição torna-se necessária a difusão do Fe, mesmo ligeiramente, mas a quantidade necessária é somente 0,1% em uma camada de eletrodeposição com uma es-
15 pessura de cerca de 10 μm .

Fazer o Mg contendo o Zn em 15%, para menos do que 45%, o ponto de fusão do Mg cai sensivelmente atingindo 520°C ou menos. Isto é devido ao fato de que (Mg: 70%-Zn: 30%) é uma composição eutética binária (Mg-MgZn₂).

20 O ponto de fusão de uma composição eutética é mais baixa do que o ponto de ignição do Mg, isto é, cerca de 520°C, e assim, mesmo se processando a eletrodeposição da camada de base Mg na atmosfera, o Mg não entrará em ignição. Por esta razão, uma composição eutética binária (Mg-MgZn₂) é a composição ótima como uma condição de eletrodeposição.

25 Se Zn torna-se 45% ou mais, o resultado termina tornando-se longe de uma composição eutética binária, a quantidade de produção de MgZn₂ aumenta, o ponto de fusão do banho de eletrodeposição aumenta, e a viscosidade também aumenta. Além disso, se o Zn é 45% ou mais, o ponto de fusão do banho de eletrodeposição é viável exceder o ponto de ignição e
30 assim, o Zn tem de ser feito menor do que 45%.

A resistência à corrosão da camada de eletrodeposição por imersão a quente da liga base Mg da presente invenção é superior à resis-

tência à corrosão de uma camada eletrodepositada por imersão a quente de Zn de uma chapa de aço com eletrodeposição de Zn por imersão a quente. O potencial de corrosão da eletrodeposição de uma camada com uma liga à base de Mg é -1,0 a -1,5 V (em 0,5% de solução aquosa de NaCl, versus Ag/AgCl). A habilidade à prova de corrosão anódica com relação ao material de aço também é notavelmente superior.

Isto é, a camada de eletrodeposição por imersão a quente de liga à base de Mg da presente invenção é de longe superior à camada de eletrodeposição convencional por imersão a quente de Zn em resistência à corrosão e habilidade de ser à prova de corrosão anódica.

Para o propósito de posterior elevação da resistência à corrosão de uma eletrodeposição por imersão a quente de liga à base de Mg, um ou mais elementos selecionados do Fe, Cr, Cu, Ag, Ni, Ti, Zr, Mo, Si, e/ou Nb (grupo de elementos A) são adicionados ao banho de eletrodeposição.

Se esses elementos são adicionados, em um total 0,03% ou mais, a densidade de corrente de corrosão próxima do potencial de corrosão da curva de polarização obtida medidas eletroquímicas começa a se tornar menor.

Se a quantidade total de adição dos elementos acima é maior do que 5%, o ponto de fusão do banho de eletrodeposição se eleva e a eletrodeposição se torna difícil, de modo que a quantidade total dos elementos do grupo de elementos A adicionada ao banho de eletrodeposição é preferencialmente 5% ou menos.

Um ou mais elementos selecionados de Al, Ca, Y, e/ou La (grupo de elementos B) também são convenientemente adicionados ao banho de eletrodeposição para melhorar a resistência à corrosão. Se adicionando um total de até 10%, o ponto de fusão e viscosidade do banho de eletrodeposição caem.

Com a adição de um total de 0,03% ou mais, a densidade de corrente de corrosão próxima do potencial de corrosão da curva de polarização obtida por medidas eletroquímicas começa a se tornar menor e a resistência à corrosão da camada de eletrodeposição da camada de eletrodepo-

sição é melhorada, mas se a quantidade total de adição excede 15%, o ponto de fusão do banho de eletrodeposição se torna maior, de modo que a quantidade total de adição dos elementos do grupo de elementos B adicionados ao banho de eletrodeposição é preferencialmente 15% ou menos.

5 Além disso, devido à adição de Al, Ca, Y, e/ou La, o ponto de fusão e viscosidade da liga Mg-Zn caem, e assim mesmo se o Zn é 45% ou mais, o ponto de fusão do banho de eletrodeposição se torna menor do que o ponto de ignição de Mg, de 520°C, e existe uma faixa de composição onde a eletrodeposição da liga à base de Mg na atmosfera se torna possível.

10 Note que devido à adição de Al, Ca, Y, e/ou La, o ponto de ignição da liga de Mg-Zn se eleva até cerca de 580°C.

A figura 1 mostra a região de composição onde o ponto de fusão se torna 580°C ou menos devido à adição de Al, Ca, Y, e/ou La. Na figura, 1 é a linha eutética binária (Mg-MgZn₂), e 2 é a linha eutética ternária.

15 Se Zn é 15% ou mais, Mg é superior a 35%, e a quantidade total de adição de Al, Ca, Y, e/ou La é de 0,03% a 15%, a viscosidade do banho de eletrodeposição é baixa e o ponto de fusão se torna igual a 580°C ou menos.

20 Por limitação adicional da região de composição mostrada na figura 1, o ponto de fusão pode ser feito igual a 520°C ou menos. A figura 2 mostra a região de composição onde o ponto de fusão se torna 520°C devido a adição de Al, Ca, Y, e/ou La.

25 Se Zn é 15% até menos de 45%, Mg é acima de 35%, e a quantidade total de adição de Al, Ca, Y, e/ou La é de 0,03 a 15%, a viscosidade do banho de eletrodeposição é baixa, e o ponto de fusão se torna 520°C ou menos.

30 Mesmo se o Zn é 45% ou mais, se o Mg é acima de 35% e a quantidade total de adição de Al, Ca, Y, e/ou La é de 2% a 15%, a viscosidade do banho de eletrodeposição é baixa e o ponto de fusão se torna 520°C ou menos.

A quantidade total de adição dos elementos do grupo de elementos B é feita de 0,03% a 15%, uma vez que se acreditava que próximo à

concentração de elementos de 7,5%, existe uma linha eutética ternária formada pelos elementos do grupo de elementos B, Mg, e MgZn_2 (na figura 2, ver "2"), e o estado líquido da liga Mg-Zn se estabiliza próximo à esta composição eutética ternária.

- 5 Por esta razão, mesmo se o Zn é 45% ou mais, e a eletrodeposição está longe de uma composição eutética binária, é possível se aproximar uma linha eutética ternária pela adição de elementos do grupo de elementos B, e o estado líquido da liga Mg-Zn se estabiliza.

- 10 Contudo, se adicionando os elementos do grupo de elementos B em um total acima de 15%, a eletrodeposição termina desviando fortemente da linha eutética ternária, o ponto de fusão da liga Mg-Zn aumenta, e a eletrodeposição da liga à base de Mg se torna difícil, e assim o limite superior da quantidade total de adição dos elementos do grupo de elementos B é preferencialmente 15%.

- 15 Além disso, se o Mg se torna 35% ou menos, rapidamente não haverá uma linha eutética. Mesmo se ajustando a quantidade de adição do grupo de elementos B, a quantidade de produção de MgZn_2 , CaZn_5 , etc., aumenta, o ponto de fusão do banho de eletrodeposição atinge 520°C ou mais, e a eletrodeposição de liga à base de Mg se torna difícil. Portanto, o
20 limite inferior de Mg se torna acima de 35%.

No caso de uma eletrodeposição de liga de Mg-Zn, se elevando a taxa de resfriamento na faixa de composição de Zn de 15% para menos do que 45%, é possível obter uma fase amorfa.

- 25 Se a camada de eletrodeposição contém uma fase amorfa em uma quantidade, por percentagem de volume da camada de eletrodeposição, de 5% ou mais, a resistência à corrosão de uma camada de eletrodeposição é superior à resistência à corrosão de uma camada de eletrodeposição da mesma composição, mas consistindo somente em uma fase cristalina.

- 30 Se a fase amorfa está presente na camada de eletrodeposição, o potencial de corrosão se torna mais inerte comparado ao potencial de corrosão de uma camada de eletrodeposição da mesma composição, mas consistindo somente em uma fase cristalina.

Se a camada de eletrodeposição contém uma fase amorfa em 5% em volume ou mais, o potencial de corrosão se eleva de 0,01 V ou mais comparado ao potencial de corrosão de uma camada de eletrodeposição da mesma composição, mas consistindo somente uma fase cristalina. Mais ainda, a densidade de corrente de corrosão no potencial de corrosão também se torna menor.

A resistência à corrosão em um ambiente real pode ser avaliada por um ciclo de teste de corrosão. Uma camada de eletrodeposição, contendo uma fase amorfa em uma quantidade de 5% em volume ou mais, como um resultado da avaliação tem menos de uma perda de corrosão no começo de um ciclo de teste de corrosão do que uma camada de eletrodeposição da mesma composição, porém consistindo somente em uma fase cristalina.

Se a camada de eletrodeposição contém uma fase amorfa em uma quantidade, por percentual de volume, de menos de 5%, a camada de eletrodeposição exibe uma resistência à corrosão igual àquela de uma camada de eletrodeposição da mesma composição, mas consistindo somente em uma fase cristalina (camada de eletrodeposição resfriada por nitrogênio gasoso após a eletrodeposição).

A elevação do potencial de corrosão é menor do que 0,01V, e a densidade de corrente de corrosão também torna-se substancialmente igual, e não há mudanças visíveis nas características que possam ser detectadas. A avaliação da resistência à corrosão por um ciclo de teste de corrosão foi similar.

As razões pelas quais a resistência à corrosão é melhorada se a camada de eletrodeposição contém uma fase amorfa não são bem claras, mas acredita-se que (a) a fase amorfa é uma estrutura homogênea sem contornos de grão de cristal, onde os elementos segregam compostos intermetálicos, (b) elementos melhorando a resistência à corrosão podem ser dissolvidos na fase matriz até o limite de solução, e (c) uma fase amorfa é uma fase em desequilíbrio, tal que a superfície é ativada e um filme de óxido denso é rapidamente formado.

Mais ainda, quando formando uma camada de eletrodeposição contendo uma fase amorfa, se adicionando Ca, Y, e/ou La (grupo de ele-

mentos B'), a fase amorfa formando a habilidade derivada da composição da camada de eletrodeposição é melhorada.

Se a adição de elementos do grupo de elementos B' eleva a fase amorfa formando a habilidade para o banho de eletrodeposição, é possível
5 se formar facilmente uma camada de eletrodeposição por imersão a quente de liga à base de Mg, contendo uma fase amorfa sobre uma chapa de aço.

O grupo de elementos B' destaca átomos gigantes comparados com Zn e Mg. Para dar origem à fase amorfa formando habilidade, é suficiente que os átomos os quais inibiriam o movimento de átomos quando da
10 solidificação estejam incluídos na liga de modo que o estado líquido se torne tão estável quanto possível.

Como tais átomos, além do Ca, Y, e La, Ce, Yb, e outros átomos relativamente grandes, elementos lantanídeos podem ser mencionados. Esses elementos são considerados exibir ações e efeitos similares ao grupo de
15 elementos B.

A adição do Al é efetiva para melhoramento da resistência à corrosão, mas não há nenhuma ação para melhoria da habilidade de formação da fase amorfa.

Acredita-se ser porque a entalpia de formação de líquido de Al com Zn é positiva e o Al é um elemento com propriedades diferentes das do
20 Ca, Y, e/ou La, com entalpia líquida negativa com Zn.

As composições dando uma fase amorfa em uma camada de eletrodeposição por imersão a quente da liga à base de Mg são limitadas.

A figura 3 mostra uma região de composição dando uma fase amorfa. Uma composição dando uma fase amorfa está limitada a composições específicas devido à diferença entre o ponto de fusão e a temperatura
25 de transição do vidro da liga à base de Mg.

Mesmo se a composição de ingredientes muda, a temperatura de transição do vidro não mudará tanto, de modo que a fase amorfa é usualmente formada mais facilmente no ponto de fusão mais baixo. Portanto, a
30 fase amorfa formando habilidade está proximamente relacionada à composição eutética.

A liga de composição eutética de base Mg tem um ponto de fusão baixo, e assim uma composição que mais facilmente mantém seu estado líquido baixo para a temperatura de transição do vidro.

5 Numa composição composta de elementos selecionados a partir do Mg, Zn, e o grupo de elementos B', o ponto 3 de cruzamento com a linha eutética (ver "3" na figura 3) onde a linha eutética binária (Mg-MgZn₂) e a linha eutética ternária se cruzam é o mais baixo ponto de fusão. Na região de composição próxima desse ponto de cruzamento, a fase amorfa formando habilidade se torna extremamente alta.

10 Se o Mg se torna 55% ou menos em uma camada de eletrodeposição por imersão a quente de liga à base de Mg contendo elementos do grupo de elementos B' em um total de menos de 5%, a eletrodeposição se torna afastada de uma composição eutética, o ponto de fusão se eleva, e a fase amorfa formando habilidade se torna menor.

15 Como resultado, se torna difícil formar uma fase amorfa na camada de eletrodeposição por um processo de eletrodeposição usando resfriamento por água de maneira que, ao formar uma fase amorfa, Mg é superior a 55%.

20 De maneira idêntica, se o Zn se torna 40% ou mais em uma camada de eletrodeposição de liga contendo elementos do grupo de elementos B' em um total de 5% ou mais, a eletrodeposição se torna afastada de uma composição eutética, o ponto de fusão se eleva, e a fase amorfa formando habilidade se torna menor.

25 Como resultado, se torna difícil formar uma fase amorfa em uma camada de eletrodeposição por um processo usando resfriamento por água e assim, na formação de fase amorfa, o Zn é feito menor do que 40%.

30 Numa faixa de composição de Zn: menos de 40% e Mg: acima de 55%, o ponto de fusão se torna notavelmente baixo, 450°C ou menos, de modo que esta faixa de composição é a faixa de composição conveniente para obtenção de uma fase amorfa.

Mais ainda, pela inclusão de uma fase amorfa em uma camada de eletrodeposição por imersão a quente de liga à base de Mg, contendo

elementos do grupo de elementos A, é possível uma melhora adicional da resistência à corrosão.

A utilização do efeito de melhoria da resistência à corrosão devida à adição de resistência à corrosão melhorando os elementos e a formação de uma fase amorfa, é possível produzir chapa de aço provida com uma camada de eletrodeposição por imersão a quente de liga à base de Mg notadamente superior em resistência à corrosão.

A camada de eletrodeposição por imersão a quente de liga à base de Mg, da presente invenção, e a camada de eletrodeposição por imersão a quente de liga à base de Mg, contendo uma fase amorfa, são camadas de eletrodeposição superiores tanto na trabalhabilidade quanto na adesão. Uma liga Mg-Zn é uma liga com cristalização e crescimento de grãos extremamente lentos.

Por esta razão, na camada de eletrodeposição, elevando-se ligeiramente a taxa de resfriamento, os grãos do cristal facilmente se tornam mais finos, de modo que seja possível se reduzir o efeito prejudicial de compostos intermetálicos pobres em deformabilidade plástica sobre a trabalhabilidade e adesão.

Se for possível obter-se uma fase amorfa tendo a estrutura atômica de um estado líquido, os compostos intermetálicos são eliminados e assim, a trabalhabilidade e adesão podem ser melhoradas.

Em eletrodeposição por imersão a quente de liga Mg-Zn, em adição à técnica de formação de uma fase amorfa na camada de eletrodeposição, é possível melhorar notavelmente a resistência à corrosão pela presença de uma fase de composto intermetálico de Zn_3Mg_7 .

Zn_3Mg_7 (Zn_3Mg_7 é expressa como $Mg_{51}Zn_{20}$ em alguns artigos, porém na presente descrição os dois compostos intermetálicos são tratados como as mesmas substâncias. e são todas expressas como Zn_3Mg_7) é uma fase estável à alta temperatura como mostra a figura 4.

Por esta razão, aplicando-se resfriamento lento como no processo comum de eletrodeposição por imersão a quente, o Mg e o Zn no estado fundido se separam em uma fase Mg e $MgZn$ ou Mg_4Zn_7 . Não é possível se

deixar o Zn_3Mg_7 em uma temperatura ordinária.

Contudo, da mesma maneira como da formação de uma fase amorfa, é possível se deixar Zn_3Mg_7 por resfriamento rápido (por exemplo, resfriamento por água ou resfriamento por neblina) logo após a eletrodeposição.
5 ção.

Zn_3Mg_7 pode ser formado mesmo em uma composição com uma pequena fase amorfa formando habilidade, isto é, eletrodeposição de liga Mg.Zn ou eletrodeposição de liga Mg-Zn-Al .

Numa composição com uma alta concentração de Ca , em uma
10 eletrodeposição de Mg-Zn-Al-Ca , se resfriada por água depois de eletrodeposição por imersão a quente, algumas vezes uma fase amorfa e Zn_3Mg_7 são misturados em uma camada de eletrodeposição.

A figura 5 mostra a faixa de composição pela qual o Zn_3Mg_7 é obtido por eletrodeposição por imersão a quente e, em seguida, resfriado à
15 água. A faixa de composição mostrada na figura 5 é a faixa de composição onde o Zn_3Mg_7 pode ser facilmente detectado como o pico de XRD por difração de raios X da superfície da chapa de aço eletrodepositada.

Esta faixa de composição é a faixa de composição onde a relação de intensidade de raios X (relação de intensidade do pico de difração do
20 Zn_3Mg_7 (excluindo o pico de difração do espaçamento de plano de difração de $0,233 \mu\text{m}$) na soma de todas as intensidades do pico de difração que aparecem nos espaçamentos de plano de difração de $0,1089$ a $1,766 \text{ nm}$, isto é, ângulos de difração 2θ de 5 a 90° no caso de medida de difração por raios $\text{Cu-K}\alpha$ usando-se um tubo de raios X com um alvo de Cu para a fonte de
25 raios X (contudo, excluindo pico de difração do espaçamento de plano de difração de $0,233 \text{ nm}$)) é 10% ou mais.

O pico de difração de um espaçamento de plano de difração de $0,233 \text{ nm}$ é preferencialmente excluído desde que a linha mais forte de Mg e o pico de difração sejam próximos. Note que o pico de difração do Zn_3Mg_7 é
30 encontrado por referência às cartas de dados de difração (JCPDS cartão nº 08-0269).

Para formar Zn_3Mg_7 , é necessário que o Zn seja 20% ou mais, O

Mg seja 50% a 75%, e um ou mais elementos selecionados do grupo de elementos B: Al, Ca, Y, e La seja um total de 0,03 a 12%. Na faixa de composição onde a concentração de Ca ou Y e a concentração de La sejam altas, e a fase amorfa formando habilidade é alta, algumas vezes a fase amorfa é formada e Zn_3Mg_7 não pode ser obtida.

Em particular, ao usar resfriamento à água (imersão em água) como um método de resfriamento rápido, somente uma certa taxa de resfriamento pode ser obtida, e então a obtenção da fase de Zn_3Mg_7 é difícil. Mesmo com uma composição onde uma fase amorfa é geralmente obtida, mudando-se o método de resfriamento rápido de resfriamento à água (por exemplo, para resfriamento por neblina, etc.) de modo a reduzir a taxa de resfriamento dada para a camada de eletrodeposição, é possível obter-se parcialmente uma fase de Zn_3Mg_7 . Abaixo, a menos que indicado de maneira diferente, o caso do uso do método de resfriamento por água como método de resfriamento rápido é admitido.

Portando, quando Ca, Y, e/ou La excede um total de 1%, é necessário adicionar-se Al: 1% ou mais, e evitar a habilidade de formação de fase amorfa de elevar-se demasiadamente.

O Al é um elemento promotor da formação de Zn_3Mg_7 , mais do que a fase amorfa, de modo que a concentração de Al é mais alta do que a concentração de Ca, e o Zn_3Mg_7 é formado mais facilmente do que a fase amorfa.

Quando o Ca, Y, e/ou La representam um total de não mais do que 1%, a formação de uma pequena quantidade de fase amorfa e a formação Zn_3Mg_7 ocorrem simultaneamente.

Se o Zn_3Mg_7 está contido na camada de eletrodeposição, o potencial de corrosão da camada de eletrodeposição torna-se aproximadamente 1,2 V (versus Ag/AgCl) em uma solução aquosa de 0,5% de NaCl.

Este valor é um valor alto comparado com o potencial de corrosão de -1,5 a -1,4 V de uma camada de eletrodeposição da mesma composição, mas não contendo Zn_3Mg_7 (camada de eletrodeposição refrigerada a ar depois da eletrodeposição). Quanto maior quantidade de Zn_3Mg_7 na

camada de eletrodeposição, mais próximo o potencial de corrosão estará de -1,2 V. A densidade de corrente de corrosão próxima ao potencial de corrosão da curva de polarização torna-se menor.

5 Mesmo em uma camada de eletrodeposição onde Zn_3Mg_7 é detectado por difração de raios X, se Al ou Ca é adicionado à camada de eletrodeposição, a densidade de corrente de corrosão torna-se pequena. Com Al de 0 a 6% ou mais, se a concentração aumenta, a densidade de corrente de corrosão se torna menor. Se for adicionado Ca: 0,3 a 5%, a densidade de corrente de corrosão diminui.

10 Quando houver o desejo de fazer o Zn_3Mg_7 precipitar, preferencialmente sobre a fase amorfa, Al é adicionado em uma quantidade maior do que Ca.

15 Zn_3Mg_7 notadamente eleva a resistência à corrosão da camada de eletrodeposição, mas se estiver presente em grande quantidade na camada de eletrodeposição, trabalhabilidade da camada de eletrodeposição degrada-se e fissuras facilmente ocorrem.

20 Por outro lado, uma fase amorfa não tem muito a ver com um efeito de melhoria da resistência à corrosão como o Zn_3Mg_7 , mas é homogênea e, portanto superior em trabalhabilidade, superior em planeza de superfície, e tem muitas outras vantagens. Se o desejo de partilhar particularmente a resistência à corrosão com a camada de eletrodeposição de uma fase amorfa, é suficiente misturar Zn_3Mg_7 à camada de eletrodeposição.

25 A camada de eletrodeposição contendo Zn_3Mg_7 tem uma habilidade superior de resistência à corrosão anódica com relação à chapa de aço comparada com a eletrodeposição de 55% Al-Zn, eletrodeposição de Al-10%Si, etc.

30 Para medir a habilidade de resistência à corrosão anódica, é suficiente vergar a chapa de aço eletrodepositada por imersão a quente e encontrar a resistência à corrosão da parte trabalhada por um teste de spray de água salgada ou teste de ciclo de corrosão. Se em uma chapa de aço com liga eletrodepositada, a camada de eletrodeposição da parte trabalhada se fissa, então parte da chapa de aço torna-se exposta.

Uma chapa de aço eletrodepositada com 55% Al-Zn, uma chapa de aço com Al-10% Si eletrodepositado, etc., com uma habilidade de baixa resistência à corrosão anódica formou ferrugem na parte trabalhada, imediatamente depois do começo do teste, mas em uma chapa de aço com Mg-Zn
5 eletrodepositado por imersão a quente, a parte exposta da chapa de aço da parte trabalhada é imediatamente coberta por óxidos de Mg, e então a formação de ferrugem é grandemente retardada.

Um material de aço eletrodepositado com Mg-Zn amorfo, um material de aço contendo uma fase amorfa de Mg-Zn eletrodepositada, e um
10 material de aço contendo Zn_3Mg_7 eletrodepositado, são todos materiais de aço com liga eletrodepositada à base de Mg, tendo fases em desequilíbrio, de modo que durante o processo de produção requerem pelo menos resfriamento com água, resfriamento por neblina a alta pressão, ou outro resfriamento a um efeito de resfriamento relativamente grande.

15 Em particular, é necessária uma grande taxa de resfriamento para aumentar a quantidade de fase em desequilíbrio superior em resistência à corrosão.

Aqui, na realidade, existem pelo menos dois problemas na produção de um material de aço com fase em desequilíbrio de Mg-Zn eletrode-
20 positado por imersão a quente.

O primeiro é que na introdução de uma instalação de resfriamento com efeito de um grande resfriamento, em um processo de eletrodeposição, estabelecendo uma instalação de resfriamento com uma alta habilidade de resfriamento, imediatamente após a imersão a quente manuseando um
25 metal eletrodepositado por imersão a quente, de alta temperatura, conduz a um aumento dos custos.

Os inventores estudaram uma série de processos térmicos de reaquecimento e rápido resfriamento de uma camada de eletrodeposição (daqui em diante referida como "reaquecimento/resfriamento rápido") com o
30 propósito de aumentar a quantidade da fase em desequilíbrio contida na camada de eletrodeposição usando eletrodeposição por imersão a quente de uma liga Mg-Zn como ponto de partida.

Como resultado, os inventores descobriram que, quando o Mg, Zn, e Ca estão em uma faixa específica de composição e, aplicando reaquecimento/resfriamento rápido em condições específicas à uma camada de eletrodeposição, a ligação do Zn na camada de eletrodeposição e o Fe su-
5 prido do material de aço são suprimidos.

Comumente, mantendo-se uma camada de eletrodeposição con-
tendo Zn à temperatura de 400° C ou mais, o Zn na camada de eletrodeposi-
ção e o Fe suprido do material de aço reagem para formar uma fase Γ , uma
fase δ , ou outra fase de composto intermetálico (isto é, ocorrendo ligação).

10 Chapa fina de aço galvanizada e recozida por imersão a quente (GA), amplamente usada na indústria automobilística, é uma chapa de aço eletrodepositada com Zn-Fe utilizando deliberadamente este fenômeno me-
talúrgico para melhorar a soldabilidade e resistência à corrosão após a pintu-
ra.

15 Contudo, o Mg e o Ca são elementos pobres em reatividade com o Fe, e mais baixa a atividade do Fe e do Zn, e também se Mg e/ou Ca es-
tão presentes na liga de eletrodeposição em uma certa concentração ou
mais, compostos intermetálicos de Zn e Fe são difíceis de formar durante a
eletrodeposição por imersão a quente. Além disso, mesmo se a fusão vem
20 depois da eletrodeposição, os compostos intermetálicos de Zn e Fe são difí-
ceis de formar.

A faixa de composição habilitando a supressão desta ligação
deve estar na faixa de composição mostrada na figura 1. Isto é, é possível
suprimir a ligação se uma camada de eletrodeposição por imersão a quente
25 de Mg-Zn contendo Zn: 15% ou mais, Mg: 35% ou mais, e Ca: 15% ou me-
nos.

Certamente, quando na faixa de composição mostrada na figura
1, mas fora da faixa de composição mostrada na figura 3 ou figura 5, mesmo
em uma região de composição onde uma fase em desequilíbrio não é muito
30 obtida, é possível confirmar que a quantidade da fase em desequilíbrio au-
menta, embora ligeiramente, confirmando pelo DSC que a quantidade de
picos exotérmicos devidos ao acréscimo da quantidade em desequilíbrio.

Ligações podem ser suprimidas pelo aquecimento do material de aço com liga eletrodepositada a partir de uma temperatura próxima do ponto de fusão do banho de eletrodeposição (ponto de fusão na faixa de composição mostrada na figura 1, de 580°C ou menos), isto é, o ponto de fusão para uma temperatura dentro da faixa (ponto de fusão + 100°C), e mantendo-a durante um curto espaço de tempo (cerca de 1 minuto).

Mantendo um material de aço com liga eletrodepositada por um longo período na temperatura próxima do ponto de fusão do banho de eletrodeposição ou quando aquecendo para uma temperatura muito mais alta do que o ponto de fusão, mesmo se a composição da camada de eletrodeposição é uma composição na faixa de composições mostrada na figura 1, a ligação do Zn e do Fe pode ocorrer.

Mesmo fazendo-se fina a espessura da camada de eletrodeposição, algumas vezes os compostos intermetálicos Fe-Zn são formados próximos da interface entre a camada de eletrodeposição e a chapa de aço, mas os compostos intermetálicos Fe-Zn nunca crescerão e a ligação nunca progredirá durante o aquecimento e elevação na temperatura da chapa de aço com liga eletrodepositada.

O Fe necessário para assegurar a adesão da camada de eletrodeposição é uma quantidade fina, cerca de 0,1% ou mais. Mais ainda, o Fe que pode estar contido na camada de eletrodeposição como um todo é cerca de 3%, mas esta extensão de quantidade de Fe quase nunca conduz à ligação com o Zn.

A ligação do Fe e do Zn progride notavelmente quando 10% ou mais do Fe está contido na camada de eletrodeposição. Sob tratamento térmico, o aquecimento a partir do ponto de fusão do banho de eletrodeposição até uma temperatura dentro do ponto de fusão + 100°C, e ali mantendo-se por um curto período de tempo (cerca de 1 minuto), a atividade do Fe no Mg cai e a ligação do Fe e do Zn não ocorre.

A ligação do Fe e do Zn PE confirmada pela detecção de compostos intermetálicos usando-se difração de raios X através da camada de eletrodeposição, ou detectando-se compostos intermetálicos usando-se um

microscópio de varredura eletrônica com um espectrômetro de raios X de energia dispersiva (SEM-EDX) na seção transversal da camada de eletrodeposição, etc.

Usualmente, uma camada de liga Zn-Fe cresce a partir da interface, e assim é possível usar-se um microscópio óptico para examinar a interface da camada de eletrodeposição da chapa de aço de modo a confirmar facilmente a existência da uma camada de liga de Zn-Fe.

Para confirmar a supressão da liga de Zn e Fe, é eficaz investigar os ingredientes da camada de eletrodeposição antes e depois do reaquecimento. Comumente, se o Fe contido na camada de eletrodeposição é menos de 0,5%, os compostos intermetálicos Zn-Fe quase nunca serão observados.

Se o Fe torna-se 0,5% ou mais, alguns compostos intermetálicos serão produzidos próximos da interface da camada de eletrodeposição com a chapa de aço, mas reaquecendo-se a uma temperatura adequada, os compostos intermetálicos não crescerão durante o aumento de temperatura e a ligação não progredirá.

Os ingredientes na camada de eletrodeposição podem ser analisados preparando-se cerca de 50 ml de uma camada de eletrodeposição dissolvendo-se a solução em 10% de ácido clorídrico, etc., mais um inibidor, usando-se esta solução dissolvida de camada de eletrodeposição para decapar somente a camada de eletrodeposição, e analisando os ingredientes na solução dissolvida depois da decapagem por um espectrômetro de massa ICP.

A vantagem do reaquecimento/resfriamento rápido repousa no acréscimo da quantidade da fase em desequilíbrio em adição a independência do processo de resfriamento rápido. Na produção de um material de aço provido com uma camada de eletrodeposição por imersão a quente da liga Mg-Zn contendo uma fase em desequilíbrio, é necessário que o gás enxugue a superfície depois da eletrodeposição para o ajuste da camada de eletrodeposição para a espessura do alvo, resfriando-a então rapidamente.

Na época de enxugar o gás processado imediatamente após a

eletrodeposição, se a queda na temperatura da camada de eletrodeposição é grande, a camada de eletrodeposição cristaliza-se antes do rápido resfriamento e, depois do rápido resfriamento, nenhuma fase em desequilíbrio da fase amorfa é produzida, e a camada de eletrodeposição termina se tornando a mesma que a camada de eletrodeposição produzida sob condições de equilíbrio.

Para obter-se uma fase amorfa ou outra fase em desequilíbrio, é importante resfriar a camada de eletrodeposição por uma taxa de resfriamento suficientemente grande a partir de uma temperatura certa acima do ponto de fusão do banho de eletrodeposição.

A temperatura do banho de eletrodeposição é usualmente estabelecida para uma temperatura de 10 a 100°C mais alta do que o ponto de fusão da liga de eletrodeposição com o propósito de melhorar a adesão da camada de eletrodeposição e o material de aço, mantendo o banho de eletrodeposição estável, etc.

Contudo, fazer a temperatura do banho de eletrodeposição um pouco mais alta para o propósito acima não é preferível em termos de custos. Além disso, problemas tais como o aumento da produção de escória e ignição do Mg característica de liga de eletrodeposição à base de Mg são também causados.

Se a temperatura do banho de eletrodeposição torna-se um pouco mais alta, a temperatura do material de aço eleva-se e a taxa de resfriamento na época do resfriamento cai. Em particular, ao se usar resfriamento por água, a quantidade de produção de vapor devido à capacidade calorífica do material de aço aumentar, a taxa de resfriamento cair um pouco, e a quantidade da fase em desequilíbrio se torna menor.

Entretanto, com a camada de eletrodeposição por imersão a quente de Mg-Zn da presente invenção, mesmo se a quantidade da fase em desequilíbrio for pequena, é possível usar-se reaquecimento para aquecer logo acima do ponto de fusão do banho de eletrodeposição, fundir a camada de eletrodeposição mais uma vez para eliminar a fase cristalina ou fase em desequilíbrio, e então resfriá-la rapidamente para provocar a formação de

uma fase amorfa ou outra fase em desequilíbrio de modo a aumentar a quantidade da fase em desequilíbrio.

Isto é, se a temperatura da camada por imersão a quente da liga de eletrodeposição à base de Mg da faixa de composição da presente invenção, é possível suprimir a ligação de Zn e Fe, de maneira que é possível reaquecer/resfriar rapidamente a camada de eletrodeposição sem ligação.

O reaquecimento/resfriamento rápido é o resfriamento para resfriar rapidamente da temperatura certa acima do ponto de fusão do banho de eletrodeposição, de modo que é possível resfriar para a temperatura de transição do vidro em um curto espaço de tempo. Este é o padrão de resfriamento adequado para obtenção de um material de aço amorfo eletrodepositado por imersão a quente.

Nota-se que as condições na época de reaquecimento governam o progresso de ligação entre o Zn e o Fe. Se a temperatura de reaquecimento é muito alta ou o tempo de manutenção é longo – mesmo a uma temperatura imediatamente acima do ponto de fusão ou do banho de eletrodeposição, mesmo eletrodeposição da faixa de composição da presente invenção pode ligar-se.

Os inventores estudaram as condições de reaquecimento, e como resultado, verificaram que a temperatura de 10 a 100°C mais alta do que o ponto de fusão do banho de eletrodeposição é adequada como temperatura de manutenção, e que o tempo de manutenção está preferencialmente dentro de 1 minuto.

Além disso, para suprimir a ligação do Fe e do Zn, é preferível manter a camada de eletrodeposição em 500°C ou menos.

Quando esta condição não é satisfeita, isto é, ao elevar-se excessivamente a temperatura, a difusão de Fe é desnecessariamente ativada e a ligação é facilitada. A elevação da taxa temperatura na época de reaquecimento não é particularmente limitada, mas a taxa de elevação de temperatura é preferencialmente lenta de modo a fazer a temperatura da camada de eletrodeposição constante como um todo e, além disso, para evitar o superaquecimento devido a um aumento rápido de temperatura.

Na camada de eletrodeposição por imersão a quente da liga de Mg-Zn, é difícil assegurar a adesão entre a camada de eletrodeposição e a chapa de aço devido à pobre reatividade do Mg e do Fe.

Em particular, quando a concentração de Mg é alta, "defeitos de não-eletrodeposição" ocorrem facilmente. A adesão segura com a chapa de aço também torna-se mais difícil, mas é possível se usar o método de pré-eletrodeposição para suprimir "defeitos de não-eletrodeposição", e facilmente assegurar a adesão com a chapa de aço.

A camada de pré-eletrodeposição deve ter "molhabilidade" com a liga de eletrodeposição. Os inventores investigaram a molhabilidade com a liga de eletrodeposição de base Mg para vários elementos de liga com vistas a assegurar adesão entre a camada de eletrodeposição e a chapa de aço.

Como resultado, verificou-se que Cr, Co, Ni, Cu, Ag, e/ou Sn são adequados como metal de pré-eletrodeposição. A camada de pré-eletrodeposição também pode ser uma camada de eletrodeposição de uma liga combinando-se uma seleção de dois ou mais desses metais.

Esta camada de pré-eletrodeposição é preferencialmente formada por galvanoplastia ou galvanização. A espessura da camada de pré-eletrodeposição deve ser de 0,1 a 1 μm (quantidade de deposição de 1 a 10 g/m^2).

Depois da eletrodeposição por condições ordinárias de eletrodeposição por imersão a quente de liga Mg-Zn (temperatura do banho de 350 a 600°C), a camada de pré-eletrodeposição algumas vezes permanece.

Se a camada de pré-eletrodeposição for muito fina, o efeito de supressão dos defeitos de não-eletrodeposição e não é possível se esperar o efeito de assegurar adesão.

Depois da eletrodeposição, os elementos que formam a camada de pré-eletrodeposição difundem-se dentro da camada de eletrodeposição e estão incluídos na camada de eletrodeposição em quantidades de mais ou menos 1%. A quantidade de elementos difundidos da camada de pré-eletrodeposição é muito pequena, e forma uma solução sólida, tipo substituição, na camada de eletrodeposição.

Os "defeitos de não-eletrodeposição" podem ser facilmente confirmados visualmente. O número de "defeitos de não-eletrodeposição" presentes em uma certa faixa a partir do centro da uma chapa de aço eletrodepositada é confirmado visualmente e a extensão de "defeitos de não-eletrodeposição" julgados pelo número por unidade de área.

Nota-se que o número dos "defeitos de não-eletrodeposição" da superfície da chapa de aço muda com a velocidade de imersão da chapa de aço no banho de eletrodeposição, de modo que quando confirmado o efeito de pré-eletrodeposição, é preferível fazer constante a velocidade de imersão da chapa de aço no banho de eletrodeposição.

O material do material de aço que forma o substrato do material de aço da presente invenção não está particularmente limitado. Todo o aço acalmado, o aço-carbono ultrabaixo, o alto aço-carbono, vários aços de alta resistência, aço-níquel, aço-cromo, aço níquel-cromo, etc., podem ser usados.

O método de fabricação de aço, resistência do aço, método de laminação a quente, método de decapagem, método de laminação a frio, etc., não são também particularmente limitados.

Para o método de eletrodeposição, o método de Sendimir, o método de pré-eletrodeposição, o método de imersão a quente de dias etapas, método de flux, etc., podem ser usados. Como a pré-eletrodeposição antes da eletrodeposição da liga de Mg-Zn da presente invenção, a eletrodeposição de níquel, a eletrodeposição de Sn-Zn, etc., podem ser usados.

O material de aço provido com uma camada eletrodepositada de liga de Mg-Zn da presente invenção é preferencialmente produzido no vácuo ou atmosfera de gás inerte. Como a pré-eletrodeposição antes da eletrodeposição de liga Mg-Zn da presente invenção e o primeiro estágio de imersão em dois estágios de imersão a quente, a eletrodeposição de Ni, Zn, da liga Sn-Zn, etc. podem ser usadas.

A liga usada para o banho de eletrodeposição pode ser produzida antecipadamente sem a preocupação a respeito do ponto de ignição do Mg se a fusão de Mg e Zn misturados em uma determinada relação em um "cadinho" com um interior substituído por um gás inerte, etc.

Também há o método de utilização comercialmente disponível do Mg não-combustível. Neste caso, é suficiente misturar predeterminadas quantidades do Mg não-combustível e do Zn, e fundi-los em uma temperatura próxima de 600°C. Contudo, o Mg não-combustível algumas vezes contém Al ou Ca. Neste caso, o banho de eletrodeposição também conterá Al ou Ca.

Tendo-se o banho de eletrodeposição contendo Mg em uma alta concentração, é possível suprimir a formação de uma camada da liga Zn-Fe. Por esta razão, não é necessária a adição de Al ao banho de eletrodeposição com o propósito de suprimir a formação de uma camada da liga de Zn-Fe.

A formação de uma camada de Zn-Fe com pobre deformabilidade plástica também provoca a pulverização, a fratura escamosa, e outra esfoliação da camada de eletrodeposição devida à usinagem depois da eletrodeposição. Uma liga de eletrodeposição à base de Mg, contendo Mg em alta concentração, da presente invenção tem a vantagem de não causar esfoliação da camada de eletrodeposição.

Com relação à adição de Fe, Cr, Cu, Ag, Ni, Ti, Zr, Mo, Si, e/ou Nb, se forem adicionadas pequenas quantidades de até um total de cerca de 0,1%, é possível introduzi-los no banho de eletrodeposição adicionando pós metálicos ao banho de eletrodeposição, e mantendo-se o banho em uma atmosfera inerte em torno de 600°C por um longo período de tempo.

Ao adicionar-se os metais acima em uma alta concentração, um forno atmosférico, etc., é usado para preparar uma liga dos metais adicionados, e Zn ou Mg, e esta liga é adicionada ao banho de eletrodeposição. Na preparação desta liga adicionada, e também, uma vez que o Zn tem um ponto de ebulição baixo, ele é preferencialmente fundido a 900° ou menos.

Com relação à adição de Al, Ca, Y, e/ou La, ao adicioná-los até um total de cerca de 5%, é possível introduzi-los no banho de eletrodeposição por adição de pós metálicos ao banho de eletrodeposição e mantendo o banho em uma atmosfera inerte a cerca de 600°C por um longo período de tempo.

Adicionando-se os metais acima de 5%, uma forno atmosférico é usado para preparar uma liga dos metais adicionados e Zn ou Mg, e esta liga é adicionada ao banho de eletrodeposição.

Se uma eletrodeposição de liga de Mg-Zn, onde Ca, Y, La, etc., são adicionados para elevar a habilidade de formação de fase amorfa, é possível obter-se facilmente uma fase simples de uma fase amorfa por eletrodeposição por imersão a quente e, então, resfriando-se a camada de eletrodeposição utilizando-se, por exemplo, resfriamento por neblina, etc., de uma distância próxima, onde a taxa de resfriamento de cerca de 10 a 1000°C/seg é obtida na camada de superfície da eletrodeposição.

Em outro sistema Mg-Zn, onde Ca, Y, La, etc., não são adicionados e a fase amorfa formando habilidade é pequena, é possível obter-se uma taxa de resfriamento de cerca de 1000 a 5000°C/seg na camada de superfície da eletrodeposição, e produzir uma chapa de aço eletrodepositada por imersão a quente amorfa constando de fases misturadas de cristais finos e uma fase amorfa por chapa de aço eletrodepositada por resfriamento com água depois de eletrodeposição por imersão a quente ou mergulhando a chapa de aço em água imediatamente depois da eletrodeposição por imersão a quente.

Além disso, para aumentar a taxa de resfriamento, existem os métodos de fazer o substrato mais fino, fazer a camada de eletrodeposição mais fina, usando-se refrigerante à base de álcool abaixo de zero, etc.

A percentagem de volume da fase amorfa depende da habilidade de formação de fase amorfa baseada na composição da eletrodeposição. Se a composição da eletrodeposição da presente invenção, é possível obter-se uma camada de eletrodeposição contendo uma fase amorfa de pelo menos 5% em volume fazendo a temperatura da camada de eletrodeposição substancialmente a mesma que o ponto de fusão do banho de eletrodeposição e mergulhando-a em água a 0°C.

Num sistema de ingredientes para os quais Ca, Y, La, etc., não são adicionados, e com uma pequena habilidade de formação de fase amorfa, no sentido de obter-se uma fase amorfa, é possível se fazer a quantidade de deposição de eletrodeposição suficientemente pequena (por exemplo, fazendo a espessura da eletrodeposição 6 µm ou menos), faz a temperatura da camada de eletrodeposição imediatamente antes da imersão em água

substancialmente a mesma do ponto de fusão, mergulhá-la em água a 0°C, e aumentar o suficiente a taxa de resfriamento da camada de eletrodeposição para obter-se dessa forma uma camada de eletrodeposição contendo uma fase amorfa de 5% em volume ou mais.

- 5 Inversamente, em um sistema de ingredientes no qual Ca, Y, La, etc., são adicionados, a habilidade de formação de fase amorfa é alta, e então mesmo se a temperatura imediatamente antes da imersão em água é alguma coisa mais alta do que o ponto de fusão do banho de eletrodeposição, é possível obter-se uma camada de eletrodeposição constando de uma
- 10 única fase de uma fase amorfa exatamente pela imersão em água à temperatura ordinária.

Ao se desejar deliberadamente a redução da percentagem de volume da fase amorfa, o resfriamento por neblina é usado ou a temperatura imediatamente anterior a imersão em água é elevada.

- 15 A formação de uma fase amorfa pode ser confirmada pelo padrão de halo que é obtido no padrão de difração de raios X da camada de eletrodeposição. Se uma fase amorfa simples, somente um padrão de halo (quando a camada de eletrodeposição é fina, algumas vezes o pico de difração do Fe do material de aço do substrato é detectado) é obtido.

- 20 Quando a fase amorfa e a fase cristalina estão misturadas, se a percentagem de volume da fase amorfa é baixa, é possível usar-se um calorímetro de varredura diferencial para detectar o pico exotérmico quando a fase amorfa cristaliza durante a elevação de temperatura e, portanto, confirma a presença da fase amorfa na camada de eletrodeposição.

- 25 Para encontrar a percentagem de volume da fase amorfa, o material de aço eletrodepositado é cortado, a seção transversal é polida e quimicamente corroída, e a camada de eletrodeposição da superfície é observada por um microscópio óptico.

- Como parte da fase amorfa, nenhuma estrutura é observada de-
- 30 vida ao ataque de reagente químico, mas como parte da fase cristalina, uma estrutura devida aos contornos de grãos cristalinos, contornos de subgrãos, precipitados, etc., é observada.

Por causa disto, é possível diferenciar claramente a região da parte de fase amorfa e a região da parte de fase cristalina, como também é possível calcular a percentagem de volume pelo método de segmento de linha ou análise de imagem;

- 5 Quando a estrutura é um fino revestimento e a medida através de um microscópio óptico é difícil, uma fina peça é obtida da seção transversal da camada de eletrodeposição e examinada em um microscópio de transmissão eletrônica.

- 10 No caso de um microscópio de transmissão eletrônica, é possível confirmar uma estrutura amorfa por um padrão de halo de difração de feixe-padrão de elétrons em uma região onde nenhuma estrutura pode ser observada.

- 15 Na observação por um microscópio óptico, quando a textura não é observada sobre toda a superfície ou quando, mesmo se existem partes onde a textura não pode ser observada, há a suspeita de ser grosseira, de grãos cristalinos livres de tensão, é preferível obter uma fina peça para um microscópio eletrônico e confirmar que não há pontos de difração sobre a difração de feixe-padrão de elétrons e que, um halo-padrão é observado confirmando então que esta é uma fase amorfa.

- 20 Tanto com um microscópio óptico como com um microscópio eletrônico, é preferível encontrar a relação de área de 10 ou mais diferentes campos por processamento computadorizado de imagem, encontrar a média das relações de área encontradas, e usar o resultado como relação de volume.

- 25 Para a detecção do Zn_3Mg_7 na camada de eletrodeposição, o método geral de difração de raios X é eficaz. Por exemplo, um equipamento de difração de raios X usando raios $\text{Cu-K}\alpha$ é usado para medir o padrão de difração e julgar presença pela presença de um pico de difração Zn_3Mg_7 .

- 30 Neste caso, para identificação do Zn_3Mg_7 pela difração de raios X-padrão, é preferível usar-se o pico de difração de $2\theta=10$ a 30° . Isto é porque se acima de 30° , ele se sobrepõe à linha mais forte do pico de difração do Mg.

Além disso, quando a quantidade Zn_3Mg_7 é pequena, o julgamento pelo TEM-EDX também é eficaz. O espectro característico de raios X obtido de uma fase cristalina específica pode ser usado para identificação do Zn_3Mg_7 .

5 Exemplos

A seguir, exemplos da presente invenção serão explicados. As condições dos exemplos são exemplos de condições empregadas para confirmação da trabalhabilidade e efeitos da presente invenção. A presente invenção não está limitada a esses exemplos de condições. A presente invenção pode empregar várias condições enquanto não se afastarem do ponto essencial da presente invenção e atingirem seu objetivo.

(Exemplo 1)

A superfície tratada ao material de aço foi preparada usando-se um banho de cada uma das composições de eletrodeposição mostradas nas Tabelas de 1 a 6, chapas de aço laminadas a frio de uma espessura de 0,8 mm, aço em cantoneira igual de uma espessura de 10 mm, e um comprimento lateral de 10 cm, ou chapa de aço laminada a quente de uma espessura de 10 mm como um substrato.

Mg, Zn e outros elementos ingredientes necessários foram ajustados a uma composição predeterminada e então, um forno de indução de alta frequência foi usado para fundi-los em uma atmosfera de argônio para obter-se uma liga Mg-Zn.

Foram usados refugos da liga preparada e dissolvidos em ácido. A solução foi analisada por espectrometria da massa ICP (plasma acoplado indutivamente) para confirmar que a liga preparada casou com a composição mostrada nas Tabelas 1 a 6. Esta liga foi usada como banho de eletrodeposição.

Chapas de aço laminadas a frio (espessura de 0,8 mm) foi cortada em 10 cm x 10 cm para obter-se uma peça de teste. Esta peça foi eletrodepositada por um banho tipo aparelho de teste de eletrodeposição por imersão a quente feito por Rhesca. A temperatura de banho do banho de eletrodeposição foi igual a 500°C. Limpeza de ar foi usada para ajustar a

quantidade de deposição, e então o gás nitrogênio foi usado para resfriar a eletrodeposição até a temperatura ambiente.

Para preparação de uma chapa de aço amorfa eletrodepositada por imersão a quente, contendo uma fase amorfa em uma percentagem de volume de 5% ou mais, a chapa de aço eletrodepositada foi imersa em água a 0°C, depois de eletrodeposição por imersão a quente.

Para preparação de uma chapa de aço amorfa eletrodepositada por imersão a quente, contendo uma fase amorfa em uma percentagem de volume de menos de 5%, a chapa de aço eletrodepositada foi resfriada por aspersão de neblina de alta pressão a partir de uma distância próxima.

O aço em cantoneira igual foi cortado em 10 cm na direção maior, enquanto que a chapa de aço laminada a quente foi cortada em um quadrado de 10 cm x 10 cm para obter-se uma peça de teste.

Primeiro, esta peça cortada foi eletrodepositada por imersão a quente em um banho de Zn usando-se o método de fluxo empregando-se um forno para cadinhos para dar uma quantidade de deposição de cerca de 100 g/m², sendo então imersa em um banho de liga Zn-Mg da composição da presente invenção e, se necessário, resfriada por imersão em água a 0°C.

A adesão da eletrodeposição foi avaliada, para uma chapa de aço laminada a frio, dobrando-se a peça de teste eletrodepositada de 180° com a camada de eletrodeposição do lado de fora, e sujeitando-a a um teste de dobramento de 8T. Depois disto, a camada de eletrodeposição da parte dobrada foi descascada por fita adesiva, a seção transversal da parte dobrada foi examinada sob um microscópio óptico, e a taxa de deposição da camada de eletrodeposição na circunferência externa da seção transversal da parte dobrada foi encontrada.

A taxa residual da camada de eletrodeposição depois do teste de 50 a 100% foi avaliada como "B (boa)", e menor do que 50% foi avaliada como "P (pobre)". Nenhuma camada de eletrodeposição foi indicada por "-".

Para chapa de aço laminada a quente e aço em cantoneira igual, a seção transversal da parte dobrada foi examinada sob um microscópio

óptico e a taxa de deposição da camada de eletrodeposição na circunferência externa da seção transversal da parte dobrada foi encontrada. Uma peça de teste com uma taxa de deposição da camada de eletrodeposição de 50 a 100% foi avaliada com "B (boa)", e menos de 50% foi avaliada como "P (pobre)". Nenhuma deposição de camada de eletrodeposição foi indicada por "-".

A formação de uma fase amorfa da superfície da camada de eletrodeposição é julgada usando-se um aparelho de difração de raios X usando raios Cu-K α para medir o padrão de difração e julgamento da presença de um padrão de halo.

Quando a fase amorfa e a fase cristalina são misturadas, se a percentagem de volume da fase amorfa é baixa, um calorímetro de varredura diferencial pode ser usado para detectar o pico exotérmico quando da cristalização da fase amorfa durante a elevação de temperatura, de modo a confirmar a presença da fase amorfa.

Para encontrar qualitativamente a percentagem de volume da fase amorfa para uma chapa de aço eletrodepositada que se julga ter uma fase amorfa, a chapa de aço eletrodepositada foi cortada, sua seção transversal foi polida e atacada por reagente químico, então a camada de eletrodeposição da superfície foi examinada sob um microscópio óptico (x1000).

A taxa de área da fase amorfa foi encontrada para 10 ou mais diferentes campos por processamento computadorizado de imagem, e as taxas de área encontradas foram ponderadas para obter-se a taxa de volume.

A resistência à corrosão da chapa de aço eletrodepositada foi avaliada aplicando-se o método baseado em um padrão automotivo (JASO M609-91, 8 horas/ciclo, taxa de tempo de molhamento/secagem de 50%) para 21 ciclos. Para a água salgada, usou-se 0,5% de solução salina. A resistência à corrosão foi avaliada pela perda por corrosão calculada da perda por corrosão e densidade depois dos testes.

Uma perda por corrosão de menos de 0,5 μm foi avaliada com "MB (muito boa)", de 0,5 a 1 μm avaliada como "B (boa)", 1 a 2 μm avaliada

como "R (razoável)", de 2 a 3 μm avaliada como "F (fraca)", e 3 μm ou mais avaliada como "P (pobre)". Nas Tabelas 1 a 6, peças de testes, com adesões de eletrodeposição avaliada como "P" não foram avaliadas para resistência à corrosão, e então "-" são mostradas.

5 TABELA 1

	Nº	Material de aço	Fase	Composição de eletrodeposição (% em atm)								
				Zn	Mg	Al	Ca	La	Y	Si	Ti	Cr
Presente invenção	1-1	chapa de aço laminada a frio	C	15	85							
	1-2		C	20	80							
	1-3		C	25	75							
	1-4		C	30	70							
	1-5		C	35	65							
	1-6		C	40	60							
	1-7		C	44	56							
	1-8		C	30	65							
	1-9		C	30	67							
	1-10		C	30	67							
	1-11		C	30	68							
	1-12		C	30	69							
	1-13		C	30	69							1
	1-14		C	30	69,5						0,5	
	1-15		C	30	69,97							
	1-16		C	30	69,97							
	1-17		C	30	69,8					0,2		
	1-18		C	30	69,97							

TABELA 1 (continuação)

TABELA 1 (continuação)											
	Nº	Composição de eletrodeposição (% em atm)						Adesão	Resis- tência à corrosão	Percentual amorfo (%)	
		Cu	Fe	Ni	Zr	Nb	Mo				Ag
Presente invenção	1-1								G	F	0
	1-2								G	F	0
	1-3								G	F	0
	1-4								G	F	0
	1-5								G	F	0
	1-6								G	F	0
	1-7								G	F	0
	1-8	5							G	SG	0
	1-9							3	G	SG	0
	1-10			3					G	SG	0
	1-11	1		1					G	SG	0
	1-12		1						G	SG	0
	1-13								G	SG	0
	1-14								G	SG	0
	1-15				0,03				G	SG	0
	1-16						0,03		G	SG	0
	1-17								G	SG	0
	1-18					0,03			G	SG	0

* Notações na coluna "Fase" têm o seguinte significado: C: camada de eletrodeposição consistindo somente na fase cristalina e A: camada de eletrodeposição, incluindo 5% ou mais da fase amorfa.

TABELA 2

	Nº	Material de aço	Fase	Composição de eletrodeposição (% em atm)							
				Zn	Mg	Al	Ca	La	Y	Si	Ti
Presente Invenção	2-1	chapa de aço laminada a frio	C	30	65	5					
	2-2		C	25	65	10					
	2-3		C	15	70	15					
	2-4		C	50	48		2				
	2-5		C	15	80		5				
	2-6		C	20	75		5				
	2-7		C	25	70		5				
	2-8		C	30	65		5				
	2-9		C	35	60		5				
	2-10		C	40	55		5				
	2-11		C	45	50		5				
	2-12		C	50	45		5				
	2-13		C	55	40		5				
	2-14		C	59	36		5				
	2-15		C	30	60		10				
	2-16		C	20	70		10				
	2-17		C	40	50		10				
	2-18		C	25	60		15				

TABELA 2 (continuação)

	Nº	Composição de eletrodeposição (% em atm)								Adesão	Resistência à corrosão	Percentual amorfo (%)
		Cr	Cu	Fe	Ni	Zr	Nb	Mo	Ag			
Presente Invenção	2-1									G	SG	0
	2-2									G	SG	0
	2-3									G	SG	0
	2-4									G	SG	0
	2-5									G	SG	0
	2-6									G	SG	0
	2-7									G	SG	0
	2-8									G	SG	0
	2-9									G	SG	0
	2-10									G	SG	0
	2-11									G	SG	0
	2-12									G	SG	0
	2-13									G	SG	0
	2-14									G	SG	0
	2-15									G	SG	0
	2-16									G	SG	0
	2-17									G	SG	0
	2-18									G	SG	0

* Notações da coluna "fase" têm o seguinte significado: C: camada de eletrodeposição consistindo somente em fase cristalina, e A: camada de eletrodeposição incluindo 5% ou mais da fase amorfa

TABELA 3

	Nº	Material de aço	Fase	Composição de eletrodeposição (% em atm)								
				Zn	Mg	Al	Ca	La	Y	S	Ti	Cr
Presente Invenção	3-1	chapa de aço laminada a frio	C	40	45		15					
	3-2		C	25	70			5				
	3-3		C	30	60			10				
	3-4		C	25	60	5		10				
	3-5		C	25	60		5	10				
	3-6		C	25	70				5			
	3-7		C	30	60				10			
	3-8		C	25	60	5			10			
	3-9		C	25	65		5					
	3-10		C	27	65		5					
	3-11		C	27	65		5					
	3-12		C	29	65		5					
	3-13		C	29	65		5					1
	3-14		C	29.5	65		5				0.5	
	3-15		C	29.97	65		5					
	3-16		C	29.97	65		5					
	3-17		C	29.8	65		5			0.2		
	3-18		C	29.97	65		5					

TABELA 3 (continuação)

Nº	Composição de eletrodeposição (% em atm)							Adesão	Resistência à corrosão	Percentual amorfo (%)	
	Cu	Fe	Ni	Zr	Nb	Mo	Ag				
Presente Invenção	3-1								G	SG	0
	3-2								G	SG	0
	3-3								G	SG	0
	3-4								G	SG	0
	3-5								G	SG	0
	3-6								G	SG	0
	3-7								G	SG	0
	3-8								G	SG	0
	3-9	5							G	G	0
	3-10							3	G	G	0
	3-11			3					G	G	0
	3-12		1						G	G	0
	3-13								G	G	0
	3-14								G	G	0
	3-15				0.03				G	G	0
	3-16						0.03		G	G	0
	3-17								G	G	0
	3-18					0.03			G	G	0

* As notações na coluna "fase" têm o seguinte significado: C: camada de eletrodeposição consistindo somente da fase cristalina, e A: camada de eletrodeposição incluindo 5% ou mais da fase amorfa.

TABELA 4

	Nº									Adesão	Resistên- cia à cor- rosão	Percentu- al amorfo (%)
		Cr	Cu	Fe	Ni	Zr	Nb	Mo	Ag			
Presente Invenção	4-1									G	SG	5
	4-2									G	SG	5
	4-3									G	G	10
	4-4									G	VG	90
	4-5									G	VG	100
	4-6									G	VG	100
	4-7									G	VG	90
	4-8									G	G	80
	4-9									G	G	50
	4-10									G	G	45
	4-11									G	G	80
	4-12									G	G	70
	4-13									G	G	20
	4-14									G	G	70
	4-15									G	G	20
	4-16		5							G	VG	70
	4-17								3	G	VG	80
	4-18				3					G	VG	80

TABELA 4 (continuação)

	Nº	Material de aço									Adesão	Resistência à corrosão	Percentual amorfo (%)
			Cr	Cu	Fe	Ni	Zr	Nb	Mo	Ag			
Presente Invenção	4-1	chapa de aço laminada a frio									G	SG	5
	4-2										G	SG	5
	4-3										G	G	10
	4-4										G	VG	90
	4-5										G	VG	100
	4-6										G	VG	100
	4-7										G	VG	90
	4-8										G	G	80
	4-9										G	G	50
	4-10										G	G	45
	4-11										G	G	80
	4-12										G	G	70
	4-13										G	G	20
	4-14										G	G	70
	4-15										G	G	20
	4-16			5							G	VG	70
	4-17									3	G	VG	80
	4-18					3					G	VG	80

* As notações na coluna "fase" têm o seguinte significado: C: camada de eletrodeposição consistindo somente da fase cristalina, e A: camada de eletrodeposição incluindo 5% ou mais da fase amorfa.

TABELA 5

	Nº	Material de aço	Fase	Composição de eletrodeposição (% em atm)								
				Zn	Mg	Al	Ca	La	Y	S	Ti	Cr
Presente Invenção	5-1	Chapa de aço laminado a frio	A	29	65		5					
	5-2		A	29	65		5					1
	5-3		A	29,5	65		5				0,5	
	5-4		A	29,97	65		5					
	5-5		A	29,97	65		5					
	5-6		A	29,8	65		5			0,2		
	5-7		A	29,97	65		5					
	5-8	chapa de aço laminada a quente	C	25	70		5					
	5-9	chapa de aço laminada a quente	A	25	70		5					
	5-10	aço ângulo	C	25	70		5					
	5-11	igual	A	25	70		5					

TABELA 5 (continuação)

	Nº	Composição de eletrodeposição (% em atm)							Adesão	Resistência à corrosão	Percentual amorfo (%)
		Cu	Fe	Ni	Zr	Nb	Mo	Ag			
Presente Invenção	5-1		1						G	VG	100
	5-2								G	VG	100
	5-3								G	VG	100
	5-4				0,03				G	VG	100
	5-5						0,03		G	VG	100
	5-6								G	VG	100
	5-7					0,03			G	VG	100
	5-8								G	SG	0
	5-9								G	VG	40
	5-10								G	SG	0
	5-11								G	VG	40

* As notações da coluna "fase" têm o seguinte significado: C: camada de eletrodeposição consistindo somente na fase cristalina, e A: camada de ele-

5 trodeposição incluindo fase amorfa.

TABELA 6:

	Nº	Material de aço	Fase	Composição de eletrodeposição (% em atm)							
				Zn	Mg	Al	Ca	La	Y	S	Ti
Exemplo Comparativo	6-1	Chapa de aço laminado a frio	C	100							
	6-2		C	13	87						
	6-3		C	45	55						
	6-4		C	50	49		1				
	6-5		C	60	35		5				
	6-6		C	40	40	20					
	6-7		C	20	60		20				
	6-8		C	30	50		20				
	6-9		C	20	60		20				
	6-10		C	20	67		5				
Inv. ex.	6-11		C	20	75		5				
	6-12		C	25	70		5				
	6-13		C	30	65		5				

TABELA 6: (continuação)

	Nº	Composição de eletrodeposição (% em atm)								Adesão	Resistência à corrosão	Percentual amorfo (%)
		Cr	Cu	Fe	Ni	Zr	Nb	Mo	Ag			
Ex. Comp.	6-1									G	P	0
	6-2									-	-	0
	6-3									P	-	0
	6-4									P	-	0
	6-5									P	-	0
	6-6									P	-	0
	6-7									P	-	0
	6-8									P	-	0
	6-9									P	-	0
	6-10		8							P	-	0
Inv. ex.	6-11									G	SG	3
	6-12									G	SG	4
	6-13									G	SG	3

* As notações na coluna "fase" têm o seguinte significado: C: camada de eletrodeposição consistindo somente da fase cristalina ou camada de eletrodeposição incluindo menos de 5% da fase amorfa, e A: camada de eletrodeposição incluindo 5% ou mais da camada amorfa.

Como mostrado nas Tabelas 1 a 6, o material de aço com a liga Mg-Zn eletrodepositada por imersão a quente da presente invenção, mantém suficiente performance na adesão de eletrodeposição. As resistências à corrosão dos aços da presente invenção são todas melhores do que o material de aço com Zn eletrodepositado por imersão a quente (Nº 6-1).

Os materiais de aço eletrodepositado contendo Si, Ti, Cr, Cu, Fe, Ni, Zr, Nb, Mo, Ag, Al, Ca, Y, e/ou La nas camadas de eletrodeposição são em muito superiores em resistência à corrosão. Entre essas, os materiais de aço eletrodepositado, provido com camadas de eletrodeposição con-

tendo os elementos acima e, contendo fases amorfas são particularmente superiores em resistência à corrosão.

5 As Tabelas 7 e 8 mostram os resultados da avaliação da resistência à corrosão comparando chapas de aço amorfas eletrodepositadas por imersão a quente e chapas de aço eletrodepositadas com somente fases cristalinas. Fica claro das Tabelas 7 e 8, que chapas de aço tendo fases amorfas no caso de mesmos ingredientes são superiores no ponto de resistência à corrosão.

TABELA 7:

Nº	Fase	Composição de eletrodeposição (% em atm)																Percentagem amorfa (%)	Resistên- cia à corrosão
		Zn	Mg	Al	Ca	La	Y	Si	Ti	Cr	Cu	Fe	Ni	Zr	Nb	Mo	Ag		
1-3	C	25	75															0	F
4-1	A	25	75															5	SG
1-4	C	30	70															0	F
4-2	A	30	70															5	SG
2-5	C	15	80		5													0	SG
4-3	A	15	80		5													10	G
2-6	C	20	75		5													0	SG
4-4	A	20	75		5													90	VG
2-7	C	25	70		5													0	SG
4-5	A	25	70		5													100	VG
2-8	C	30	65		5													0	SG
4-6	A	30	65		5													100	VG
2-9	C	35	60		5													0	SG
4-7	A	35	60		5													90	VG
2-15	C	30	60		10													0	SG
4-8	A	30	60		10													80	G
2-16	C	20	70		10													0	SG
4-9	A	20	70		10													50	G
2-18	C	25	60		15													0	SG
4-10	A	25	60		15													45	G
3-2	C	25	70			5												80	SG
4-11	A	25	70			5												80	G
3-3	C	30	60			10												0	SG
4-12	A	30	60			10												70	G

* As notações na coluna "fase" têm o seguinte significado: C: camada de eletrodeposição consistindo somente em uma fase cristalina, e A: camada de eletrodeposição incluindo 5% ou mais de fase amorfa.

TABELA 8:

Nº	Fase	Composição de eletrodeposição (% em atm)							
		Zn	Mg	Al	Ca	La	Y	S	Ti
3-5	C	25	60		5	10			
4-13	A	25	60		5	10			
3-6	C	25	70				5		
4-14	A	25	70				5		
3-7	C	30	60				10		
4-15	A	30	60				10		
3-9	C	25	65		5				
4-16	A	25	65		5				
3-10	C	27	65		5				
4-17	A	27	65		5				
3-11	C	27	65		5				
4-18	A	27	65		5				
3-12	C	29	65		5				
5-1	A	29	65		5				
3-13	C	29	65		5				
5-2	A	29	65		5				
3-14	C	29,5	65		5				0.5
5-3	A	30	65		5				0.5
3-15	C	29,97	65		5				
5-4	A	30	65		5				
3-16	C	29,97	65		5				
5-5	A	30	65		5				
3-17	C	29,8	65		5			0,2	
5-6	A	30	65		5			0,2	
3-18	C	29,97	65		5				
5-7	A	30	65		5				

TABELA 8 (continuação)

Nº	Fase	Composição de eletrodeposição (% em atm)								Percentagem amorfa (%)	Resistência à corrosão
		Cr	Cu	Fe	Ni	Zr	Nb	Mo	Ag		
3-5	C									0	SG
4-13	A									20	G
3-6	C									0	SG
4-14	A									70	G
3-7	C									0	SG
4-15	A									20	G
3-9	C		5							0	G
4-16	A		5							70	VG
3-10	C								3	0	G
4-17	A								3	80	VG
3-11	C				3					0	G
4-18	A				3					80	VG
3-12	C			1						0	G
5-1	A			1						100	VG
3-13	C	1								0	G
5-2	A	1								100	VG
3-14	C									0	G
5-3	A									100	VG
3-15	C					0,03				0	G
5-4	A					0,03				100	VG
3-16	C							0,03		0	G
5-5	A							0,03		100	VG
3-17	C									0	G
5-6	A									100	VG
3-18	C						0,03			0	G
5-7	A						0,03			100	VG

* Notações na coluna "Fase" tem o seguinte significado: c: cama de eletrodeposição consistindo somente na fase cristalina, e A: camada de eletrodeposição incluindo 5% ou mais de fase amorfa.

A figura 6 mostra a seção transversal da placa de aço eletrodepositada N° 2-7 (quantidade de deposição 20 g/m^2) provida com uma camada de eletrodeposição de Mg-25% em atm Zn-5% em atm Ca (fase cristalina).

5 Como é possível julgar-se da figura 6, não existem fissuras ou esfoliações na interface da chapa de aço 5 e a camada de eletrodeposição Mg-25% em atm Zn-5% em atm Ca (fase cristalina) 4. Ver-se-á que na chapa de aço 5 e camada de eletrodeposição Mg-25% em atm Zn-5% em atm Ca (fase cristalina) 4 uma boa adesão é obtida e que, uma liga Mg-Zn con-

10 tendo Mg em alta concentração pode ser eletrodepositada por imersão a quente sobre chapa de aço.

A figura 7 mostra a seção transversal chapa de aço n° 4-5 (quantidade de deposição 20 g/m^2) obtida resfriando-se Mg por imersão em água e formando uma camada de eletrodeposição Mg-25% em atm Zn-5% em atm Ca (fase amorfa) 6 sobre a chapa de aço 5.

15 em atm Ca (fase amorfa) 6 sobre a chapa de aço 5.

A figura 8 mostra o padrão de difração de raios X desta camada de eletrodeposição. Por detecção de um padrão de halo no padrão de difração de raios X, nota-se que a camada de eletrodeposição Mg-25% em atm Zn-5% em atm Ca (fase amorfa) 6, mostrada na figura 7, é uma fase amorfa.

20 A figura 9 mostra uma imagem FE-TEM (imagem de campo brilhante) próxima à interface da chapa de aço eletrodepositada consistindo em uma chapa de aço 9 formada com uma cama de eletrodeposição Mg-25% em atm Zn-5% em atm Ca (fase amorfa) 8.

A figura 10 mostra o resultado da análise elementar por EDX, no ponto cruzado de FE-TEMA da figura 9. Será entendido que o Fe está difundido dentro da camada de eletrodeposição.

25 ponto cruzado de FE-TEMA da figura 9. Será entendido que o Fe está difundido dentro da camada de eletrodeposição.

A figura 11 mostra o padrão de difração de um feixe de elétrons no ponto cruzado da imagem FE-TEM da figura 9. Um padrão de halo é detectado. Entender-se-á que a camada de eletrodeposição Mg-25% em atm Zn-5% em atm Ca (fase amorfa) 8 mostrada na figura 9 é uma fase amorfa mesmo próxima da interface, e é uma fase amorfa simples.

30 Zn-5% em atm Ca (fase amorfa) 8 mostrada na figura 9 é uma fase amorfa mesmo próxima da interface, e é uma fase amorfa simples.

(Exemplo 2)

Uma superfície tratada de material de aço foi preparada usando-se um banho de cada uma das composições de eletrodeposição mostradas na Tabela 9 e uma chapa de aço laminada a frio de espessura 0,8 mm como substrato. O substrato foi pretratado para pré-eletrodeposição por desengorduramento por álcali e decapagem.

A camada de pré-eletrodeposição foi formada emergindo-se uma peça de teste em uma solução aquosa a 30°C contendo sulfato de níquel: 125 g/l, citrato de amônia: 135 g/l, e hipofosfato de sódio: 110 g/l, misturados juntos e ajustados por hidróxido de sódio para pH 10.

A camada de pré-eletrodeposição de Co foi formada emergindo-se uma peça de teste em uma solução aquosa contendo sulfato de cobalto: 15 g/l, hipofosfato de sódio: 21 g/l, citrato de sódio: 60 g/l, e sulfato de amônia 65 g/l misturados juntos e ajustados por amônia aquosa para pH 10.

A camada de pré-eletrodeposição de Cu foi fabricada emergindo-se uma peça de teste em uma solução aquosa a 25°C contendo sulfato de cobre: 2 g/l, e ácido sulfúrico: 30 g/l misturados juntos.

A camada de pré-eletrodeposição de Cu-Sn foi fabricada imergindo-se uma peça de teste em uma solução aquosa a 25°C contendo cloreto de cobre: 3,2 g/l, cloreto estanhoso: 5.0 g/l, e ácido clorídrico: 8 g/l misturados juntos.

A camada de pré-eletrodeposição de Ag foi fabricada por eletrodeposição em uma solução de cianeto de prata 2 g/l e cianeto de potássio 80 g/l misturados juntos, e uma temperatura de 30°C por uma densidade de corrente de 2A/dm².

A camada de pré-eletrodeposição de Cr foi fabricada por eletrodeposição em uma solução de ácido crômico anidro 250 g/l e ácido sulfúrico 2,5 g/l misturados juntos e a uma temperatura de 50°C por uma densidade de corrente de 20A/dm².

Usando-se esses banhos de eletrodeposição, os tempos de imersão foram ajustados para fazer as quantidades de deposições iguais a 1 a 5 g/m². A quantidade de deposição de cada pré-eletrodeposição foi deter-

minada dissolvendo-se a pré-eletrodeposição em ácido nítrico, etc., analisando-se quantitativamente a solução por espectrometria de massa ICP (plasma acoplado indutivamente), e convertendo-se as quantidades de elementos dissolvidos para a quantidade de deposição.

- 5 Mg, Zn e outros elementos necessários foram preparados em uma composição predeterminada, e então um forno de indução de alta frequência foi usado para fundi-los em uma atmosfera de Ar para obter uma liga de Mg-Zn. Foram obtidas aparas da liga preparada e dissolvidas em ácido. A solução foi então analisada por espectrometria de massa ICP (plasma acoplado indutiva-
- 10 mente) para confirmar que a liga preparada casou com a composição mostrada na Tabela 9. Esta liga foi usada como banho de eletrodeposição.

- Uma chapa de aço laminada a frio (espessura 0,8 mm) foi reduzida para 10 cmx20 cm para uso com peça de teste. Esta peça de teste foi eletrodepositada por um banho do tipo aparelho de teste de eletrodeposição
- 15 por imersão a quente feito por Rhesca.

 Para a chapa de aço laminada a frio, uma que foi pré-eletrodepositada e uma no estado original foram usadas. A temperatura do banho de eletrodeposição foi de 400 a 600°C. A quantidade de deposição foi ajustada por limpeza do ar.

- 20 A taxa de imersão da chapa de aço no banho de eletrodeposição foi igual a 500 mm/seg. A amostra foi imersa por 3 segundos, ajustada na quantidade de deposição por limpeza de ar, e então imediatamente reaquescida e resfriada por resfriamento a água, limpeza do ar, ou alguma técnica explicada posteriormente.

- 25 Depois da imersão o número de "defeitos de não-eletrodeposição" ("defeitos de não-eletrodeposição" discerníveis visualmente 1 mm ou maior) na parte central da chapa de aço (5 cmx10 cm) foi contado e convertido para o número de "defeitos de não-eletrodeposição" por 50 cm².

- Para cada exemplo, a média encontrada foi n=10. O número de
- 30 "defeitos de não-eletrodeposição" de um ou menos, foi avaliado como "MB (muito bom)", 1 a 3 como "B (bom)", 5 a 10 ou mais como "F (fraco)", e 10 ou mais como "P (pobre)".

Padrão de difração da superfície formando fase na parte central (20 mmX20 mm) da placa de aço eletrodepositada preparada foi medida por um aparelho de difração de raios X usando raios de Cu-K α .

Usando-se difração de raios X, a superfície que forma fase foi identificada. Uma onde um padrão de halo foi detectado foi avaliada como "B (bom)", enquanto que a outra onde não foi possível obter ou onde a mistura de uma fase cristalina tornou o julgamento difícil foi avaliada com "F (fraco)".

Além disso, uma peça de teste com um pico de difração de uma fase Zn₃Mg₇ estável a alta temperatura detectado foi avaliado como "E (excelente)". "Detecção de um pico" significa uma relação de intensidade de raios X (relação de intensidade de pico de difração de Zn₃Mg₇ (excluindo pico de difração do espaçamento de plano de 0,233 nm)) na soma de todas as intensidades de pico de difração aparecendo nos intervalos de plano de difração de 0,1089 a 1,766 nm, isto é, ângulos de difração 2 θ de 5 a 90° no caso de medidas de difração por raios Cu-K α , usando um tubo de raios X com alvo de Cu para a fonte de raios X (excluindo contudo, pico de difração de espaçamento de plano de 0,233 nm) de 10% ou mais.

Mais ainda, um padrão de halo foi avaliado com "B (bom)", enquanto que a observação de um pico de difração de Zn₃Mg₇ também foi avaliada com "BE (bom-excelente)". A figura 12 mostra um padrão de raios X de nº 16 da Tabela 9. Este é um exemplo de observação de ambos, padrão de halo e Zn₃Mg₇.

Para o reaquecimento e resfriamento por água, depois da eletrodeposição, a quantidade de deposição foi ajustada por limpeza do ar, e então, permitiu-se que as peças de teste fossem resfriadas à temperatura ordinária. Depois de permanecerem nesta temperatura, as peças de teste foram reaquecidas para elevá-las em temperatura para a temperatura do banho de eletrodeposição por imersão a quente, mantidas nesta temperatura por 10 segundos, e então resfriadas à água.

A resistência à corrosão de chapa de aço eletrodepositada foi avaliada aplicando-se o método baseado em um padrão automobilístico (JASO M609-91, 8 horas/ciclo, relação de tempo de molhamento/secagem 50%) por

21 ciclos. Para a água salgada, 0,5% de solução salina foi usada. A resistência à corrosão foi avaliada pela perda por corrosão calculada a partir da perda por corrosão e densidade depois dos testes.

5 Uma perda por corrosão de menos de 0,5 μm foi avaliada como "MB (muito bom)", 0,5 a 1 μm como "B (bom)", 1 a 2 μm como "R (razoável)", 2 a 3 μm como "F (fraco)", e 3 μm ou mais como "P (pobre)".

A figura 13 mostra o padrão de difração de raios X do Mg-27% em atm Zn-1% em atm Ca-6% em atm Al de nº 3 na Tabela 9. Do padrão de difração de raios X, somente a linha de difração do Zn_3Mg_7 pôde ser obtida.
10 Acredita-se que Ca e Al formem soluções sólidas tipo substituição e existam nessas formas.

A figura 14 mostra os padrões de difração de raios X da superfície de chapa de aço eletrodepositada que forma fases de nº 3 e de nº 6 a nº 8 na tabela 9.

15 A figura 10 mostra o padrão de difração de raios X de uma camada de eletrodeposição Mg-27% em atm Zn-1% em atm Ca-6% em atm camada de eletrodeposição Al (nº 3), a figura 11 mostra o padrão de difração de raios X de uma camada de eletrodeposição Mg-27% em atm Zn-1% em atm Ca-10% em atm camada eletrodeposição do Al (nº 6), a figura 12 mostra
20 o padrão de difração de raios X de uma camada de eletrodeposição de Mg-27% em atm Zn-1% em atm Ca-10% em atm camada de eletrodeposição do Al (nº 7), e a figura 13 mostra o padrão de difração de raios X de uma camada de eletrodeposição de Mg-27% em atm Zn-1% em atm Ca-13% em atm camada de eletrodeposição do Al (nº 8).

25 Da figura, verificar-se-á que no nº 3, a camada de eletrodeposição é uma fase Zn_3Mg_7 simples. À medida que a concentração de Al torna-se maior, a quantidade da fase Zn_3Mg_7 torna-se menor. No nº 8, verificar-se-á que o Zn_3Mg_7 desaparece quase que completamente.

TABELA 9

Clas- se	Nº Aço	pré- eletrode- posição	tratamento pós-eletrodeposição	ingredientes de eletro- deposição (% em atm)				temperatura de banho de eletro- deposição	XRD	deposição de eletro- deposição	Defeitos de não- eletrodeposição (Nº)	resistên- cia à corrosão
				Mg	Zn	Ca	Al					
Invenção	1	Cu-Sn	Resfriamento à água	73,7	25	0,8	0,5	450	E	25	VG	G
	2	Cu-Sn	Resfriamento à água	73	20	1	6	450	E	25	VG	G
	3	Cu-Sn	Resfriamento à água					450	E	25	VG	VG
	4	None	Resfriamento à água	66	27	1	6	450	E	25	F	VG
	5	Cu-Sn	Resfriamento a ar					450	F	25	VG	SG
	6	Cu-Sn	Resfriamento à água	64	27	1	8	450	E	25	VG	VG
	7	Cu-Sn	Resfriamento à água	62	27	1	10	450	E	25	VG	G
	8	Cu-Sn	Resfriamento à água	59	27	1	13	500	F	25	VG	SG
	9	Cu-Sn	Resfriamento à água	63	30	1	6	450	E	25	VG	VG
	10	Cu-Sn	Resfriamento à água	58	35	1	6	500	E	25	VG	G
	11	Cu-Sn	Resfriamento à água	53	40	1	6	550	E	25	VG	G
	12	Cu-Sn	Resfriamento à água	64	25	5	6	500	E	25	VG	G
	13	Ni	Reaquecimento & resfriamento à água	80	15	5		550	G	30	VG	G
	14	Ni	Reaquecimento & resfriamento à água	75	20	5		500	G	30	VG	VG
	15	Ni	Reaquecimento & resfriamento à água	70	25	5		450	G	30	VG	VG
	16	Ni	Reaquecimento & resfriamento à água	66	25	5	4	450	GE	30	VG	VG
	17	Nenhum	Resfriamento à água					450	G	30	F	VG
	18	Ni	Resfriamento à água	70	25	5		450	G	30	VG	VG
	19	Cr	Resfriamento à água					450	G	30	G	VG

Clas- se	Nº Aço	pré- eletrode- posição	tratamento pós-eletrodeposição	ingredientes de eletrodeposição (% em atm)				temperatura de banho de ele- trodeposição	XRD	deposição de eletrodeposição	Defeitos não-eletrode- posição (Nº)	de resistên- cia à corrosão
				Mg	Zn	Ca	Al					
—	1	Cu-Sn	Resfriamento à água	73,7	25	0,8	0,5	450	E	25	VG	G
Invenção Chapa de aço laminada a frio	20	Co	Resfriamento à água					450	G	30	G	VG
	21	Cu	Resfriamento à água					450	G	30	G	VG
	22	Ag	Resfriamento à água					450	G	30	G	VG
	23	Ni	Reaquecimento & resfriamento à água	65	30	5		450	G	30	VG	VG
	24	Ni	Reaquecimento & resfriamento à água	62	30	5	3	450	GE	30	VG	VG
	25	Ni	Reaquecimento & resfriamento à água	60	35	5		500	G	30	VG	VG
	26	Ni	Reaquecimento & resfriamento à água	55	40	1	4	500	E	30	VG	G
	27	Ni	Reaquecimento & resfriamento à água	50	45	1	4	550	E	30	VG	G
	28	Ni	Resfriamento a ar					550	F	30	VG	SG
	29	Ni	Reaquecimento & resfriamento à água	53,7	45	0,8	0,5	550	E	30	VG	G
	30	Ni	Resfriamento a ar					550	F	30	VG	SG
	31	Ni	Reaquecimento & resfriamento à água	53,5	45	1,5		550	F	30	VG	G
	32	Ni	Resfriamento a ar					550	F	30	VG	SG
	33	Ni	Reaquecimento & resfriamento à água	45	50	5		550	F	30	VG	G
	34	Ni	Reaquecimento & resfriamento à água	47,5	50	2	0,5	550	F	30	VG	G
	35	Ni	Reaquecimento & resfriamento à água	48,5	50	1,5		550	F	30	VG	G
	36	Ni	Reaquecimento & resfriamento à água	43,5	55	1,5		600	F	30	VG	G
	37	Ni	Reaquecimento & resfriamento à água	40	55	5		550	F	30	VG	G
	38	Ni	Reaquecimento & resfriamento à água	36	59	5		600	F	30	VG	G
	39	Ni	Reaquecimento & resfriamento à água	70	20	10		500	G	30	VG	G
	40	Ni	Reaquecimento & resfriamento à água	40	50	10		550	F	30	VG	G

Aplicabilidade Industrial

Como explicado acima, a presente invenção (material de aço com liga eletrodepositada por imersão a quente de Mg-Zn) habilita a produção por um processo ordinário de eletrodeposição por imersão a quente e é superior em universalidade e economia.

Além disso, a camada de eletrodeposição por imersão a quente de liga Mg-Zn da presente invenção, mantém baixa a concentração de Zn e ainda dá uma resistência à corrosão superior àquela de uma camada convencional de eletrodeposição por imersão a quente de Zn, contribuindo assim para economia de recursos de Zn.

Mais ainda, a camada de eletrodeposição por imersão a quente de liga Mg-Zn da presente invenção é excelente não só na resistência à corrosão, mas também na trabalhabilidade de maneira que, a presente invenção pode ser amplamente utilizada como membros estruturais e funcionais nos campos de automóveis, materiais de construção, e utensílios eletrodomésticos.

Conseqüentemente, a presente invenção contribui para o desenvolvimento da indústria manufatureira com o aumento na vida de partes estruturais usadas nos campos da indústria automobilística, de materiais de construção, e de eletrodomésticos, e na redução do trabalho em manutenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Material de aço com liga eletrodepositada à base de Mg, caracterizado pelo fato de que é provido com uma camada de eletrodeposição por imersão a quente contendo Zn: 15% em atm ou mais, e Mg: acima de 35% em atm e,

contendo ainda um ou mais elementos selecionados do grupo de elementos B: Al, Ca, Y, e La, em um total de 0,03 a 15% em atm, e impurezas inevitáveis;

sendo que, opcionalmente, um ou mais elementos selecionados do grupo de elementos A: Si, Ti, Cr, Cu, Fe, Ni, Zr, Nb, Mo, e Ag, em um total de 0,03 a 5% em atm, e

sendo que a referida camada de eletrodeposição por imersão a quente da liga à base de Mg contém um composto intermetálico Zn_3Mg_7 em uma relação de intensidade de raios X (relação de intensidade de pico de difração de Zn_3Mg_7 (sendo que um pico de difração de espaçamento de plano de difração de 0,233 nm é excluído) na soma de todas as intensidades de pico de difração aparecendo no espaçamento de plano de difração de 0,1089 a 1,766 nm (sendo que um pico de difração do espaçamento de plano de difração de 0,233 é excluído)) de 10% ou mais, sendo que a relação de intensidade de raios X é medida por raios Cu-K α usando um tubo de raios X com um alvo de Cu para a fonte de raios X, e sendo que o pico de difração do Zn_3Mg_7 é encontrado por referência às cartas de dados de difração JCPDS cartão nº 08-0269.

2. Material de aço com liga eletrodepositada à base de Mg, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a camada de eletrodeposição por imersão a quente à base de Mg contém

um ou mais elementos selecionados do grupo de elementos B: Al, Ca, Y, e La em um total de 0,03 a 15% em atm, quando Mg: acima de 55% em atm, e

um ou mais elementos selecionados do grupo de elementos B: Al, Ca, Y, e La em um total de 2 a 15%, quando Mg: 55% em atm ou menos.

3. Material de aço com liga eletrodepositada à base de Mg, de

acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que na mencionada camada de eletrodeposição por imersão a quente contém Mg: 85% em atm ou menos.

4. Material de aço com liga eletrodepositada à base de Mg, de
5 acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que na mencionada camada de eletrodeposição a banho quente de liga à base de Mg, contém Zn: 15% em atm para menos do que 45% em atm e contém uma fase amorfa em uma percentagem de volume de 5% ou mais.

5. Material de aço com uma liga à base de Mg eletrodepositada,
10 de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a camada de eletrodeposição por imersão a quente de uma liga à base de Mg,

contém Zn: 15% em atm para menos do que 44,97% em atm;

contém ainda um ou mais elementos selecionados do grupo
composto de elementos do grupo de elementos A: Si, Ti, Cr, Cu, Fe, Ni, Zr,
15 Nb, Mo, e Ag, e o grupo de elementos B': Ca, Y, e La, em um total de elementos do grupo de elementos A, de 0,03 a 5% em atm, e adicionalmente um total de elementos do grupo de elementos B' de 0,13 a 15% em atm, sendo que quando o mencionado total é menor do que 0,03 a 5% em atm, Mg: acima de 55% em atm; e

20 contém uma fase amorfa em uma percentagem de volume de 5% ou mais.

6. Material de aço com uma liga eletrodepositada à base de Mg, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a camada de eletrodeposição por imersão a quente de liga à base de Mg

25 contém Zn: 20% em atm ou mais e Mg: 50% em atm a 75% em atm,

contém ainda um ou mais elementos selecionados do grupo de
elementos B: Al, Ca, Y, e La, em um total de 0,03 a 12% em atm,

sendo que quando o mencionado total é 1 a 12% em atm, o
30 mesmo contém Al: 1% em atm ou mais.

7. Material de aço com liga eletrodepositada à base de Mg, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de

que a interface entre a mencionada camada de eletrodeposição por imersão a quente de liga à base de Mg e o material de aço é provida com uma camada de pré-eletrodeposição consistindo em um ou mais elementos selecionados de Ni, Cu, Sn, Cr, Co, e Ag.

Fig. 1

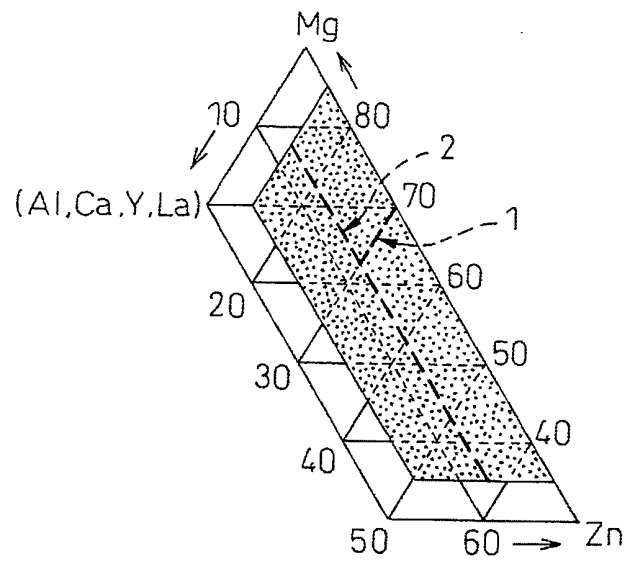


Fig. 2

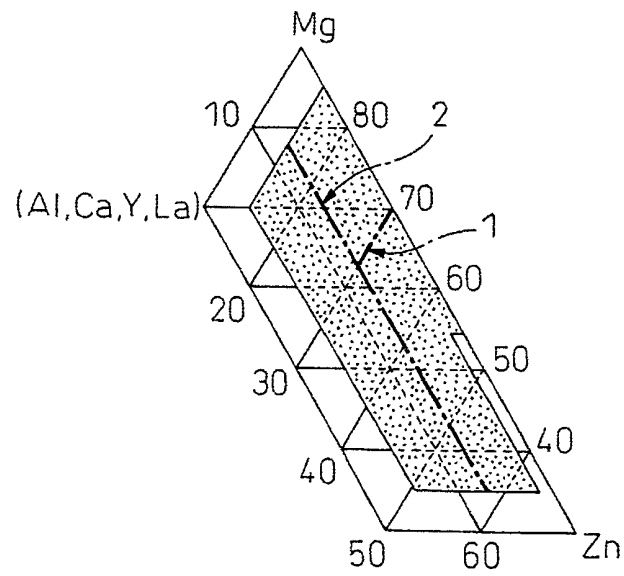


Fig. 3

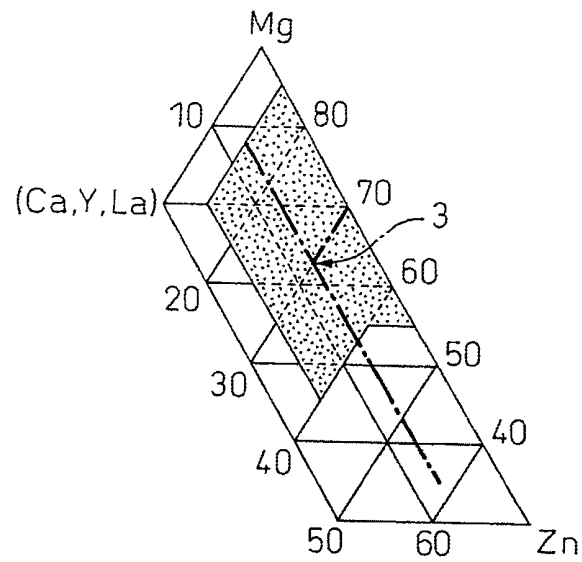


Fig. 4

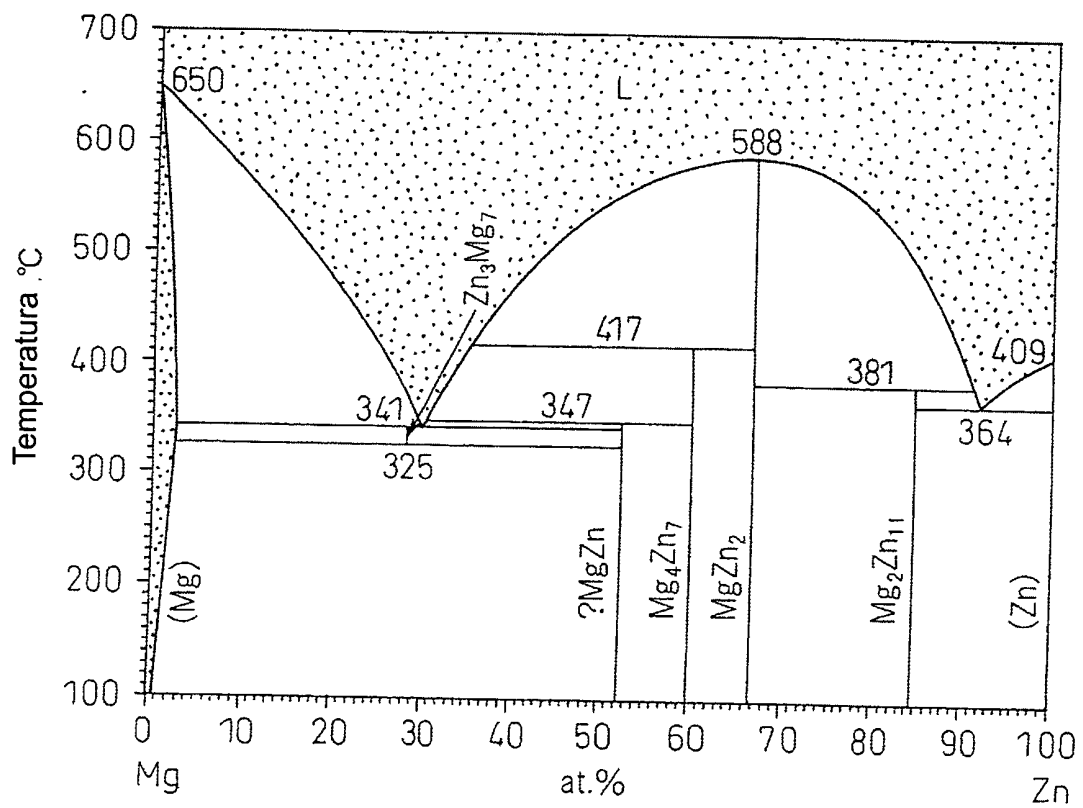


Fig. 5

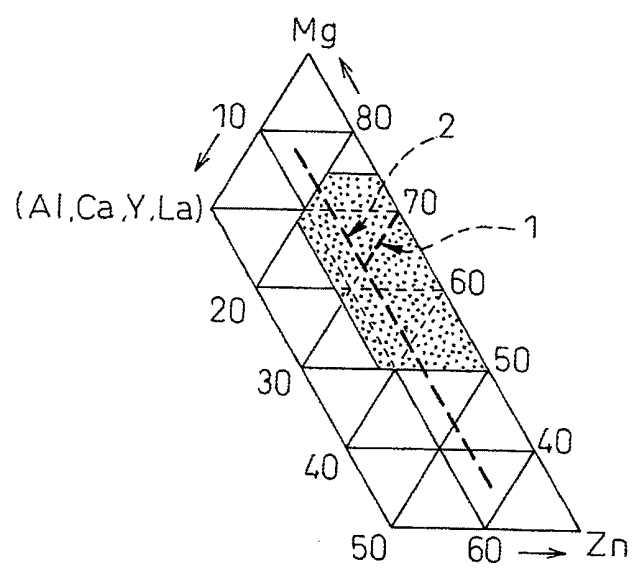


Fig.6

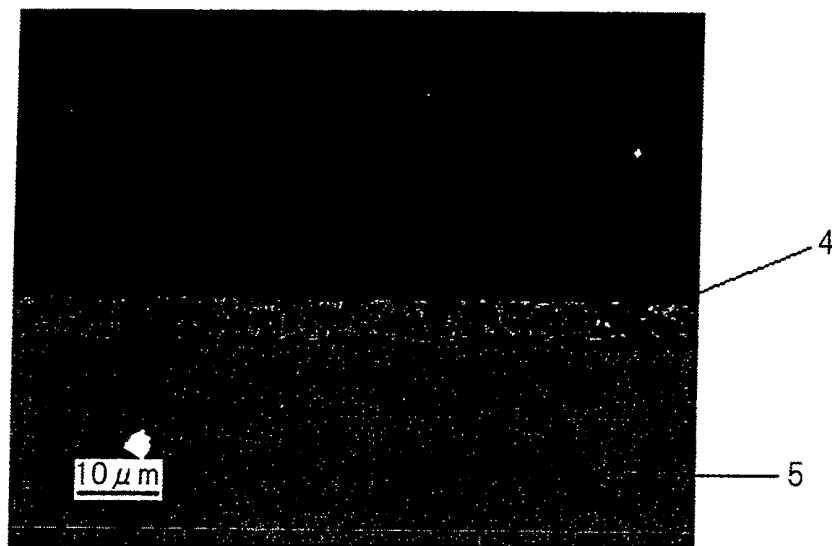


Fig.7



5/24

Fig. 8

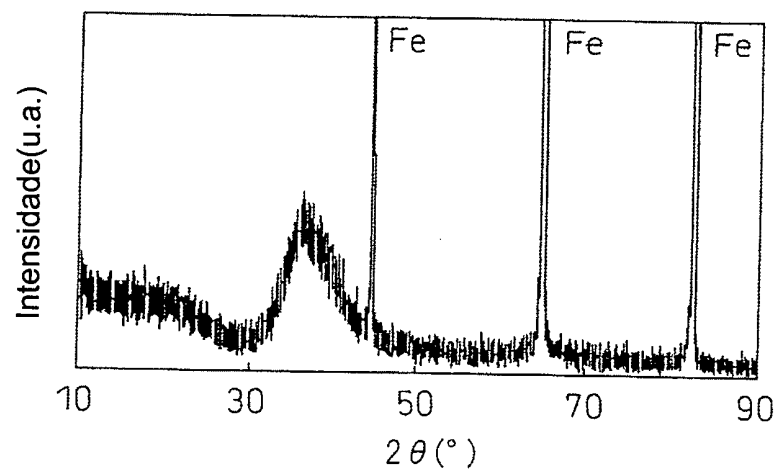
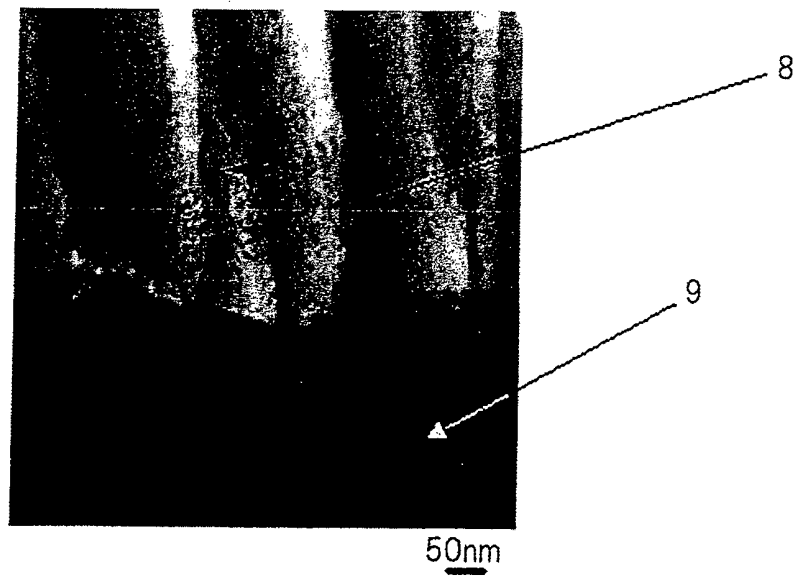
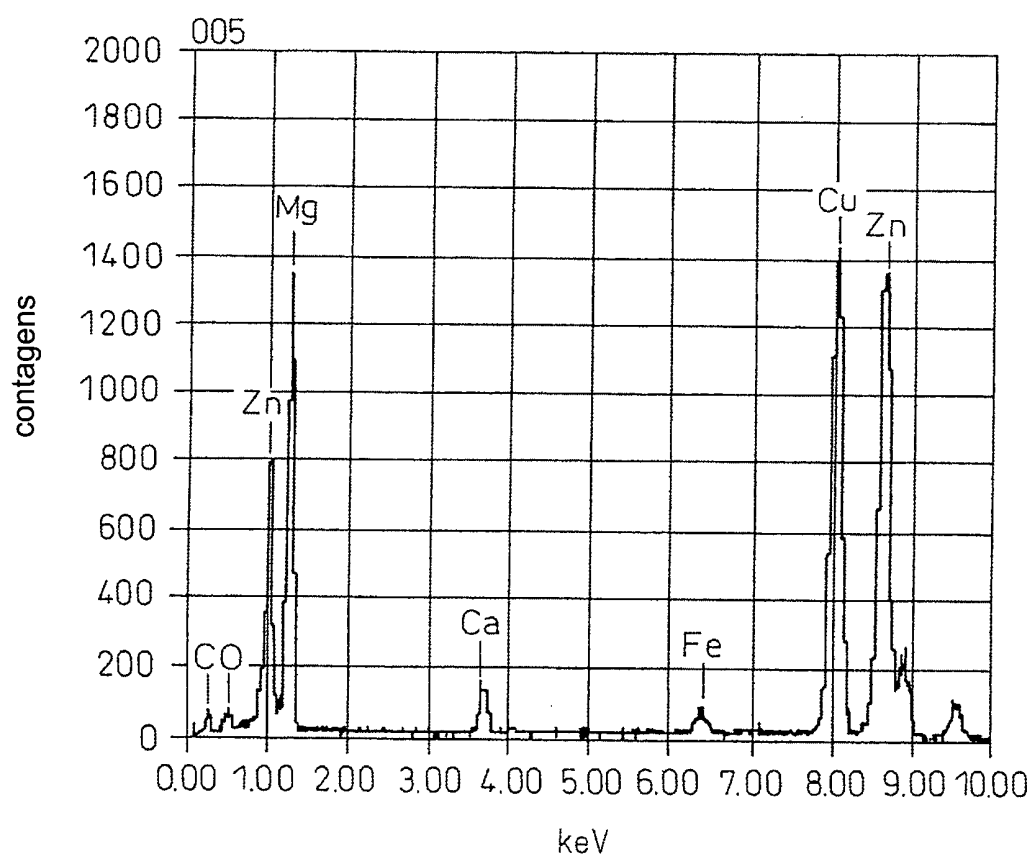


Fig.9



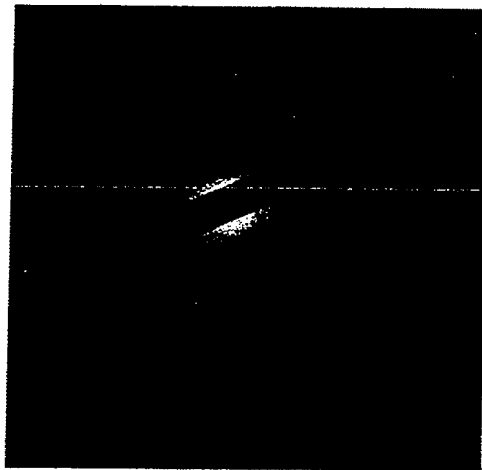
7/24

Fig.10



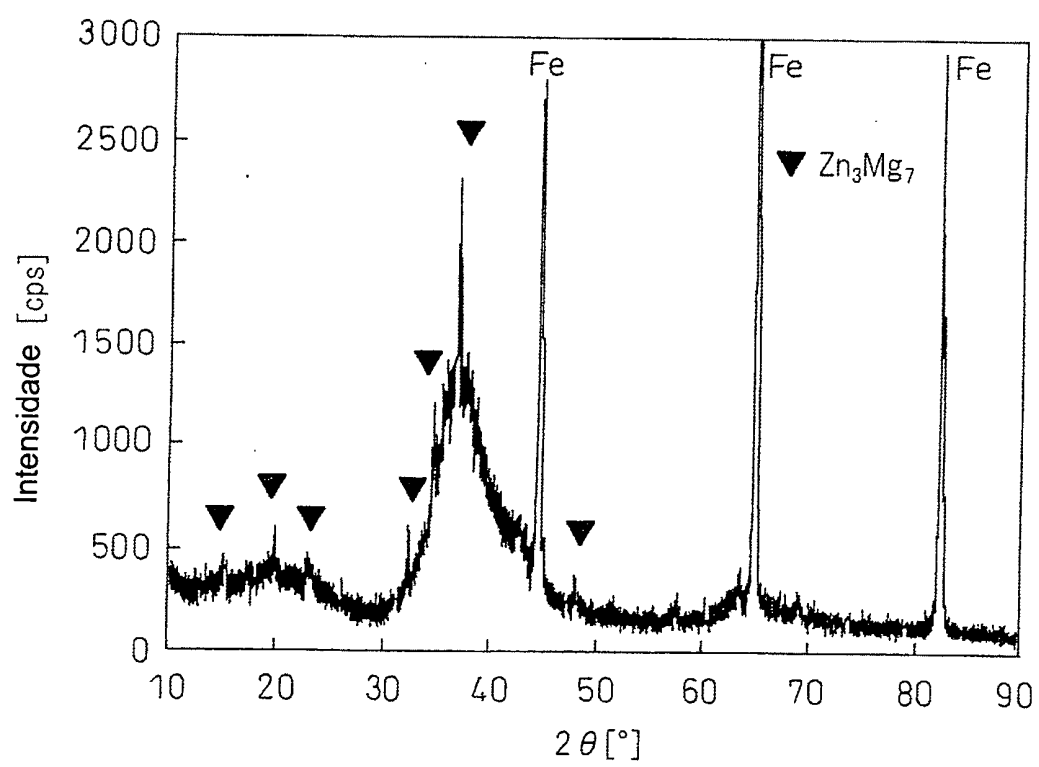
8/24

Fig.1 1



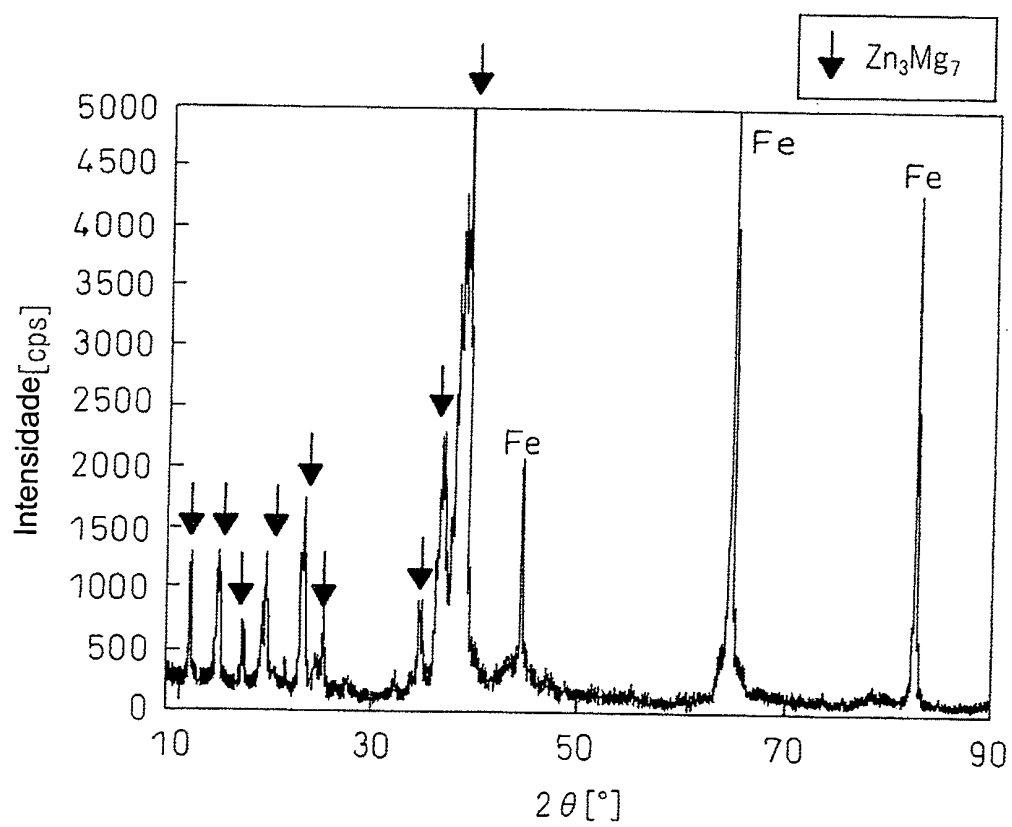
9/24

Fig.12



10/24

Fig.13



11/24

Fig.14

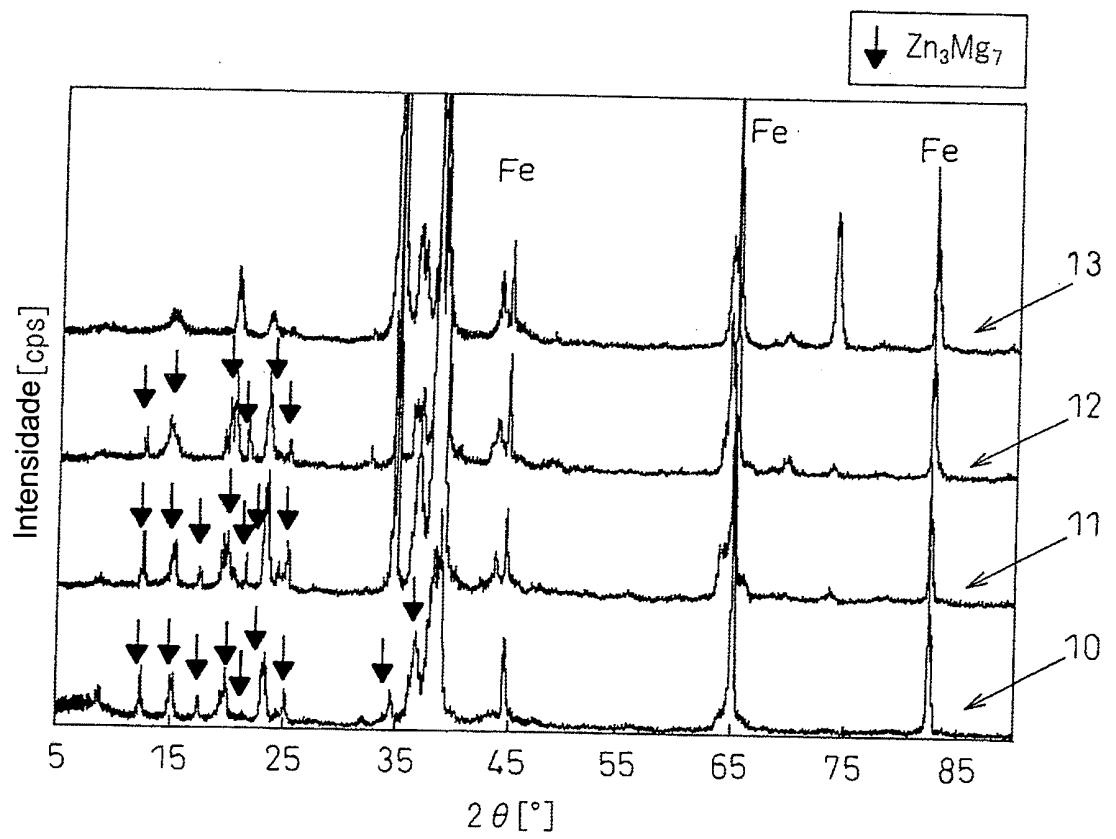


Fig.15

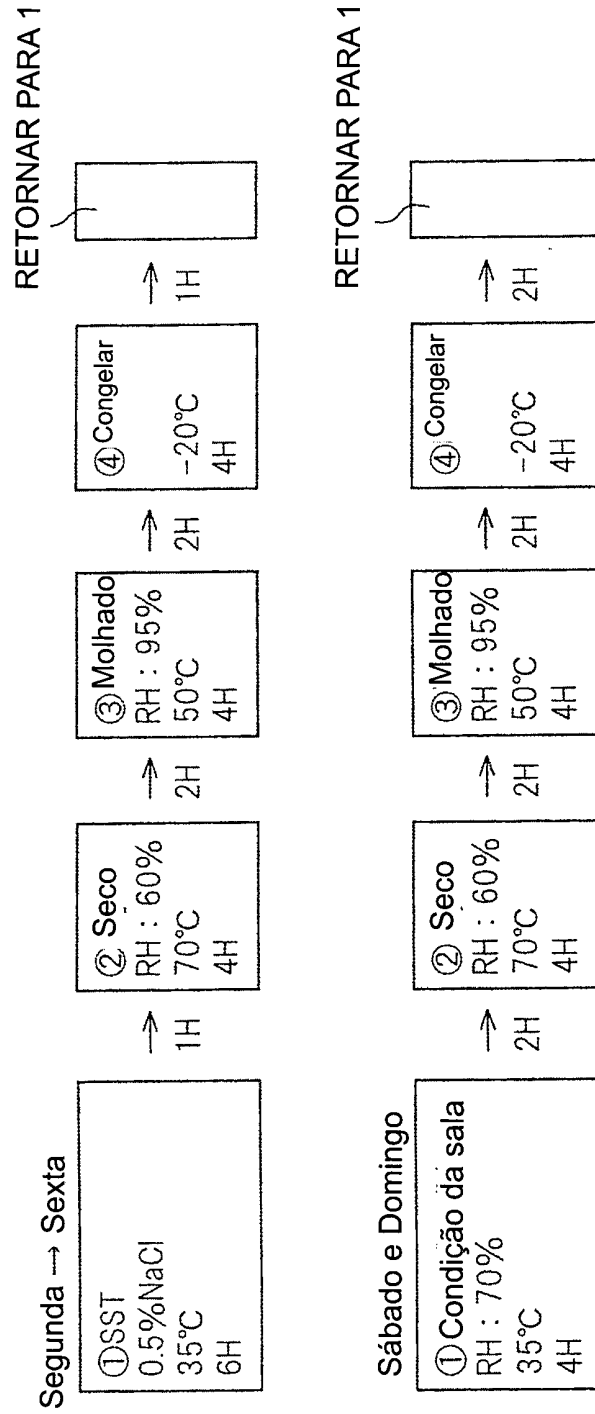


Fig.16

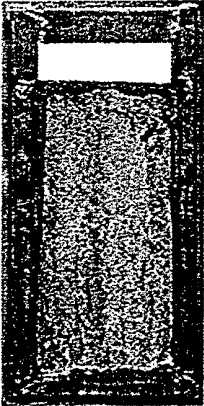
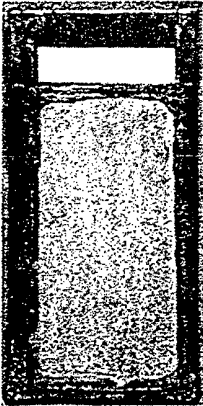
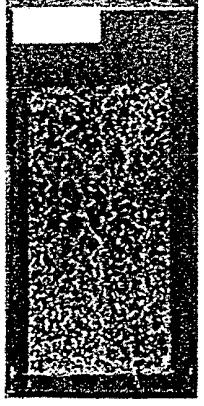
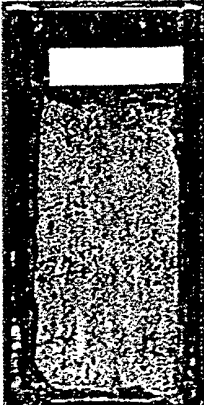
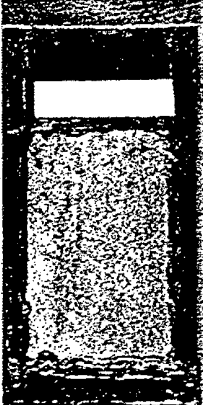
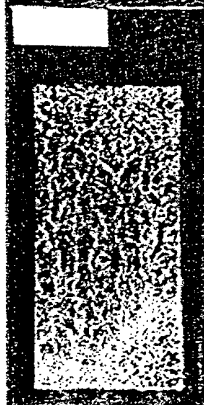
	MATERIAL AMORFO DE TESTE DE INVENÇÃO 1	MATERIAL CRISTALINO DE TESTE DE INVENÇÃO 2	MATERIAL DE TESTE COMPARATIVO DE Zn ELETRODEPOSITADO POR IMERSÃO A QUENTE 1	MATERIAL COMPARATIVO DE TESTE DE LIGA Zn-Al-Mg ELETRODEPOSITADA 2
28 ciclos				
56 ciclos				

Fig.17

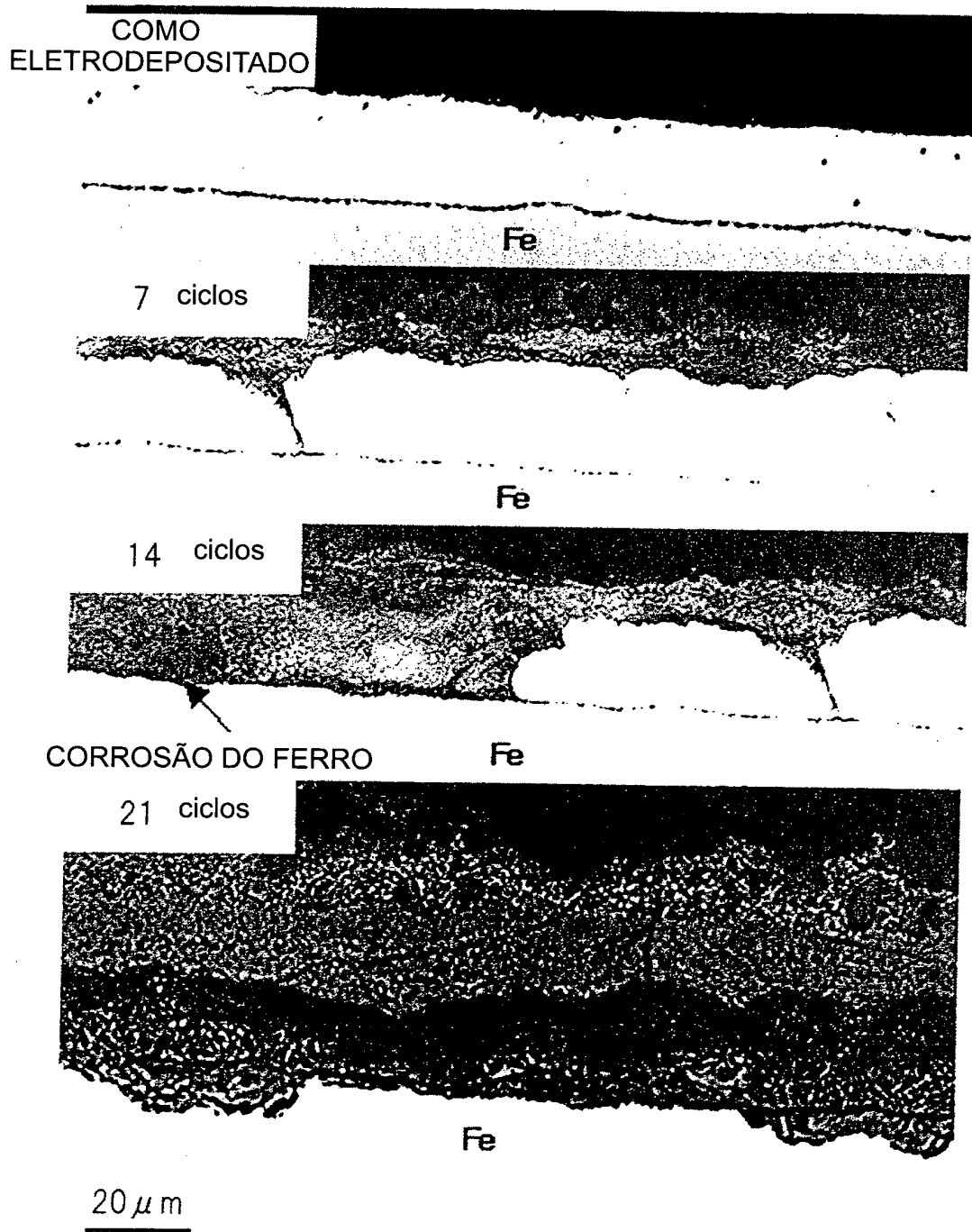
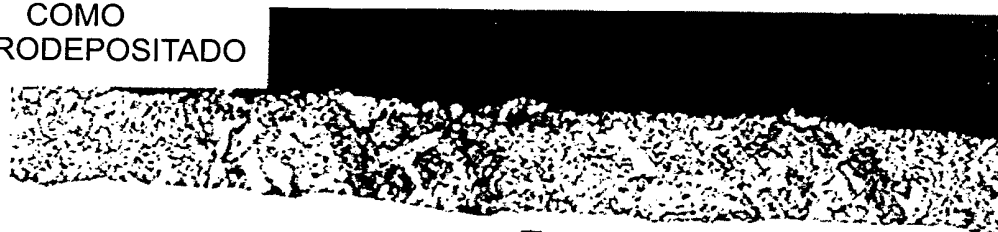


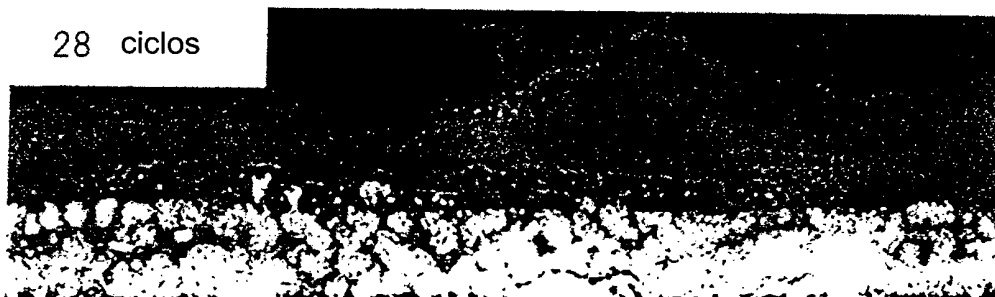
Fig.1 8

COMO
ELETRODEPOSITADO



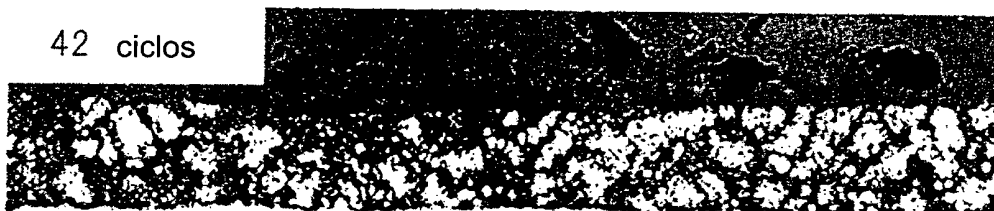
Fe

28 ciclos



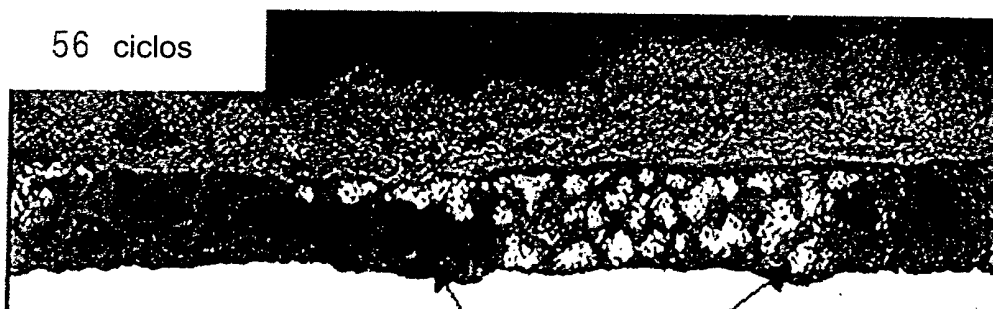
Fe

42 ciclos



Fe

56 ciclos



20 μ m

Fe

CORROSÃO DO FERRO

Fig.19

COMO
ELETRODEPOSITADO

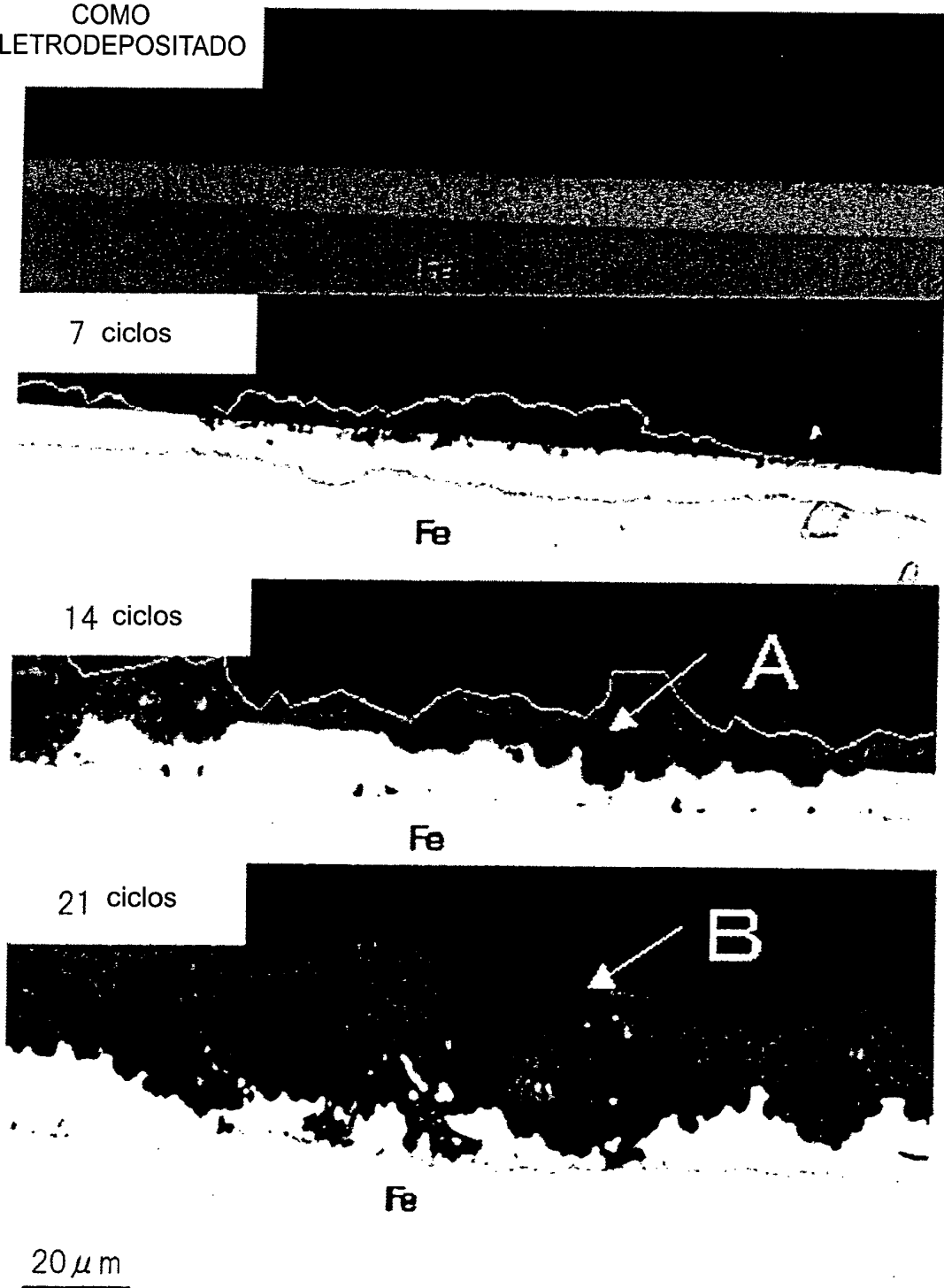
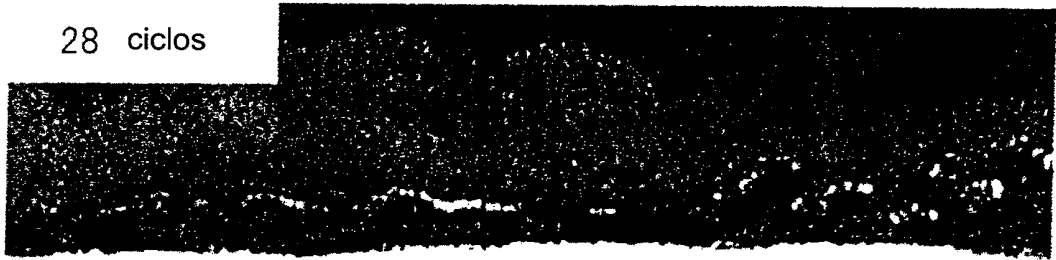


Fig.20

28 ciclos



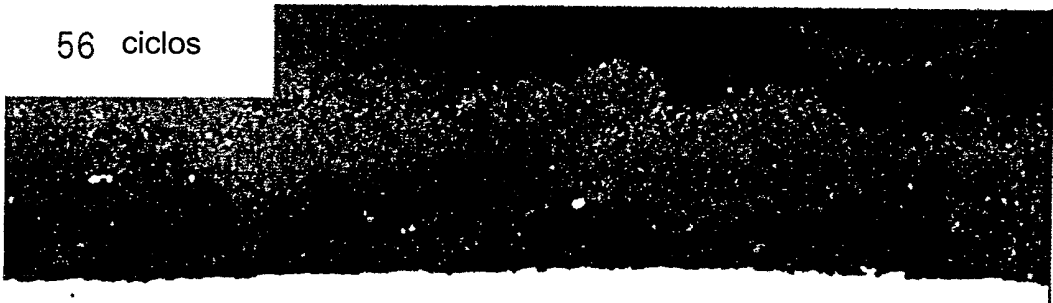
Fe

42 ciclos



Fe

56 ciclos

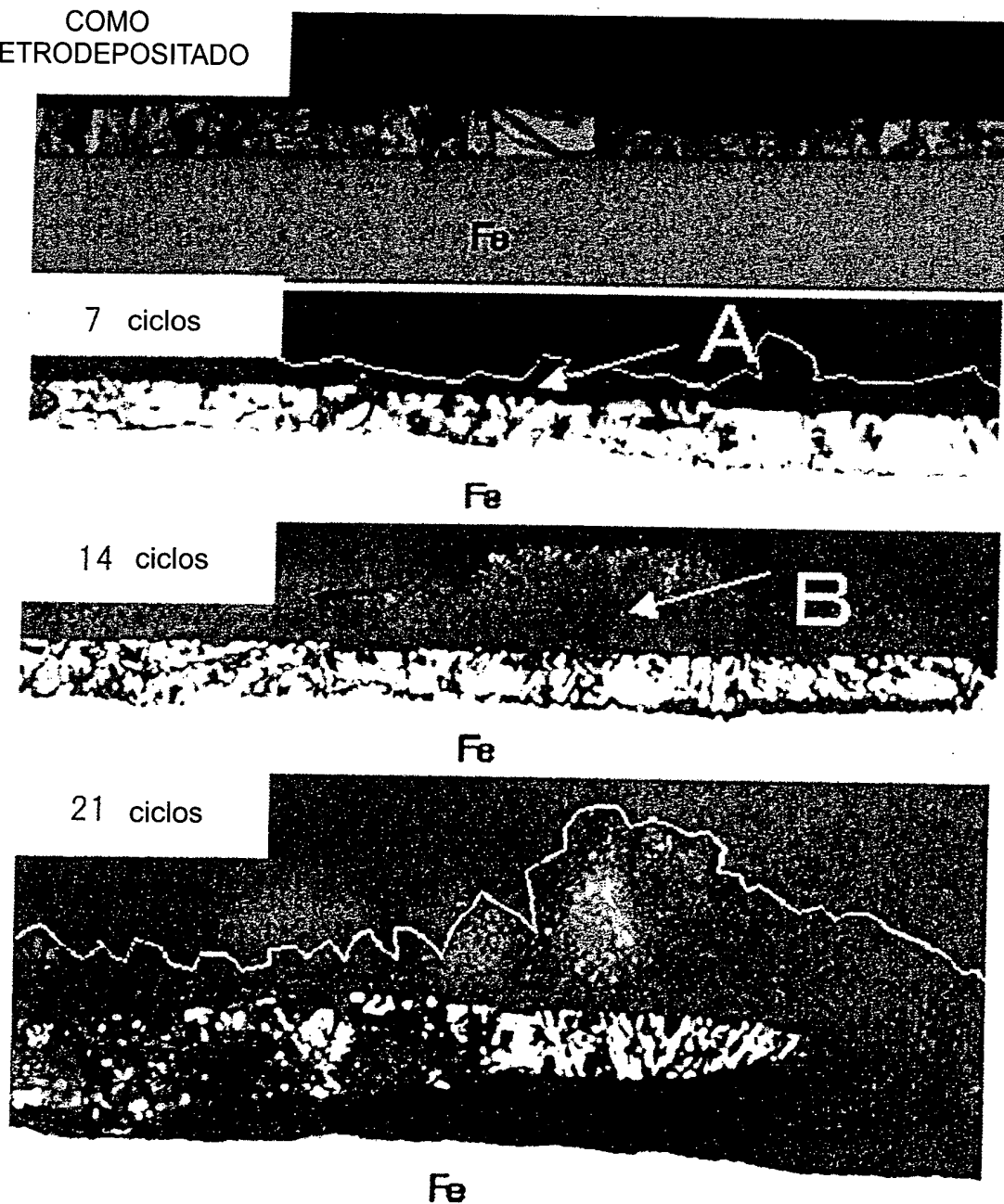


20 μ m

Fe

Fig.21

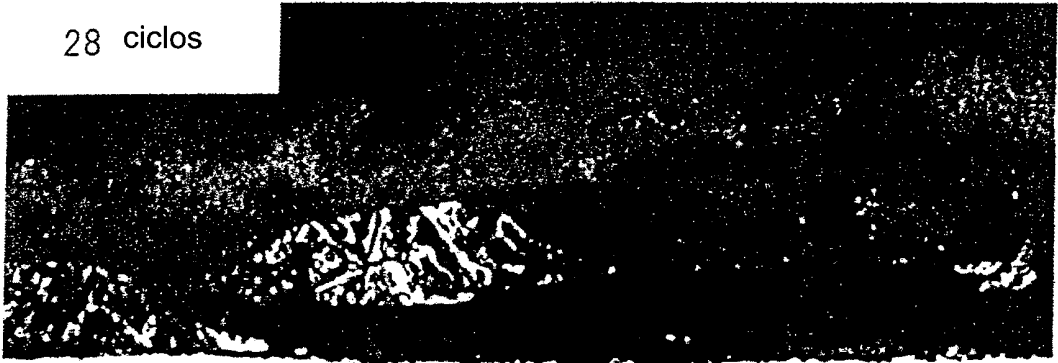
COMO
ELETRODEPOSITADO



20 μm

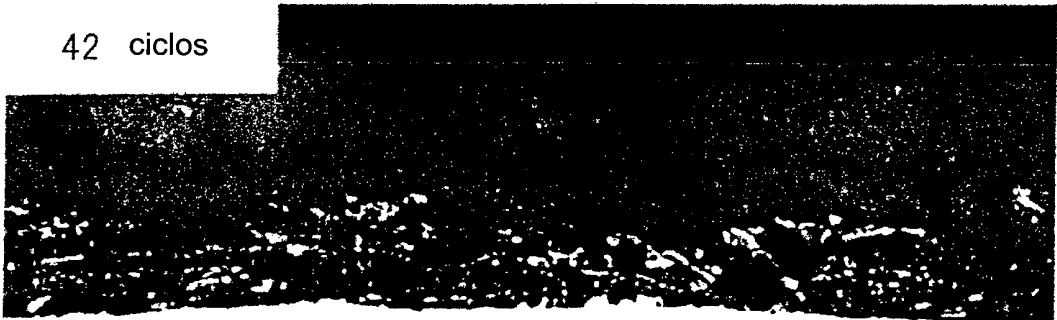
Fig.22

28 ciclos



Fe

42 ciclos



Fe

56 ciclos



Fe

20 μ m

Fig.23

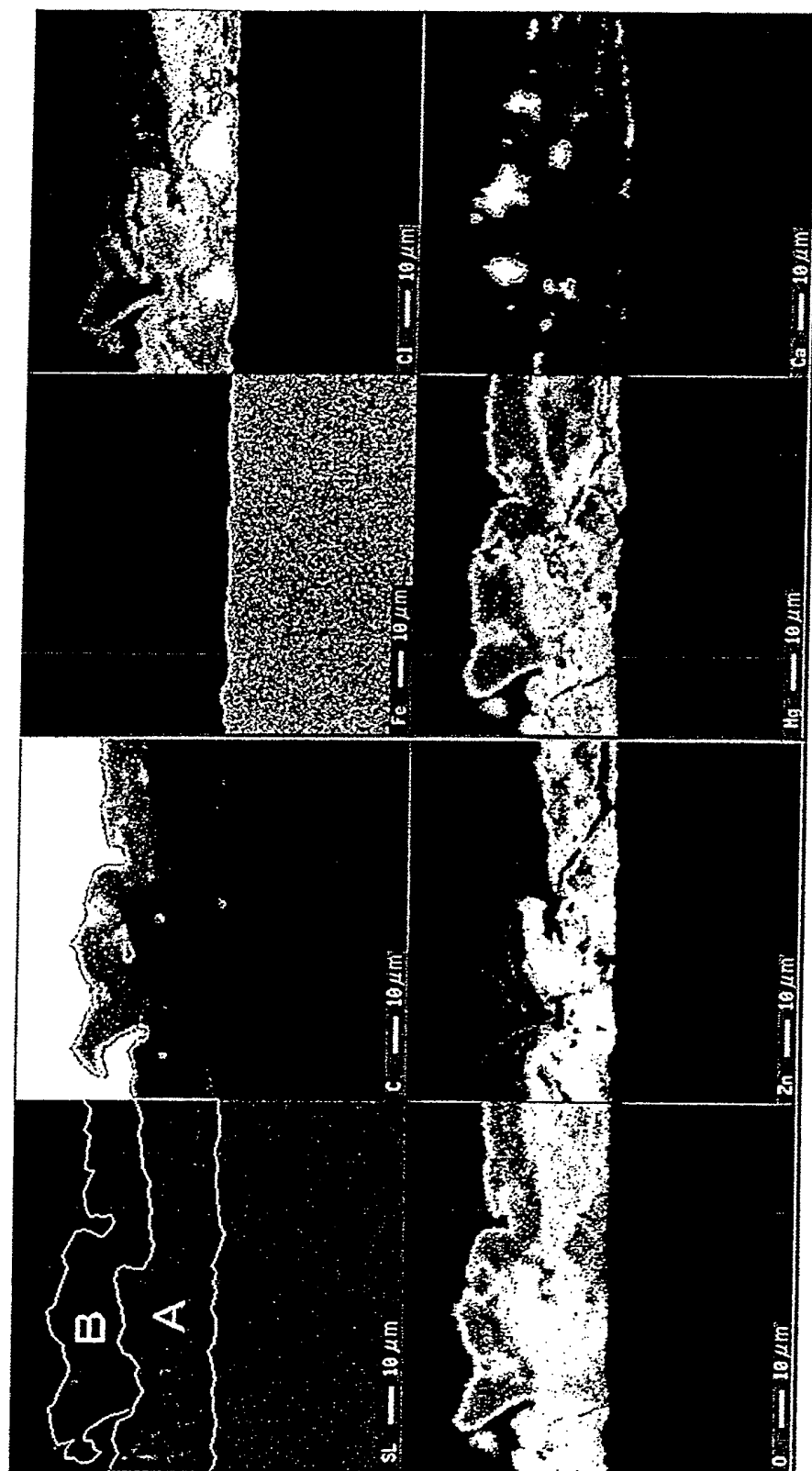


Fig.24

