

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 018 273**

51 Int. Cl.:

C23C 28/02 (2006.01)
C23C 14/02 (2006.01)
C23C 14/14 (2006.01)
C23C 14/16 (2006.01)
C23C 14/22 (2006.01)
C23C 14/30 (2006.01)
C23C 30/00 (2006.01)
C23C 14/56 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.07.2018 PCT/IB2018/055407**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **07.03.2019 WO19043472**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.07.2018 E 18750525 (0)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.02.2025 EP 3676421**

54 Título: **Sustrato metálico recubierto de Zn-Mg, procedimiento e instalación para su fabricación**

30 Prioridad:

30.08.2017 WO PCT/IB2017/001045

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.05.2025

73 Titular/es:

**ARCELORMITTAL (100.00%)
 24-26, Boulevard d'Avranches
 1160 Luxembourg, LU**

72 Inventor/es:

**CHALEIX, DANIEL;
 ALLELY, CHRISTIAN;
 SILBERBERG, ERIC;
 PACE, SERGIO y
 GAOUYAT, LUCIE**

74 Agente/Representante:

PONTI & PARTNERS, S.L.P.

ES 3 018 273 T3

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

DESCRIPCIÓN

Sustrato metálico recubierto de Zn-Mg, procedimiento e instalación para su fabricación

5 **[0001]** La presente invención se refiere a un sustrato metálico recubierto y a un procedimiento para la fabricación de este sustrato metálico recubierto. La invención es particularmente adecuada para la industria automotriz.

[0002] Los recubrimientos a base de zinc se usan generalmente porque permiten una protección contra la corrosión gracias a la protección de barrera y la protección catódica. El efecto barrera se obtiene mediante la aplicación
10 de un recubrimiento metálico sobre una superficie de acero. Por lo tanto, el recubrimiento metálico evita el contacto entre el acero y la atmósfera corrosiva. El efecto barrera es independiente de la naturaleza del recubrimiento y del sustrato. Por el contrario, la protección catódica de sacrificio se basa en el hecho de que el zinc es un metal menos noble que el acero. Por lo tanto, si se produce corrosión, el zinc se consume preferentemente antes que el acero. La protección catódica es esencial en áreas donde el acero está directamente expuesto a una atmósfera corrosiva, como
15 los bordes cortados donde el zinc circundante se consumirá antes que el acero.

[0003] Sin embargo, cuando se realizan etapas de calentamiento en dichas láminas de acero recubiertas de zinc, por ejemplo, endurecimiento por prensado o soldadura, se observan grietas en el acero que se extienden desde el recubrimiento. De hecho, ocasionalmente, hay una reducción de las propiedades mecánicas del metal debido a la
20 presencia de grietas en la lámina de acero recubierta después de las etapas de calentamiento. Estas grietas aparecen con las siguientes condiciones: alta temperatura; contacto con un metal líquido que tiene un punto de fusión bajo (como el zinc) además de tensión; difusión heterogénea de metal fundido con volumen y límite de grano del sustrato. La designación para dicho fenómeno es fragilización de metales líquidos (LME), también llamada agrietamiento asistido por metales líquidos (LMAC).
25

[0004] Otros recubrimientos metálicos que se usan generalmente para la producción de vehículos automotores son los recubrimientos a base de aluminio y silicio. Por lo general, las láminas de acero recubiertas con dichos recubrimientos se forman mediante un procedimiento de endurecimiento por presión. Cuando se realiza el procedimiento de endurecimiento por presión, no hay microgrietas en el acero debido a la presencia de una capa intermetálica Al-Si-Fe. Además, tienen una buena aptitud para pintar. Permiten una protección por efecto barrera y
30 pueden soldarse. Sin embargo, no permiten una protección catódica o tienen una protección catódica muy baja.

[0005] La patente KR100775241 describe una lámina de acero recubierta con aleación de Zn-Mg y se proporciona un procedimiento de fabricación de la lámina de acero recubierta con aleación de Zn-Mg, donde la lámina
35 de acero recubierta con aleación de Zn-Mg tiene una adhesión y resistencia a la corrosión más mejoradas formando una película de aleación de Al-Si entre una lámina de acero base y una película de aleación de Zn-Mg. Una lámina de acero recubierta con aleación de Zn-Mg comprende una película de aleación de Al-Si que se forma en una lámina de acero base y tiene un espesor de 0,1 a 1,0 μm y una película de aleación de Zn-Mg que se forma en la película de aleación de Al-Si y tiene un espesor de 0,5 a 10 μm . La película de aleación de Zn-Mg comprende del 10 al 15 % en
40 peso de Mg. La película de aleación de Al-Si se forma mediante un procedimiento de haz de electrones o un procedimiento de pulverización catódica y la película de aleación de Zn-Mg se forma mediante un procedimiento seleccionado del grupo que consiste en un procedimiento de evaporación térmica, un procedimiento de haz de electrones, un procedimiento de pulverización catódica, un procedimiento de recubrimiento iónico y un procedimiento de levitación electromagnética. El documento de patente US 2012/085466-A1 describe un producto plano de acero
45 que está recubierto con una capa de AlSi, una capa de zinc y una capa de recubrimiento de conversión exterior. El documento de patente EP1972699-A1 describe un procedimiento y una instalación para aplicar un recubrimiento de ZnMg sobre el sustrato de acero plano utilizando un dispositivo de deposición por chorro de vapor. El documento de patente JP H02 159366 A describe un procedimiento de fabricación de una lámina de acero recubierta con aleaciones de AlZn, AlMg, MgZn. El documento WO 2014/037627-A describe una tira metálica recubierta con un sistema de capas
50 de aleación de AlZnMg.

[0006] A pesar de que el sustrato metálico recubierto de Zn-Mg tiene una resistencia a la corrosión, la alta cantidad de Mg en el recubrimiento de ZnMg puede producir defectos superficiales y una disminución de la corrosión debido a la formación de óxido de Mg en la superficie del recubrimiento. Por otra parte, la combinación anterior de Al-Si con un espesor entre 0,1 y 1,0 μm y Zn-Mg que comprende del 10 al 15 % de Mg y que tiene un espesor entre 0,5 y 10 μm no tiene una protección suficiente contra la corrosión, es decir, un efecto barrera además de una protección de sacrificio. Por tanto, el objeto de la invención es proporcionar un sustrato metálico recubierto que tenga una protección reforzada contra la corrosión, es decir, una protección catódica de sacrificio además de la protección de barrera, y que no tenga problemas de LME. Su objetivo es poner a disposición, en particular, un procedimiento fácil
60 de implementar para obtener dicho sustrato metálico recubierto.

[0007] En términos de corrosión protectora de sacrificio, el potencial electroquímico debe ser al menos 50 mV más negativo que el potencial del sustrato metálico. Por ejemplo, en el caso de un sustrato de acero, se necesita un potencial máximo de -0,78 V con respecto a un electrodo de calomelanos saturado (SCE). Es preferible no disminuir
65 el potencial a un valor de -1,4 V/SCE, incluso -1,25 V/SCE, que implicaría un consumo rápido y finalmente reduciría

el período de protección del acero.

5 **[0008]** Este objetivo se logra proporcionando un sustrato metálico recubierto según la reivindicación 1. El sustrato metálico recubierto también puede comprender cualquiera de las características de las reivindicaciones 2 a 8.

[0009] Otro objetivo se logra proporcionando un procedimiento para la fabricación de según la reivindicación 9. El procedimiento también puede comprender cualquier característica de la reivindicación 9 a 10.

10 **[0010]** Además, el objetivo se logra proporcionando el uso de un sustrato metálico recubierto según la reivindicación 11.

15 **[0011]** Finalmente, el objetivo se logra proporcionando una instalación para la deposición continua al vacío de recubrimientos sobre un sustrato metálico en funcionamiento según la reivindicación 13. La instalación también puede comprender cualquier característica de las reivindicaciones 14 a 15.

[0012] Otras características y ventajas de la invención se harán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada de la invención.

20 **[0013]** Para ilustrar la invención, se describirán diversas realizaciones y ensayos de ejemplos no limitantes, en particular, con referencia a las siguientes Figuras:

La Figura 1 es una ilustración de la muestra utilizada para la prueba LME.

La Figura 2 es un ciclo de corrosión según la norma VDA 233-102.

25

[0014] En todas las figuras, el espesor de las capas representadas es exclusivamente para fines ilustrativos y no puede considerarse una representación de las diferentes capas a escala.

[0015] Se definirán los siguientes términos:

30

- «% en peso» significa el porcentaje en peso.

35 **[0016]** La invención se refiere a un sustrato metálico recubierto que comprende al menos un primer recubrimiento que consiste en aluminio, teniendo dicho primer recubrimiento un espesor entre 2 y 4 μm y estando cubierto directamente por un segundo recubrimiento que comprende del 0,5 al 5,9 % en peso de magnesio, siendo el resto zinc.

[0017] El primer recubrimiento consiste en aluminio, es decir, la cantidad de aluminio en el primer recubrimiento es superior al 99,0 % en peso.

40

[0018] Sin querer limitarse a ninguna teoría, se cree que el sustrato metálico recubierto anterior permite una alta protección contra la corrosión. De hecho, parece que la primera capa que consiste en aluminio proporciona un alto efecto barrera principalmente debido a la presencia de aluminio. Se cree que el espesor del primer recubrimiento debe estar entre 2 y 4 μm , ya que el efecto barrera se obtiene en gran medida y, por encima de eso, existe el riesgo de reducir significativamente la productividad y complicar en exceso el procedimiento de deposición. Por otra parte, se cree que el segundo recubrimiento permite una alta protección de sacrificio principalmente debido a la combinación de magnesio y zinc, estando el magnesio en una cantidad específica. Adicionalmente, cuando la cantidad de Mg está por encima del 5,9 %, parece que se producen problemas de formación de polvo en el segundo recubrimiento. Finalmente, el sustrato metálico recubierto que tiene las capas primera y segunda tiene una alta resistencia a LME. En consecuencia, con el sustrato metálico recubierto específico según la presente invención, es posible obtener el sustrato metálico recubierto que tiene un efecto barrera alto, es decir, una alta protección de sacrificio además de la resistencia a LME.

45 **[0019]** El segundo recubrimiento tiene un espesor entre 1 y 10 μm .

50

[0020] Preferentemente, el segundo recubrimiento consiste en zinc y magnesio.

55 **[0021]** Ventajosamente, la microestructura del segundo recubrimiento comprende fases de $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ en una matriz de Zn. De hecho, sin querer limitarse a ninguna teoría, si el segundo recubrimiento comprende al menos el 95 % en peso de $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ en la matriz de Zn en lugar de menos del 95 % en peso de las fases de $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ en una matriz de Zn, existe el riesgo de obtener un recubrimiento quebradizo que permita problemas de formación de polvo. Por ejemplo, el segundo recubrimiento comprende menos del 85 %, preferentemente menos del 75 % en peso de $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ en la matriz de Zn.

60 **[0022]** Preferentemente, una capa intermedia está presente entre el sustrato metálico y el primer recubrimiento,

65

comprendiendo dicha capa intermedia hierro, níquel, cromo y opcionalmente titanio. Sin querer limitarse a ninguna teoría, parece que la capa de recubrimiento intermedia mejora aún más la adhesión del primer recubrimiento sobre un sustrato metálico.

5 **[0023]** Ventajosamente, el recubrimiento comprende del 0,5 al 4,5 %, más preferentemente del 0,5 al 2,0 %, en peso de magnesio.

[0024] En otra realización preferida, el segundo recubrimiento comprende del 2,0 al 5,0 % en peso de magnesio.

10

[0025] Por tanto, en una realización preferida de la invención, la capa intermedia comprende al menos 8 % en peso de níquel y al menos 10 % en peso de cromo, siendo el resto hierro. Por ejemplo, la capa de recubrimiento metálico es de acero inoxidable 316 que incluye 16-18 % en peso de Cr y 10-14 % en peso de Ni, siendo el resto Fe.

15 **[0026]** En otra realización preferida de la invención, la capa intermedia comprende Fe, Ni, Cr y Ti, donde la cantidad de Ti es superior o igual al 5 % en peso y donde se cumple la siguiente ecuación: $8\% \text{ en peso} < \text{Cr} + \text{Ti} < 40\% \text{ en peso}$, siendo el resto Fe y Ni, estando dicha capa de recubrimiento intermedia directamente cubierta por una capa de recubrimiento que es un recubrimiento metálico anticorrosivo.

20 **[0027]** El sustrato metálico se puede elegir de entre: sustrato de aluminio, sustrato de acero, sustrato de acero inoxidable, sustrato de cobre, sustrato de hierro, sustrato de aleaciones de cobre, sustrato de titanio, sustrato de cobalto o sustrato de níquel.

25 **[0028]** La presente invención también se refiere a un procedimiento de fabricación de un sustrato metálico recubierto según las reivindicaciones 1-8 de la presente invención que comprende la siguiente etapa

A. El suministro de un sustrato metálico,

B. Opcionalmente, una etapa de preparación de la superficie del sustrato metálico,

30 C. la deposición por evaporación de haz de electrodos del primer recubrimiento que consiste en aluminio, teniendo dicho primer recubrimiento un espesor entre 2 y 4 μm y

D. La deposición por deposición por chorro de vapor del segundo recubrimiento que comprende del 0,5 al 5,9 % en peso de magnesio, siendo el resto zinc con un espesor entre 1 y 10 micrómetros.

[0029] Preferentemente, cuando se realiza la etapa B), el tratamiento de superficie se elige de entre: granallado, 35 decapado, grabado, pulido, arenado, molienda y la deposición de una capa intermedia que comprende hierro, níquel, cromo y opcionalmente titanio. Preferentemente, el tratamiento superficial consiste en depositar una capa intermedia sobre el sustrato metálico. Además, la capa intermedia permite evitar la eliminación de la capa de óxido presente de forma natural en el sustrato metálico.

40 **[0030]** La presente invención también se refiere al uso del sustrato metálico recubierto según la presente invención para la fabricación de una pieza de un vehículo automotor.

[0031] Finalmente, la presente invención se refiere a una instalación para la deposición continua al vacío de recubrimientos sobre un sustrato metálico en funcionamiento utilizando el procedimiento según la presente invención 45 para la fabricación de un sustrato metálico recubierto según las reivindicaciones 1-8 de la presente invención que comprende en el siguiente orden:

A. Opcionalmente, una sección intermedia que comprende un dispositivo de pulverización catódica con magnetrón,

50 B. Una primera sección que comprende un dispositivo de evaporación de haz de electrones para depositar un primer recubrimiento a base de aluminio que comprende opcionalmente menos del 50 % de zinc y

C. Una segunda sección que comprende un dispositivo de evaporación por chorro de vapor.

[0032] Preferentemente, cuando la sección intermedia está presente, el dispositivo de pulverización catódica con magnetrón comprende una cámara de deposición al vacío que comprende un objetivo hecho de hierro, cromo, 55 níquel y opcionalmente titanio y una fuente de plasma para depositar una capa intermedia que comprende hierro, níquel, cromo y opcionalmente titanio sobre el sustrato metálico.

[0033] En este caso, el gas inerte se inyecta en la cámara de depósito al vacío a una presión entre 10^{-4} y 10^{-7} bar. La fuente de plasma crea un plasma que carga eléctricamente el gas. Los átomos de superficie del objetivo son 60 expulsados físicamente por el bombardeo de partículas energéticas (iones) creadas en un plasma. Los átomos expulsados se depositan en el sustrato metálico.

[0034] En la primera sección, el dispositivo de evaporación de haz de electrones comprende una cámara de deposición al vacío que comprende un crisol de evaporación que comprende metal que consiste en aluminio, un 65 dispositivo de calentamiento y una pistola de electrones.

[0035] En la segunda sección, el dispositivo de evaporación por chorro de vapor comprende una cámara de deposición al vacío que comprende al menos un crisol de evaporación, un recubridor por chorro de vapor y al menos un crisol de evaporación adecuado para alimentar el recubridor por chorro de vapor con un vapor que comprende del 5 0,5 al 5,9 % en peso de magnesio, siendo el resto zinc.

[0036] Preferentemente, el recubridor por chorro de vapor es un recubridor por chorro de vapor sónico y el crisol de evaporación comprende un calentador de inducción.

10 **[0037]** Ventajosamente, un horno de recarga se coloca debajo del crisol de evaporación y está adaptado para mantenerse a presión atmosférica. Más preferentemente, el horno de recarga está conectado a un medio de alimentación de lingote de metal.

15 **[0038]** En la cámara de depósito al vacío, al lado de la cara del sustrato metálico que se debe recubrir, hay un recubridor por chorro de vapor. Este recubridor es adecuado para pulverizar un vapor de aleación metálica que comprende de 0,5 a 5,9 % en peso de magnesio, siendo el resto zinc sobre el sustrato en funcionamiento.

[0039] El recubridor por chorro de vapor está montado en un crisol de evaporación adecuado para alimentar el recubridor por chorro de vapor con un vapor que comprende de 0,5 a 5,9 % en peso de magnesio, siendo el resto zinc. 20 En una realización preferida de la invención, un crisol de evaporación es adecuado para contener un baño de aleación de metal que comprende magnesio y zinc que genera el vapor que se depositará en el sustrato. En otra realización preferida de la invención, se utilizan dos crisoles de evaporación, un crisol evaporador que contiene magnesio y un crisol evaporador que contiene zinc, la mezcla de vapores de zinc y magnesio se deposita en el sustrato. Preferentemente, el al menos el crisol de evaporación se ubica preferentemente en la cámara de deposición.

25 **[0040]** El crisol de evaporación se puede proporcionar con medios de calentamiento que permitan que el vapor de aleación de metal se forme y alimente el recubridor por chorro de vapor. El crisol de evaporación se proporciona ventajosamente con un calentador de inducción que tiene la ventaja de facilitar la agitación y la homogeneización de la composición del baño de aleación de metal.

30 **[0041]** La presión en el crisol de evaporación depende de la temperatura del baño y de la composición metálica del baño. Generalmente varía entre 10^{-3} y 10^{-1} bar. Por consiguiente, la presión en la cámara de deposición se mantiene por encima de la del crisol de evaporación (típicamente alrededor de 10^{-4} bar).

35 **[0042]** El al menos un crisol de evaporación se puede conectar a un sistema de alimentación continua de zinc y/o magnesio. La alimentación continua comprende preferentemente un horno de recarga adecuado para alimentar el crisol de evaporación con zinc en estado fundido y capaz de mantener un nivel constante de líquido en el crisol de evaporación. El horno de recarga está situado preferentemente fuera de la cámara de deposición al vacío. El horno de recarga se coloca preferentemente debajo del crisol de evaporación y se adapta para mantenerse a presión 40 atmosférica. Debido a la altura entre el crisol de evaporación y el horno de recarga y a la diferencia de presión creada entre ellos, el elemento principal fundido sube en el crisol de evaporación por efecto barométrico a medida que se evapora el baño de metal. Esto asegura una alimentación continua del crisol de evaporación y contribuye a mantener un nivel constante de líquido en el crisol de evaporación, independientemente de la velocidad de la línea. Preferentemente, la alimentación continua comprende además una unidad de alimentación adecuada para ser 45 alimentada con magnesio en estado sólido y adecuada para alimentar el crisol de evaporación con el al menos un elemento adicional indistintamente en estado fundido, en estado sólido o parcialmente en estado sólido.

[0043] Ahora, la invención se explicará en ensayos realizados únicamente con fines informativos. Los mismos, 50 no son limitantes.

Ejemplos

[0044] Para todas las muestras, la composición química de la lámina de acero utilizada es la siguiente: 0,2 % 55 en peso de C, 1,5 % en peso de Si, 2 % en peso de Mn, 0,04 % en peso de Al, siendo el resto hierro.

[0045] Para el Ensayo 1, se depositó un recubrimiento de Zn mediante electrodeposición en una lámina de 60 acero.

[0046] Para los Ensayos 2 y 3, se depositó un recubrimiento que comprende 4 % en peso de magnesio, siendo 60 el resto zinc mediante un procedimiento de pulverización catódica con magnetrón.

[0047] Para los Ensayos 4 y 5, una capa intermedia de acero inoxidable 316 que incluye 16-18 % en peso de Cr y 10-14 % en peso de Ni, siendo el resto Fe se depositó por pulverización catódica con magnetrón, un primer recubrimiento de aluminio se depositó por deposición de haz de electrones y un segundo recubrimiento que 65 comprendía 4 % en peso de magnesio, siendo el resto zinc, se depositó por JVD.

[0048] Para el Ensayo 6, no se depositó ningún recubrimiento en la lámina de acero.

Ejemplo 1: Prueba LME

5

[0049] Para medir la sensibilidad al LME, se realizó una prueba de tracción a alta temperatura en condiciones lo más cercanas posible a las condiciones de soldadura por puntos.

10 **[0050]** Las muestras de tracción se ilustran en la Figura 1. Se mecanizan dos orificios en los cabezales para insertar pasadores y así garantizar que no se deslice durante la prueba.

15 **[0051]** A continuación, se aplica una fuerza de precarga de 1kN en cada muestra. Las muestras se calientan a una velocidad de calentamiento de aproximadamente 1000 °C/s para alcanzar una temperatura entre 750 y 950 °C. Cuando se alcanza la temperatura, el desplazamiento se aplica a las muestras hasta un fallo total. Se utilizó una velocidad de deformación de 3 mm/s durante la prueba.

20 **[0052]** Las curvas de tensión-deformación se determinan y analizan. La derivada de esta curva tensión-deformación se calcula y dibuja. El alargamiento del acero cuando la derivada de la deformación es mínima, corresponde a la fractura de la muestra. Si esta fractura resulta de un fenómeno LME, es decir, si el zinc líquido está presente en las grietas, este alargamiento se define como el «valor crítico de alargamiento LME». Si esta fractura es una fractura dúctil, el alargamiento se define como «valor crítico de alargamiento». A continuación, este valor se representa según la temperatura de la prueba de tracción.

25 **[0053]** Los resultados se muestran en la siguiente Tabla 1: 0 significa excelente, en otras palabras, no hay zinc líquido en las grietas, es decir, la fractura es dúctil; 1 significa malo, en otras palabras, el zinc líquido está presente en las grietas correspondientes a las grietas LME.

Ensayos	Recubrimiento				Temperatura (°C)	Alargamiento crítico de LME o valor crítico de alargamiento (mm)	Grietas LME
	1 ^{er} recubrimiento	Espesor (µm)	2 ^o recubrimiento	Espesor (µm)			
1	Zn (EG)	7,5	-	-	750	<u>0,6</u>	<u>1</u>
					800	<u>0,7</u>	<u>1</u>
					850	<u>12</u>	<u>1</u>
					900	<u>0,9</u>	<u>1</u>
					950	<u>0,6</u>	<u>1</u>
4*	Al	3	ZnMg (4 % en peso)	2,5	750	4	0
					800	3,8	0
					850	3,6	0
					900	3	0
					950	3,2	0
5*	Al	3	ZnMg (4 % en peso)	5	750	3,8	0
					800	3,2	0
					850	2,8	0
					900	2,9	0
					950	3,7	0
6	-	-	-	-	750	3,2	0
					800	3,8	0
					850	3,2	0
					900	2,9	0

					950	3,1	0
* según la presente invención.							

[0054] Los Ensayos 4 y 5 según la presente invención muestran una excelente resistencia a LME al mismo nivel que el acero desnudo, es decir, el Ensayo 6.

5 Ejemplo 2: Prueba de comportamiento electroquímico:

[0055] Los Ensayos 1 a 5 se prepararon y se sometieron a una prueba de potencial electroquímico.

10 **[0056]** Se realizó una prueba que consistía en medir el potencial electroquímico de la lámina de superficie de acero recubierta. Las láminas de acero y los recubrimientos se separaron y se sumergieron en una solución que comprendía un 5 % en peso de cloruro de sodio a pH 7. También se sumergió un electrodo saturado de calomelanos (SCE) en la solución. El potencial de acoplamiento de la superficie se midió a lo largo del tiempo. Los resultados se muestran en la siguiente Tabla 2:

Ensayos	Recubrimiento				Potencial electroquímico (V/SCE)
	1 ^{er} recubrimiento	Espesor (µm)	2 ^o recubrimiento	Espesor (µm)	
1	Zn (EG)	7,5	-	-	-1,05
2	ZnMg (4 % en peso)	2,5	-	-	-1,05
3	ZnMg (4 % en peso)	5	-	-	-1,05
4*	Al	3	ZnMg (4 % en peso)	2,5	-1,06
5*	Al	3	ZnMg (4 % en peso)	5	-1,06
* según la presente invención.					

15

[0057] Todos los recubrimientos analizados tienen un potencial electroquímico similar y son sacrificables para el acero. El potencial de acoplamiento de todos los Ensayos está por debajo de -0,78 V/SCE según sea necesario, es decir, el potencial electroquímico mínimo para tener protección de sacrificio contra la corrosión.

20 Ejemplo 3: Prueba de corrosión:

[0058] En primer lugar, los Ensayos 1 a 5 se rayaron a través del recubrimiento hasta el sustrato metálico en un ancho de 1 mm.

25 **[0059]** Se realizó a continuación una prueba, que consistía en someter estos Ensayos 1 a 5 a ciclos de corrosión según la norma VDA 233-102. Los ensayos se colocaron en una cámara donde se vaporizó una solución acuosa de cloruro de sodio del 1 % en peso en los ensayos con una velocidad de flujo de 3 ml.h⁻¹. La temperatura varió de 50 a -15 °C y la tasa de humedad varió de 50 a 100 %. La figura 2 ilustra un ciclo correspondiente a 168 horas, es decir, una semana.

30

[0060] Se observó la cantidad de óxido rojo alrededor de la rayadura, es decir, la cara frontal y en la rayadura con un software y a simple vista: 0% significa excelente, en otras palabras, no hay óxido rojo y 100 % significa muy malo, en otras palabras, el 100 % del Ensayo está cubierto por óxido rojo. Los resultados se muestran en la siguiente Tabla 3.

35

Ensayos	Recubrimiento				Cara frontal - Óxido rojo (% en peso)				rayadura - Óxido rojo (% en peso)			
	1 ^{er} recubrimien-to	Espesores (µm)	2° recubrimiento	Espesores (µm)	1 ciclo	3 ciclos	6 ciclos	7 ciclos	1 ciclo	3 ciclos	6 ciclos	7 ciclos
1	Zn (EG)	7,5	-	-	1	8	87	100	0	0	100	100
2	ZnMg (4 % en peso)	2,5	-	-	0	5	23	31	0	0	100	100
3	ZnMg (4 % en peso)	5	-	-	0	1	4	6	0	0	100	100
4*	Al	3	ZnMg (4 % en peso)	2,5	0	1	4	7	0	0	16	20
5*	Al	3	ZnMg (4 % en peso)	5	0	0	1	1	0	0	12	13

* según la presente invención.

[0061] Los Ensayos 4 y 5 según la presente invención tienen una menor cantidad de óxido de rojo en comparación con los Ensayos 1 a 3.

5

REIVINDICACIONES

1. Un sustrato metálico recubierto que comprende al menos un primer recubrimiento que consiste en aluminio, teniendo dicho primer recubrimiento un espesor entre 2 y 4 μm y estando cubierto directamente por un
5 segundo recubrimiento que comprende de 0,5 a 5,9 % en peso de magnesio y que tiene un espesor entre 1 y 10 μm , siendo el resto zinc.
2. Un sustrato metálico recubierto según la reivindicación 1, donde el segundo recubrimiento comprende
10 de 0,5 a 4,5 % en peso de magnesio.
3. Un sustrato metálico recubierto según la reivindicación 2, donde el segundo recubrimiento comprende
de 0,5 a 2,0 % en peso de magnesio, siendo el resto zinc.
4. Un sustrato metálico recubierto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el segundo
15 recubrimiento comprende de 2,0 a 5,0 % en peso de magnesio, siendo el resto zinc.
5. Un sustrato metálico recubierto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el segundo
recubrimiento consiste en zinc y magnesio.
- 20 6. Un sustrato metálico recubierto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde la microestructura
del segundo recubrimiento comprende menos del 95 % en peso de fases de $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ en una matriz de Zn.
7. Un sustrato metálico recubierto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, una capa intermedia está
25 presente entre el sustrato de acero y el primer recubrimiento, comprendiendo dicha capa intermedia hierro, níquel,
cromo y opcionalmente titanio.
8. Un sustrato metálico recubierto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde el sustrato
metálico se elige entre: sustrato de aluminio, sustrato de acero, sustrato de acero inoxidable, sustrato de cobre,
30 sustrato de hierro, sustrato de aleaciones de cobre, sustrato de titanio, sustrato de cobalto o sustrato de níquel.
9. Un procedimiento para la fabricación de un sustrato metálico recubierto según cualquiera de las
reivindicaciones 1 a 8, comprendiendo las siguientes etapas:
- 35 A. El suministro de un sustrato metálico,
B. Opcionalmente, una etapa de preparación de la superficie del sustrato metálico,
C. la deposición por evaporación de haz de electrodos del primer recubrimiento que consiste en aluminio, teniendo
dicho primer recubrimiento un espesor entre 2 y 4 μm y
D. La deposición por evaporación por chorro de vapor del segundo recubrimiento que comprende de 0,5 a 5,9 %
40 en peso de magnesio, teniendo dicho segundo recubrimiento un espesor entre 1 y 10 μm , siendo el resto zinc.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, donde cuando se realiza la etapa B), el tratamiento superficial
se elige de entre: granallado, decapado, grabado, pulido, arenado, molienda y la deposición de una capa intermedia
que comprende hierro, níquel, cromo y opcionalmente titanio.
- 45 11. Uso de un sustrato metálico recubierto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, para la fabricación
de una pieza de un vehículo automotor.
12. Instalación para la deposición continua al vacío de recubrimientos en un sustrato metálico en
funcionamiento utilizando el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 10 para obtener un sustrato
50 metálico recubierto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 que comprende en el siguiente orden:
- A. Opcionalmente, una sección intermedia que comprende un dispositivo de pulverización catódica con magnetrón,
B. Una primera sección que comprende un dispositivo de evaporación de haz de electrones,
55 C. Una segunda sección que comprende un dispositivo de evaporación por chorro de vapor.
13. Instalación según la reivindicación 12, donde cuando la sección intermedia está presente, el dispositivo
de pulverización catódica con magnetrón comprende una cámara de deposición al vacío que comprende un objetivo
hecho de hierro, cromo, níquel y opcionalmente titanio y una fuente de plasma para depositar una capa intermedia
60 que comprende hierro, níquel, cromo y opcionalmente titanio sobre el sustrato metálico.
14. Instalación según la reivindicación 12 o 13, donde en la primera sección, el dispositivo de evaporación
de haz de electrones comprende una cámara de deposición al vacío que comprende un crisol de evaporación que
comprende metal que consiste en aluminio, un dispositivo de calentamiento y una pistola de electrones.
- 65 15. Instalación según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, donde en la segunda sección, el dispositivo

ES 3 018 273 T3

de evaporación por chorro de vapor comprende una cámara de deposición al vacío que comprende al menos un crisol de evaporación, un recubridor por chorro de vapor y al menos un crisol de evaporación adecuado para alimentar el recubridor por chorro de vapor con un vapor que comprende de 0,5 a 5,9 % en peso de magnesio, siendo el resto zinc.

5

Figura 1



Figura 2

