

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 387 395**

51 Int. Cl.:
C23C 22/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06014476 .3**
- 96 Fecha de presentación: **12.07.2006**
- 97 Número de publicación de la solicitud: **1743955**
- 97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.01.2007**

54 Título: **Producto de acero excelente en la resistencia a la corrosión y la resistencia a la fatiga por corrosión y método de tratamiento de superficie para el mismo**

30 Prioridad:
15.07.2005 JP 2005206977

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
21.09.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
21.09.2012

73 Titular/es:
**NHK Spring Co., Ltd.
10, Fukuura 3-chome Kanazawa-ku
Yokohama-shi, Kanagawa 236-0004, JP**

72 Inventor/es:
**Suzuki, Takeshi;
Ono, Yoshiki y
Ikai, Kazuya**

74 Agente/Representante:
Sugrañes Moliné, Pedro

ES 2 387 395 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

Producto de acero excelente en la resistencia a la corrosión y la resistencia a la fatiga por corrosión y método de tratamiento de superficie para el mismo

5 La presente invención se refiere a un producto de acero excelente en la resistencia a la corrosión y la resistencia a la fatiga por corrosión y un método de tratamiento de superficie para el mismo.

10 Tal como se sabe comúnmente, en muchos casos, se ajustan las composiciones de productos de acero o se forman películas de recubrimiento mediante un tratamiento de superficie o similar en productos de acero usados en entornos corrosivos. El propósito del mismo es impedir que disminuya el deterioro de las características de resistencia estática y resistencia a la fatiga debido a la reducción corrosiva y la aparición de picaduras de corrosión del producto de acero, e impedir que empeore el aspecto debido a la generación de óxidos.

15 Sin embargo, ha sido un problema que se aumentan el coste del producto y el coste de producción añadiendo o aumentando la cantidad de elementos resistentes a la corrosión tales como Cr, Ni y Mo para controlar la composición. Otro método es formar una película de zinc para el propósito de protección mediante la denominada corrosión de sacrificio mediante la cual se proporciona una capa de corrosión de sacrificio sobre un producto de
20 acero como película de tratamiento de superficie para retardar de ese modo la corrosión de un metal de base. Sin embargo, el manejo de las condiciones de procesamiento para impedir que se produzcan perforaciones y revestimiento irregular es necesario en un método de electrozincado, por ejemplo. Además, en el método de revestimiento electrolítico, existe una necesidad de un tratamiento diferente para impedir la fragilización por hidrógeno atribuida a la invasión de hidrógeno, que se genera por la superficie del producto de acero que va a tratarse en un cátodo, para dar acero. Por consiguiente, ha sido un problema en el método de revestimiento
25 electrolítico que el procedimiento de producción resulte complicado y aumenta el coste de producción.

Puede aplicarse un tratamiento de película de recubrimiento con un sistema de fosfato que contiene zinc (tratamiento de conversión química con fosfato de zinc) de manera relativamente fácil. Sin embargo, la resistencia a la corrosión de la película de recubrimiento es insuficiente. En cambio, se conocen productos de acero revestidos con una aleación fundida a base de Zn-Al-Si (nombre comercial Galvanium Steel, fabricado por Nittetsu Steel Sheet Corporation) como productos de acero tratados en el reverso que tienen tanto una acción protectora de corrosión de sacrificio de Zn como una acción autorreparadora de Al. Sin embargo, este revestimiento de aleación fundida requiere una temperatura de baño de revestimiento de 400°C o más. Por este motivo, no puede emplearse el método cuando una disminución de la resistencia mecánica provocada por el calentamiento del producto de acero durante la inmersión en una aleación fundida es problemática.

30 El documento GB 1 451 145 A da a conocer un método para formar un recubrimiento resistente a la corrosión que consiste sustancialmente en fosfato de aluminio formado sobre una superficie de metal. El método comprende aplicar a la superficie una composición ácida acuosa que tiene un pH de desde 1,5 hasta 3,5 y que comprende iones fosfato e iones aluminio.

35 El documento EP 0 302 465 A2 describe un método para el recubrimiento cerámico de productos de acero que comprende recubrir el producto de acero mediante un tratamiento de conversión química o un tratamiento electrolítico con un recubrimiento de fosfato de aluminio y aplicar un recubrimiento cerámico al producto de metal recubierto con fosfato de aluminio. El tratamiento de conversión química del tratamiento electrolítico se realiza en una mezcla acuosa de ácido fosfórico que contiene iones aluminio desde 1,0 hasta aproximadamente 10 g/l e iones fosfato desde aproximadamente 1,0 hasta aproximadamente 100 g/l a un pH de desde aproximadamente 1,5 hasta 5,0.

40 Ejemplos de solicitudes de patente conocidas relacionadas con la chapa de acero propuesta en el presente documento incluyen la patente japonesa n.º 3381647 (documento de patente 1) y la publicación de solicitud de patente japonesa KOKAI n.º 9-272982 (documento de patente 2). El documento de patente 1 da a conocer una chapa de acero recubierta con material orgánico excelente en la resistencia a la corrosión. La chapa de acero recubierta con material orgánico se produce mediante la formación de una película de recubrimiento por conversión química sobre una chapa de acero zincada seguido por la formación de una película de recubrimiento orgánico que contiene fosfato de aluminio. Sin embargo, el procedimiento de la chapa de acero dada a conocer en el documento de patente 1 es complejo con un alto coste de procesamiento ya que debe aplicarse el tratamiento de conversión química antes de la formación de la película de recubrimiento orgánico que contiene fosfato de aluminio.

45 El documento de patente 2 da a conocer una chapa de acero electromagnética unidireccional de baja pérdida de hierro y un método de producción de la misma. La chapa de acero electromagnética tiene una película de recubrimiento que comprende una primera capa que tiene un módulo de Young de 100 GPa o más y una diferencia de un coeficiente de expansión lineal de 2×10^{-6} o más con respecto al de la chapa de acero, y una segunda capa que contiene fosfato de aluminio. En el método de producción, se somete a cocción la chapa de acero a una temperatura en el intervalo de 400 a 1000°C tras la aplicación de un líquido de recubrimiento y el secado de la película de recubrimiento para formar la segunda capa. Sin embargo, ha sido un problema en el documento de

patente 2 que la resistencia mecánica del producto de acero disminuye cuando se somete a cocción el producto de acero a una temperatura en el intervalo de 400 a 1000°C.

Por consiguiente, un objeto de la presente invención es proporcionar un producto de acero excelente en la resistencia a la corrosión y la resistencia a la fatiga por corrosión y un método de tratamiento de superficie para el mismo, en el que pueden resolverse los problemas de alto coste de producción, procedimiento de producción complejo, fragilización por hidrógeno y resistencia reducida de materiales, como un método de tratamiento de superficie que puede sustituir los métodos de tratamiento de superficie convencionales tales como revestimiento electrolítico, recubrimiento por conversión química y revestimiento de aleación fundida.

Según un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un producto de acero excelente en la resistencia a la corrosión y la resistencia a la fatiga por corrosión, que comprende una película de recubrimiento sobre la superficie del producto de acero, en el que el ratio del número de átomos de Al con respecto al número total de átomos de Fe, C, Al, P y O y átomos de Si, Mn y Cr añadidos opcionalmente es del 0,5% o más en una composición promedio de la película de recubrimiento, y el número de átomos de Al en la composición promedio de la película de recubrimiento es mayor que el número de átomos de Al en una composición promedio del producto de acero antes del tratamiento de superficie obtenido mediante el procedimiento que consiste en las etapas de permitir que una solución acuosa de H_3PO_4 y $Al(H_2PO_4)_3$ a temperatura ambiente durante unos 1000 segundos o más o a una temperatura desde 40 hasta 50°C durante 30 segundos o más o a 30°C durante 180 segundos o más que tiene un ratio de acidez en el intervalo de 3,3 a 5,7 y que contiene $AlPO_4$ entre en contacto con la superficie del producto de acero para formar una película de recubrimiento, aclarar el producto de acero y secar el producto de acero tras aclararlo o secar el producto de acero, aclarar el producto de acero secado y secar el producto de acero aclarado de nuevo.

Preferiblemente, el ratio del número de átomos de Al con respecto al número total de átomo de Fe, C, Al, P y O y átomos de Si, Mn y Cr añadidos opcionalmente es del 0,5% o más en una composición promedio en una zona desde la superficie hasta una profundidad de 5 μm del producto de acero.

Preferiblemente, el ratio del número de átomos de Al con respecto al número total de átomos de Fe, C, Al, P y O y átomos de Si, Mn y Cr añadidos opcionalmente es del 3% o más.

Según un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un método de tratamiento de superficie para un producto de acero: que comprende permitir que una solución acuosa de H_3PO_4 y $Al(H_2PO_4)_3$ a temperatura ambiente durante unos 1000 segundos o más a una temperatura desde 40 hasta 50°C durante 30 segundos o más o a 30°C durante 180 segundos o más que tiene un ratio de acidez en el intervalo de 3,3 a 5,7 y que contiene $AlPO_4$ entre en contacto con la superficie del producto de acero; aclarar el producto de acero y secar el producto de acero tras aclararlo o secar el producto de acero, aclarar el producto de acero secado y secar el producto de acero aclarado de nuevo.

Preferiblemente, el método incluye la etapa de secar a 50°C o menos tras permitir que el producto de acero entre en contacto con la solución acuosa de H_3PO_4 y $Al(H_2PO_4)_3$ que contiene $AlPO_4$ y antes del aclarado.

Preferiblemente, el ratio de acidez de la solución acuosa de H_3PO_4 y $Al(H_2PO_4)_3$ que contiene $AlPO_4$ está en el intervalo de 3,8 a 5,4.

Preferiblemente, la solución acuosa de H_3PO_4 y $Al(H_2PO_4)_3$ que tiene una concentración en peso de fosfato de aluminio, $AlPO_4$, en el intervalo del 1-10%, y que tiene un ratio de acidez en el intervalo de 3,8 a 5,4 se usa como solución de tratamiento de superficie.

Este sumario de la invención no describe necesariamente todas las características necesarias de modo que la invención también puede ser una subcombinación de estas características descritas.

La invención puede entenderse de manera más completa a partir de la siguiente descripción detallada cuando se toma junto con los dibujos adjuntos, en los que:

la figura 1A es un diagrama de flujo que ilustra un primer ejemplo de tratamiento de superficie según la invención; y

la figura 1B es un diagrama de flujo que ilustra un segundo ejemplo de tratamiento de superficie según la invención.

La presente invención se describirá en más detalle a continuación en el presente documento.

Los presentes inventores han completado la siguiente invención a través de estudios intensivos sobre un mecanismo de corrosión de un producto de acero y un método de tratamiento de conversión química.

1. Un producto de acero excelente en la resistencia a la corrosión y la resistencia a la fatiga por corrosión según una primera realización de la invención tiene una película de recubrimiento sobre la superficie del producto de acero, en

5 el que el ratio del número de átomos de Al con respecto al número total de átomos de Fe, C, Al, P y O y átomos de Si, Mn y Cr añadidos opcionalmente es del 0,5% o más en una composición promedio de la película de recubrimiento, y el número de átomos de Al en la composición promedio de la película de recubrimiento es mayor que el número de átomos de Al en una composición promedio del producto de acero antes del tratamiento de superficie.

10 2. Un producto de acero excelente en la resistencia a la corrosión y la resistencia a la fatiga por corrosión según una segunda realización de la invención tiene una película de recubrimiento sobre la superficie del producto de acero, en el que el ratio del número de átomos de Al con respecto al número total de átomos de Fe, C, Al, P y O y átomos de Si, Mn y Cr añadidos opcionalmente es del 0,5% o más en una composición promedio en una zona desde la superficie hasta una profundidad de 5 μm del producto de acero, y el número de átomos de Al en una composición promedio de la película de recubrimiento es mayor que el número de átomos de Al en una composición promedio del producto de acero antes del tratamiento de superficie.

15 En los puntos 1 y 2 de la invención, la medición de "el ratio del número de átomos de Al con respecto al número total de átomos de Fe, C, Al, P y O, y átomos de Si, Mn y Cr añadidos selectivamente" se basa en el análisis elemental, y el análisis es suficiente midiendo una zona desde la superficie del producto de acero hasta una profundidad de 5 μm desde la superficie. Esta zona puede ser sólo la película de recubrimiento o tanto la película de recubrimiento como material de base. La expresión "Si, Mn y Cr añadidos selectivamente" significa que no se añaden estos átomos en absoluto o se añade al menos un átomo de los mismos.

20 El ratio del número de átomos de Al con respecto al número total de átomos de Fe, C, Al, P y O, y Si, Mn y Cr añadidos selectivamente en la invención 2 es preferiblemente del 0,5% o más, de manera particularmente preferible del 3% o más. Cuando la proporción del número de átomos de Al es inferior al 0,5%, tanto la acción protectora de corrosión de sacrificio como la acción de formación de estado pasivo que va a describirse a continuación son débiles de modo que no se consigue obtener una resistencia a la corrosión y una resistencia a la fatiga por corrosión suficientes.

30 3. Un método de tratamiento de superficie para un producto de acero según una tercera realización de la invención, comprende aclarar el producto de acero tras permitir que una solución acuosa a temperatura ambiente que tiene un ratio de acidez en el intervalo de 3,3 a 5,7 y que contiene iones Al entre en contacto con la superficie del producto de acero seguido por el secado del producto de acero.

35 4. Un método de tratamiento de superficie para un producto de acero según una cuarta realización de la invención, comprende: secar el producto de acero tras permitir que una solución acuosa a temperatura ambiente que tiene un ratio de acidez en el intervalo de 3,3 a 5,7 y que contiene iones Al entre en contacto con la superficie del producto de acero; y secar de nuevo tras el aclarado.

40 Se determina que el ratio de acidez está en el intervalo de 3,3 a 5,7 en los métodos citados en los puntos 3 y 4 de la invención por los siguientes motivos. Es decir, se suprime la formación de la película de recubrimiento debido a la corrosión demasiado grave del producto de acero cuando el ratio de acidez es inferior a 3,3. Por otro lado, la formación de la película de recubrimiento lleva un largo periodo de tiempo ya que la acción de corrosión del producto de acero es demasiado débil cuando el ratio de acidez supera 5,7. El ratio de acidez está más preferiblemente en el intervalo de 3,8 a 5,4.

45 Es preferible en los métodos citados en los puntos 3 y 4 de la invención permitir que la solución acuosa que contiene iones Al entre en contacto con la superficie del producto de acero durante 30 segundos o más a una temperatura en el intervalo de 40 a 50°C. Cuando el periodo de contacto es inferior a 30 segundos, la acción de corrosión del producto de acero es insuficiente de modo que no se consigue obtener una película de recubrimiento excelente en la resistencia a la corrosión y la resistencia a la fatiga por corrosión.

50 También es preferible en los métodos citados en los puntos 3 y 4 de la invención permitir que la solución acuosa que contiene iones Al entre en contacto con la superficie del producto de acero durante 180 segundos o más a 30°C. Cuando el periodo de contacto es inferior a 180 segundos, la acción de corrosión del producto de acero es insuficiente de modo que no se consigue obtener una película de recubrimiento excelente en la resistencia a la corrosión y la resistencia a la fatiga por corrosión.

55 Es preferible en el método en el punto 4 de la invención secar el producto de acero a 50°C o menos tras permitir que la superficie del producto de acero entre en contacto con la solución acuosa a temperatura ambiente que contiene iones Al antes del lavado con agua. Se recomienda que la temperatura de secado sea de 50°C o menos porque, cuando la temperatura supera los 50°C, la densidad de la película de recubrimiento disminuye debido a la evaporación demasiado rápida de agua que da como resultado una disminución de la resistencia de la película de recubrimiento.

60 El trabajo de tratamiento es fácil con un bajo coste de procesamiento en el producto de acero sometido a tratamiento de superficie en la invención, y se manifiestan una resistencia a la corrosión y una resistencia a la fatiga por

corrosión excelentes sin provocar fragilización por hidrógeno ni resistencia disminuida del material.

La invención se describirá en detalle a continuación en el presente documento.

5 La figura 1A muestra un ejemplo de tratamiento de superficie según la invención, que es un primer ejemplo de tratamiento de superficie en el que se lleva a cabo una etapa 2 de secado como tratamiento posterior tras una etapa 1 de aclarado. La figura 1B muestra otro ejemplo de tratamiento de superficie según la invención, que es un segundo ejemplo de tratamiento de superficie en el que se llevan a cabo secuencialmente la etapa 1 de aclarado y una segunda etapa 2b de secado como tratamientos posteriores tras una primera etapa 2a de secado.

10 La superficie del producto de acero se lava preferiblemente con una solución acuosa de limpieza que contiene un disolvente orgánico o un tensioactivo para desengrasar por adelantado como en los tratamientos previos en las figuras 1A y 1B, o se somete a desincrustación con una solución ácida. Esto permite que el efecto de la invención se manifieste adicionalmente. El agua que va a usarse para el aclarado en las figuras 1A y 1B contiene de manera deseable Cl en la menor cantidad posible. La solución para su uso en el tratamiento en las figuras 1A y 1B (denominada la solución de tratamiento a continuación en el presente documento) se obtiene añadiendo fosfato de aluminio (AlPO₄) en agua, y añadiendo adicionalmente ácido fosfórico (H₃PO₄) para disolver el AlPO₄. La concentración en peso de AlPO₄ está favorablemente en el intervalo del 1 al 10%.

20 Cuando la concentración de AlPO₄ supera el 10%, el producto de acero puede erosionarse con el ácido debido a que la concentración de H₃PO₄ añadida para disolver el AlPO₄ aumenta. Por otro lado, cuando la concentración de AlPO₄ es inferior al 1%, la procesabilidad disminuye puesto que el AlPO₄ se repone frecuentemente. Por ejemplo, puede usarse agua industrial, agua de la red principal y agua destilada como el agua usada para el disolvente. Sin embargo, si cualquier cantidad de Cl que puede acelerar la erosión está contenida en el agua, preferiblemente se elimina el Cl tanto como sea posible.

25 Cualquier método tal como inmersión, pulverización con aire y recubrimiento con cepillo puede usarse para permitir que la solución de tratamiento entre en contacto con el producto de acero. Aunque que no se ha dilucidado por completo el mecanismo para la formación de la película de recubrimiento, se supone que es tal como sigue.

30 El fosfato de aluminio primario (Al(H₂PO₄)₃), H₃PO₄ y AlPO₄ está en un estado de equilibrio representado por la siguiente fórmula (1) en la solución de tratamiento. Cuando el producto de acero entra en contacto con la solución de tratamiento, H₃PO₄ interacciona con Fe tal como se muestra en la siguiente fórmula (2), y la concentración de H₃PO₄ disminuye en la solución cerca de la superficie del producto de acero tal como se muestra en la fórmula (1). Por consiguiente, el equilibrio mostrado en la fórmula (1) se desplaza al lado derecho, y el AlPO₄ apenas soluble parece precipitar sobre la superficie del producto de acero para formar una película de recubrimiento.



45 Se considera que la película de recubrimiento se forma basándose en la acción de corrosión del producto de acero de H₃PO₄ y deposición del AlPO₄ apenas soluble formado por la descomposición de Al(H₂PO₄)₃. También puede considerarse que está contenido Fe disuelto en AlPO₄ formado tal como se describió anteriormente, y se forma una película que comprende Al, Fe, P y O. Por consiguiente, el ratio molar entre H₃PO₄ y Al(H₂PO₄)₃ es importante en la condición de tratamiento mediante la solución de tratamiento de la invención, y específicamente, el control de el ratio de acidez es importante.

50 El término "ratio de acidez" tal como se usa en el presente documento se refiere a un ratio de un punto de acidez de ácido fosfórico total (H₃PO₄ y Al(H₂PO₄)₃) con respecto a un punto de acidez de ácido fosfórico libre (H₃PO₄) en la solución de tratamiento. El "punto" es tal como se describe a continuación. Se neutraliza una solución de tratamiento (10 cc) con hidróxido de sodio (NaOH) 0,1 N añadiendo de 2 a 3 gotas de solución de naranja de metilo como indicador de temperatura ambiente. El punto de acidez del ácido fosfórico libre es el volumen de la solución acuosa de NaOH representada por unidad de cc cuando el color de la solución cambia a naranja. Asimismo, el punto de acidez total es el volumen de la solución acuosa de NaOH representada por la unidad de cc cuando se neutraliza la misma solución tal como se describió anteriormente añadiendo de 2 a 3 gotas de solución de fenolftaleína y el color de la solución cambia a rosa pálido. El ratio de acidez de la solución de tratamiento puede controlarse añadiendo una solución acuosa básica tal como una solución acuosa de NaOH.

60 Por ejemplo, puede obtenerse una solución de tratamiento lista para formar la película de recubrimiento, para mantener el equilibrio en la fórmula (1) aumentando el ratio de acidez, o disminuyendo la cantidad de H₃PO₄. En una condición de tratamiento específica, el ratio de acidez está en el intervalo de 3,3 a 5,7, particularmente de 3,8 a 5,4. Cuando el ratio de acidez es inferior a 3,3 (demasiado H₃PO₄), se suprime la formación de la película de recubrimiento debido a la corrosión demasiado vigorosa del producto de acero. Cuando el ratio de acidez supera 5,7 (poco H₃PO₄), por otro lado, un largo periodo de tiempo es necesario para formar la película de recubrimiento ya que la acción de corrosión para el producto de acero es débil.

5 Cuando se hace que el producto de acero entre en contacto con la solución de tratamiento, usando la solución de
tratamiento calentada es preferible ya que la velocidad de reacción de la fórmula (2) aumenta y se acelera la
formación de la película de recubrimiento. Los periodos de contacto requeridos del producto de acero con la solución
de tratamiento son 1000 segundos o más, 180 segundos o más y 30 segundos o más cuando las temperaturas de la
solución de tratamiento son temperatura ambiente, 30°C y en el intervalo de 40 a 50°C, respectivamente. Sin
embargo, la acción para erosionar el producto de acero es insuficiente en el periodo de contacto más corto que el
periodo mencionado anteriormente, y no puede obtenerse una película de recubrimiento excelente en la resistencia
a la corrosión y la resistencia a la fatiga por corrosión. La temperatura de límite superior de la solución de
tratamiento es de manera deseable de 50°C o menos ya que el control de temperatura es difícil a una temperatura
mayor mientras que el coste para mantener la temperatura es alto.

15 El producto de acero puede aclararse inmediatamente (primer ejemplo de tratamiento de superficie: A) tras el
tratamiento mencionado anteriormente tal como se muestra en la figura 1A, o puede aclararse tras el secado
(segundo ejemplo de tratamiento de superficie: B) tras el tratamiento mencionado anteriormente tal como se muestra
en la figura 1B. Puesto que se aplica el secado para eliminar el agua adherida, puede dejarse el producto de acero a
temperatura ambiente o en una atmósfera calentada. Por lo demás, puede usarse un horno de secado convencional.
La temperatura de la primera etapa de secado en el segundo ejemplo del tratamiento de superficie es de manera
deseable de 50°C o menos. Una temperatura que supera los 50°C no es preferible ya que el agua se evapora tan
rápidamente que la densidad de la película de recubrimiento disminuye para reducir la resistencia de la película de
recubrimiento.

25 Se espera que el producto de acero tratado tal como se describió anteriormente tenga una acción protectora de
corrosión de sacrificio mediante el componente de Al en la película de recubrimiento formada sobre la superficie y
una acción para formar una película pasiva mediante oxidación del componente de Al. La concentración de átomos
de Al en la película de recubrimiento en la superficie del producto de acero se analiza cuantitativamente mediante
análisis elemental en la zona desde la superficie hasta una profundidad de 5 µm usando un dispositivo EDX
(espectroscopía de dispersión de energía de rayos X), y se corrige mediante corrección ZAF (Z: diferencia de
intensidad de los rayos X emitidos que depende de la diferencia de las composiciones de muestra; A: rayos X de
absorción en la muestra; F: excitación de fluorescencia por los rayos X emitidos en la muestra). Cuando el número
de átomos de Al se representa por A y el número total de átomos de los elementos que constituyen el producto de
acero y de los elementos que constituyen la solución de tratamiento se representa por B basado en el análisis
cuantitativo anterior, el ratio de A (el ratio del número de átomos de Al) con respecto a B debe ser del 0,5% o más,
de manera particularmente deseable del 3% o más. Cuando el ratio del número de átomos de Al es inferior al 0,5%,
tanto la acción protectora de corrosión de sacrificio como la acción para formar una película pasiva mencionadas
anteriormente son débiles de modo que no puede obtenerse una resistencia a la corrosión y una resistencia a la
fatiga por corrosión suficientes.

40 Según la invención, un tratamiento de superficie con un bajo coste es posible ya que el fosfato de aluminio, ácido
fosfórico y agua destilada están disponibles fácil y económicamente y el tratamiento es sencillo. Puesto que la
solución de tratamiento es débilmente ácida y la cantidad de hidrógeno generada a partir del producto de acero es
muy pequeña, el producto de acero está sustancialmente libre de fragilización por hidrógeno. Además, se realizan
todos los tratamientos a 50°C o menos, de modo que la resistencia de los materiales apenas se reduce.

45 **Ejemplo**

Aunque se mostrarán ejemplos a continuación, la invención no se limita a estos ejemplos.

50 Se trató la superficie de un producto de acero SAE9254 (Fe-0,56% de C-1,42% de Si-0,75% de Mn-0,68% de Cr)
con un diámetro de 4 mm y una longitud de 20 a 80 mm en las condiciones mostradas en la tabla 1. El producto de
acero era un material obtenido mediante la eliminación por adelantado de las costras oxidadas gruesas y sólidas
mediante tratamiento a chorro. El procedimiento de tratamiento previo comprende lavar el producto de acero con
agua destilada, desengrasar con acetona, y entonces eliminar la costra de nuevo mediante inmersión del producto
de acero en ácido clorhídrico acuoso diluido. Entonces, se sumergió el producto de acero que iba a tratarse en la
solución de tratamiento en las condiciones mostradas en la tabla 1, se lavó con agua destilada, y se permitió que se
secase espontáneamente (la condición en la que la columna de secado a 50°C en la tabla 1 se representa por
"ninguna (-)"). Se controló el ratio de acidez añadiendo una solución acuosa de hidróxido de sodio en la solución de
tratamiento. Se secó el producto de acero tras la inmersión, si fue necesario, dejándolo en un horno mantenido a
50°C al aire (la condición en la que la columna de secado a 50°C en la tabla 1 se representa por "sí").

60 Se evaluaron el ratio del número de átomos de Al sobre la superficie del producto de acero, la resistencia a la
corrosión y la resistencia a la fatiga por corrosión usando el producto tratado en superficie como material de prueba.

65 Se analizó cuantitativamente el ratio del número de átomos de Al en la zona desde la superficie hasta una
profundidad de 5 µm a través de análisis elemental usando el dispositivo EXD, y se corrigió el valor medido mediante
ZAF. Se calculó el ratio de A con respecto a B y se evaluó basándose en el resultado del análisis cuantitativo, en el

que A indica el número de átomos de Al y B indica el número total de átomos de Fe, C, Al, P y O, y de los átomos de Si, Mn, Cr que se añaden opcionalmente. Se representó el material con un ratio del 3% o más por "3 o más", se representó el producto con un ratio en el intervalo del 0,5% o más e inferior al 3% por "de 0,5 a 3", y se representó el producto con un ratio inferior al 0,5% por "inferior a 0,5".

5 Se evaluó la resistencia a la corrosión dejando el material de prueba en una cámara de temperatura constante-humedad constante (26°C, HR del 95%) durante 200 horas. Se evaluó visualmente la proporción del área con óxido con respecto al área total tras dejarlo durante 200 horas. Se evaluaron los productos con un ratio de superficie de la superficie con óxido inferior al 80%, en el intervalo del 80% o más e inferior al 90%, y el 90% o más como "la mejor (un nivel que tiene una resistencia a la corrosión bastante excelente)", "buena (un nivel que tiene una resistencia a la corrosión excelente)" y "mala (un nivel que tiene una mala resistencia a la corrosión)", respectivamente, usando la proporción del área con óxido C en el ejemplo comparativo 1 como patrón.

15 Se evaluó la resistencia a la fatiga por corrosión repitiendo las etapas de hacer vibrar un material de prueba que se dejó bajo una pulverización de agua salada (35°C, NaCl al 5%) durante 30 minutos a una tensión de cizallamiento de 733 ± 441 MPa durante 3.000 veces (1,5 Hz, durante aproximadamente 33 minutos), y dejando el material de prueba en una cámara de temperatura constante-humedad constante (26°C, HR al 95%) hasta que se rompió el material de prueba. Se evaluó la resistencia a la fatiga por corrosión como "la mejor (un nivel bastante excelente en la resistencia a la fatiga por corrosión)" cuando el recuento de duración era del 120% o más, como "buena (un nivel excelente en la resistencia a la fatiga por corrosión)" cuando el recuento de duración estaba en el intervalo del 10% o más e inferior al 120%, y como "mala (un nivel malo en la resistencia a la fatiga por corrosión)" cuando el recuento de duración era inferior al 110% basándose en el recuento de duración D en el ejemplo comparativo 1 como patrón.

25 Se muestran los resultados en la tabla 1. El producto de acero en el ejemplo comparativo 1 es un producto sin tratar, y sirve como patrón para evaluar la resistencia a la corrosión y la resistencia a la fatiga por corrosión

Tabla 1

	Condición de tratamiento de superficie						Evaluación del ratio de átomos de Al	Evaluación de la resistencia a la corrosión	Evaluación de la resistencia a la fatiga por corrosión
	Ejemplo de tratamiento de superficie	Ratio de acidez	Temperatura del baño (°C)	Período de inmersión (segundos)	Temperatura de la etapa de secado (°C)				
Ejemplo comparativo 1	-	-	-	-	-	Inferior a 0,5	Mala	Mala	
Ejemplo comparativo 2	B	2,0	Temperatura ambiente	180	50	Inferior a 0,5	Mala	Mala	
Ejemplo comparativo 3	B	2,5	Temperatura ambiente	180	50	Inferior a 0,5	Mala	Mala	
Ejemplo 1	B	3,3	Temperatura ambiente	180	50	de 0,5 a 3	Buena	Buena	
Ejemplo 2	B	3,8	Temperatura ambiente	180	50	de 3 o más	La mejor	La mejor	
Ejemplo 3	B	4,7	Temperatura ambiente	180	50	de 3 o más	La mejor	La mejor	
Ejemplo 4	B	5,0	Temperatura ambiente	180	50	de 3 o más	La mejor	La mejor	
Ejemplo 5	B	5,4	Temperatura ambiente	180	50	de 3 o más	La mejor	La mejor	
Ejemplo 6	B	5,7	Temperatura ambiente	180	50	0,5 a 3	Buena	Buena	
Ejemplo 7	B	4,7	Temperatura ambiente	5	50	0,5 a 3	Buena	Buena	
Ejemplo 8	B	4,7	Temperatura ambiente	30	50	de 3 o más	La mejor	Buena	
Ejemplo 9	B	4,7	Temperatura ambiente	360	50	de 3 o más	La mejor	La mejor	
Ejemplo 10	B	4,7	Temperatura ambiente	1000	50	de 3 o más	La mejor	La mejor	
Ejemplo comparativo 4	A	4,7	Temperatura ambiente	5	-	Inferior a 0,5	Mala	Mala	
Ejemplo comparativo 5	A	4,7	Temperatura ambiente	30	-	Inferior a 0,5	Mala	Mala	
Ejemplo comparativo 6	A	4,7	Temperatura ambiente	180	-	Inferior a 0,5	Mala	Mala	
Ejemplo comparativo 7	A	4,7	Temperatura ambiente	360	-	Inferior a 0,5	Mala	Mala	
Ejemplo 11	A	4,7	Temperatura ambiente	1000	-	de 3 o más	La mejor	La mejor	
Ejemplo comparativo 8	A	4,7	30	5	-	Inferior a 0,5	Mala	Mala	

Ejemplo comparativo 9	A	4,7	30	30	-	Inferior a 0,5	Mala	Mala
Ejemplo 12	A	4,7	180	30	-	de 0,5 a 3	Buena	Buena
Ejemplo 13	A	4,7	360	30	-	de 0,5 a 3	Buena	Buena
Ejemplo 14	A	4,7	1000	30	-	de 3 o más	La mejor	La mejor
Ejemplo comparativo 10	A	4,7	5	40	-	Inferior a 0,5	Mala	Mala
Ejemplo 15	A	4,7	30	40	-	de 3 o más	La mejor	Buena
Ejemplo 16	A	4,7	180	40	-	de 3 o más	La mejor	La mejor
Ejemplo 17	A	4,7	360	40	-	de 3 o más	La mejor	La mejor
Ejemplo 18	A	4,7	1000	40	-	de 3 o más	La mejor	La mejor
Ejemplo comparativo 11	A	4,7	5	50	-	Inferior a 0,5	Mala	Mala
Ejemplo 19	A	4,7	30	50	-	de 3 o más	La mejor	Buena
Ejemplo 20	A	4,7	180	50	-	de 3 o más	La mejor	La mejor
Ejemplo 21	A	4,7	360	50	-	de 3 o más	La mejor	La mejor
Ejemplo 22	A	4,7	1000	50	-	de 3 o más	La mejor	La mejor

En la tabla 1 anterior, los ejemplos comparativos 1 a 11 así como los ejemplos 1 y 9 no son según la presente invención. Los ejemplos 10 a 22 son según la presente invención.

5 Los productos de acero en los ejemplos comparativos 2 y 3 y en los ejemplos 1 a 6 son según los segundos ejemplos del tratamiento de superficie en la figura 1B. Es decir, se secaron los productos al aire mediante calentamiento a 50°C (primera etapa de secado) tras la inmersión en la solución de tratamiento a temperatura ambiente durante 180 segundos, y entonces se secaron espontáneamente se nuevo (segunda etapa de secado) tras el aclarado, cuando se cambió el ratio de acidez de la solución de tratamiento al intervalo de 2,0 a 5,7. El ratio del número de átomos de Al es “de 0,5 a 3” o “de 3 o más” en los productos en los ejemplos 1 a 6 en los que el ratio de acidez está en el intervalo de 3,3 a 5,7. En particular, todos los ratios de átomos de Al son “de 3 o más” en los productos en los ejemplos 2 a 5 en los que el ratio de acidez está en el intervalo de 3,8 a 5,4. Sin embargo, todos los ratios de átomos de Al son “inferiores a 0,5” en los productos en los ejemplos comparativos 2 y 3 en los que el ratio de acidez es de 2,5 o menos.

15 La resistencia a la corrosión y la resistencia a la fatiga por corrosión son “buenas (nivel excelente)” o “las mejores (nivel bastante excelente)” en los productos en los ejemplos 1 a 6 en los que el ratio de acidez está en el intervalo de 3,3 a 5,7. En particular, tanto la resistencia a la corrosión como la resistencia a la fatiga por corrosión son “las mejores (nivel bastante excelente)” en los productos en los ejemplos 2 a 5 en los que el ratio de acidez está en el intervalo de 3,8 a 5,4. Sin embargo, tanto la resistencia a la corrosión como la resistencia a la fatiga por corrosión son “malas (nivel malo)” en los productos en los ejemplos comparables 2 y 3 en los que el ratio de actividad es de 2,5 o menos.

25 Los productos de acero en los ejemplos 7 a 10 son según el segundo ejemplo del tratamiento de superficie en la figura 1B. Es decir, se secaron los productos mediante calentamiento a 50°C al aire tras la inmersión en la solución de tratamiento con un ratio de acidez de 4,7 a temperatura ambiente, y entonces se secaron espontáneamente tras el aclarado, cuando se cambió el periodo de inmersión al intervalo de desde 5 hasta 1000 segundos. El ratio atómica del número de átomos de Al es “de 0,5 a 3” o “de 3 o más” en todos estos ejemplos. En particular, el ratio del número de átomos de Al es “de 3 o más” en los productos en todos los ejemplos 8 a 10 en los que el periodo de inmersión es de 30 segundos o más. La resistencia a la corrosión y la resistencia a la fatiga por corrosión son “buenas (nivel excelente)” o “las mejores (nivel bastante excelente)” en los productos en todos los ejemplos. En particular, la resistencia a la corrosión y la resistencia a la fatiga por corrosión son “las mejores (nivel bastante excelente)” en los productos en los ejemplos 9 y 10 en los que el periodo de inmersión es de 360 segundos o más.

35 Los productos de acero en los ejemplos comparativos 4 a 7 y el ejemplo 11 son según el primer ejemplo del tratamiento de superficie en la figura 1A. Es decir, se aclararon los productos y se secaron espontáneamente tras la inmersión en la solución de tratamiento con un ratio de acidez de 4,7 a temperatura ambiente, cuando se cambió el periodo de inmersión al intervalo de 5 a 1000 segundos. El ratio atómico del número de átomos de Al es “de 3 o más” en el producto en el ejemplo 11 con un periodo de inmersión de 1000 segundos. Sin embargo, el ratio del número de átomos de Al es “inferior a 0,5” en los productos en los ejemplos comparativos 4 a 7 con un periodo de inmersión de 360 segundos o más. La resistencia a la corrosión y la resistencia a la fatiga por corrosión son “las mejores (nivel bastante excelente)” en el producto en el ejemplo 11 con un periodo de inmersión de 1000 segundos. Sin embargo, la resistencia a la corrosión y la resistencia a la fatiga por corrosión son “malas” (nivel malo) en los productos en los ejemplos comparativos 4 a 7 con un periodo de inmersión de 360 segundos o menos.

45 Los productos de acero en los ejemplos comparativos 8 y 9 y los ejemplos 12 a 14 son según el primer ejemplo del tratamiento de superficie en la figura 1A. Es decir, se aclararon los productos y se secaron espontáneamente tras la inmersión en la solución de tratamiento con un ratio de acidez de 4,7 a 30°C, cuando se cambió el periodo de inmersión al intervalo de desde 5 hasta 1000 segundos. El ratio atómico del número de átomos de Al es “de 0,5 a 3” o “de 3 o más” en los productos en los ejemplos 12 a 14 con un periodo de inmersión de 180 segundos o más. En particular, el ratio del número de átomos de Al en el producto en el ejemplo 14 con un periodo de inmersión de 1000 segundos es “de 3 o más”. Sin embargo, el ratio del número de átomos de Al es “inferior a 0,5” en los productos en los ejemplos comparativos 8 y 9 con un periodo de inmersión de 30 segundos o menos. La resistencia a la corrosión y la resistencia a la fatiga por corrosión son “buenas (nivel excelente)” o “las mejores (nivel bastante excelente)” en los productos en los ejemplos 12 a 14 con un periodo de inmersión de 180 segundos o más. En particular, la resistencia a la corrosión y la resistencia a la fatiga por corrosión son “las mejores (nivel bastante excelente)” en el producto en el ejemplo 14 con un periodo de inmersión de 1000 segundos. Sin embargo, la resistencia a la corrosión y la resistencia a la fatiga por corrosión son “malas (nivel malo)” en los productos en los ejemplos comparativos 8 y 9 con un periodo de inmersión de 30 segundos o menos.

60 Los productos de acero en los ejemplos comparativos 10 y 11 y los ejemplos 15 a 22 son según el primer ejemplo del tratamiento de superficie en la figura 1A. Es decir, se aclararon los productos y se secaron espontáneamente tras la inmersión en la solución de tratamiento con un ratio de acidez de 4,7 a 40°C o 50°C, cuando se cambió el periodo de inmersión al intervalo de 5 a 1000 segundos. El ratio del número de átomos de Al es “de 3 o más” en los productos en los ejemplos 15 a 22 con un periodo de inmersión de 30 segundos o más. Sin embargo, el ratio del número de átomos de Al es “inferior a 0,5” en los productos en los ejemplos comparativos 10 y 11 con un periodo de inmersión de 5 segundos. La resistencia a la corrosión y la resistencia a la fatiga por corrosión son “buenas (nivel

5 excelente)” o “las mejores (nivel bastante excelente)” en los productos en los ejemplos 15 a 22 con un periodo de inmersión de 30 o más. En particular, la resistencia a la corrosión y la resistencia a la fatiga por corrosión son “las mejores (nivel bastante excelente)” en los productos en los ejemplos 16 a 18 y los ejemplos 20 a 22 con un periodo de inmersión de 180 segundos. Sin embargo, la resistencia a la corrosión y la resistencia a la fatiga por corrosión son “malas (nivel malo)” en los productos en los ejemplos comparativos 10 y 11 con un periodo de inmersión de 5 segundos.

10 Aunque se han descrito productos de acero de resorte en los ejemplos mencionados anteriormente, estos ejemplos pueden aplicarse convenientemente a pernos y diversas construcciones a base de hierro.

15 La invención no se limita a un producto de acero SAE9254 que tiene la longitud y el diámetro mencionados anteriormente, en su lugar la invención puede aplicarse a otros productos de acero en una fase práctica en el intervalo sin apartarse del espíritu de la invención. Específicamente, la invención puede aplicarse a todos los productos de acero que contienen al menos Fe y C con al menos uno de Si, Mn y Cr añadido opcionalmente. Además, las condiciones de tratamiento de superficie (por ejemplo, temperatura del baño, periodo de inmersión y similares) no se limitan a las expuestas en los ejemplos, sino que una combinación apropiada es posible en el intervalo sin modificar el espíritu de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Un método de tratamiento de superficie para un producto de acero, caracterizado por comprender las etapas de:
- 5 permitir que una solución acuosa de H_3PO_4 y $Al(H_2PO_4)_3$ a temperatura ambiente durante unos 1000 segundos o más o a una temperatura desde 40 hasta 50°C durante 30 segundos o más o a 30°C durante 180 segundos o más que tiene un ratio de acidez en el intervalo de 3,3 a 5,7 y que contiene $AlPO_4$, entre en contacto con la superficie del producto de acero para formar una película de recubrimiento;
- 10 aclarar (1) el producto de acero y secar (2) el producto de acero tras aclararlo (1) o secar (2a) el producto de acero, aclarar (1) el producto de acero secado y secar (2b) el producto de acero aclarado de nuevo.
- 15 2. El método de tratamiento de superficie para un producto de acero, según la reivindicación 1, caracterizado por comprender la etapa (2a) de secar a 50°C o menos tras permitir que el producto de acero entre en contacto con la solución acuosa de H_3PO_4 y $Al(H_2PO_4)_3$ que contiene $AlPO_4$ y antes del aclarado.
- 20 3. El método de tratamiento de superficie para un producto de acero, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el ratio de acidez de la solución acuosa de H_3PO_4 y $Al(H_2PO_4)_3$ que contiene $AlPO_4$ está en el intervalo de 3,8 a 5,4.
- 25 4. El método de tratamiento de superficie para un producto de acero, según una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque una solución acuosa de H_3PO_4 y $Al(H_2PO_4)_3$ que tiene una concentración en peso de fosfato de aluminio, $AlPO_4$, en el intervalo del 1 al 10%, y que tiene un ratio de acidez en el intervalo de 3,8 a 5,4, se usa como una solución de tratamiento de superficie.
- 30 5. Un producto de acero excelente en la resistencia a la corrosión y la resistencia a la fatiga por corrosión, caracterizado por comprender una película de recubrimiento sobre la superficie del producto de acero, en el que un ratio del número de átomos de Al con respecto al número total de átomos de Fe, C, Al, P y O y átomos de Si, Mn y Cr añadidos opcionalmente es del 0,5% o más en una composición promedio de la película de recubrimiento, y el número de átomos de Al en la composición promedio de la película de recubrimiento es mayor que el número de átomos de Al en una composición promedio del producto de acero antes del tratamiento de superficie, obtenido mediante el procedimiento que consiste en las etapas de:
- 35 permitir que una solución acuosa de H_3PO_4 y $Al(H_2PO_4)_3$ a temperatura ambiente durante unos 1000 segundos o más o a una temperatura desde 40 hasta 50°C durante 30 segundos o más o a 30°C durante 180 segundos o más que tiene un ratio de acidez en el intervalo de 3,3 a 5,7 y que contiene $AlPO_4$ entre en contacto con la superficie del producto de acero para formar una película de recubrimiento;
- 40 aclarar (1) el producto de acero y secar (2) el producto de acero tras aclararlo (1) o secar (2a) el producto de acero, aclarar (1) el producto de acero secado y secar (2b) el producto de acero aclarado de nuevo.
- 45 6. Un producto de acero excelente en la resistencia a la corrosión y la resistencia a la fatiga por corrosión, según la reivindicación 5, caracterizado porque el ratio del número de átomos de Al con respecto al número total de átomos de Fe, C, Al, P y O y átomos de Si, Mn y Cr añadidos opcionalmente es del 5% o más en una composición promedio en una zona desde la superficie hasta una profundidad de 5 μm del producto de acero.
- 50 7. El producto de acero excelente en la resistencia a la corrosión y la resistencia a la fatiga por corrosión, según las reivindicaciones 5 ó 6, caracterizado porque el ratio del número de átomos de Al con respecto al número total de átomos de Fe, C, Al, P y O y átomos de Si, Mn y Cr añadidos opcionalmente es del 3% o más.
- 55

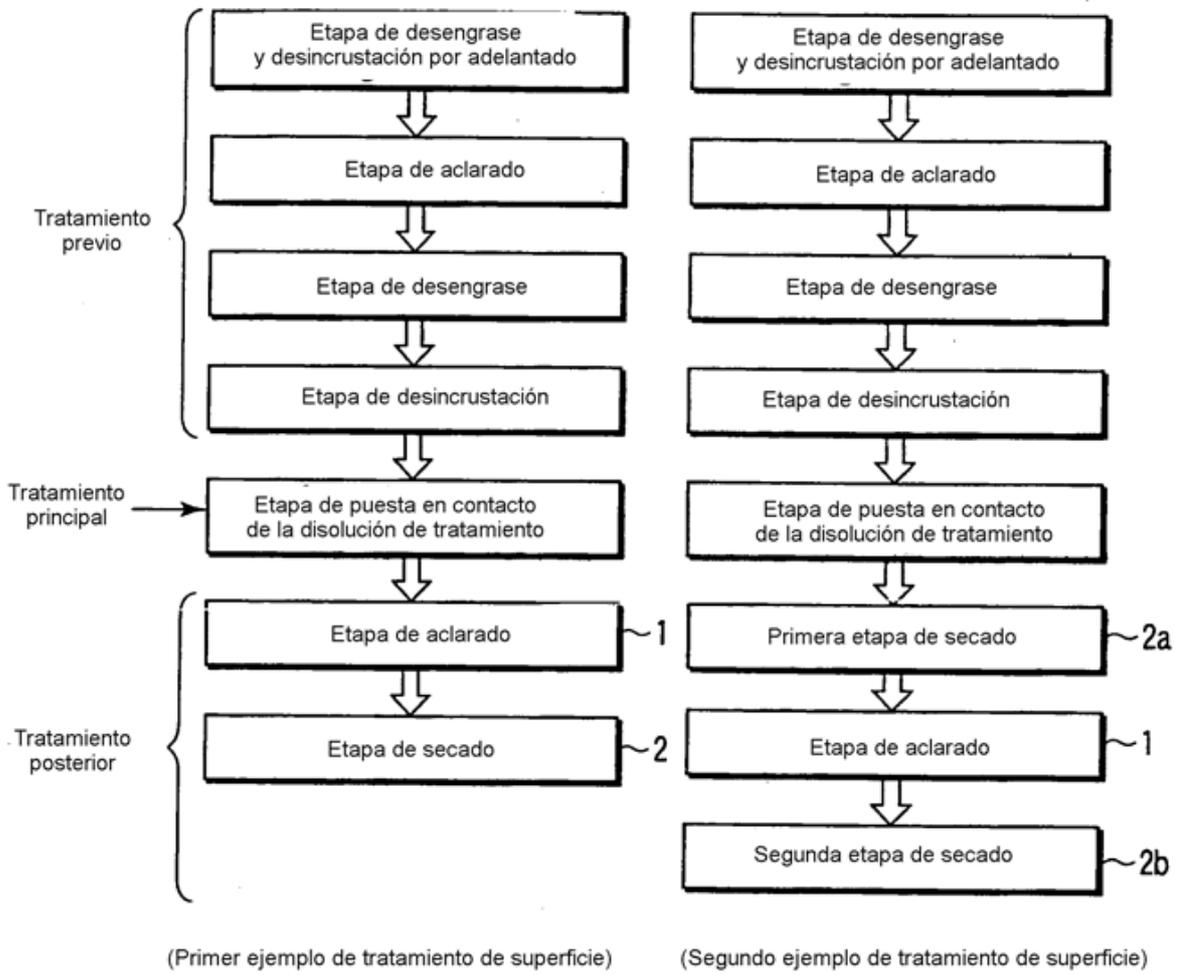


FIG. 1A

FIG. 1B