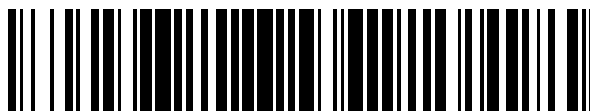


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 391 988**

51 Int. Cl.:
C23C 22/60 (2006.01)
C22C 18/04 (2006.01)
C22C 21/10 (2006.01)
C23C 22/66 (2006.01)
C23C 28/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07742576 .7**
96 Fecha de presentación: **20.04.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2011900**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.01.2009**

54 Título: **Material de acero chapado que contiene cinc revestido con material compuesto que tiene excelentes características de resistencia a la corrosión, resistencia al ennegrecimiento, adherencia del revestimiento y resistencia a los álcalis**

30 Prioridad:
20.04.2006 JP 2006116751

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
03.12.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
03.12.2012

73 Titular/es:
NIPPON STEEL CORPORATION (100.0%)
6-1, Marunouchi 2-chome Chiyoda-ku
Tokyo 100-8071, JP

72 Inventor/es:
KIMATA, YOSHIO;
MORISHITA, ATSUSHI;
TAKAHASHI, AKIRA;
AMEMIYA, TOSHIKAZU;
KUWAGAKI, TAKAYUKI;
SHINDO, HIDETOSHI y
KIKUCHI, IKUO

74 Agente/Representante:
DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 391 988 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

Material de acero chapado que contiene cinc revestido con material compuesto que tiene excelentes características de resistencia a la corrosión, resistencia al ennegrecimiento, adherencia del revestimiento y resistencia a los álcalis.

Campo de la técnica

- 5 La presente invención se refiere a un material de acero chapado revestido con material compuesto constituido por un material de acero chapado usado sin pintar o pintado y proporcionado con mejores resistencia a la corrosión, resistencia al ennegrecimiento, adherencia del revestimiento y resistencia a los álcalis. Más particularmente, la presente invención se refiere a un material de acero chapado que contiene cinc completamente exento de cromo que comunica mejores resistencia a la corrosión, resistencia al ennegrecimiento, adherencia del revestimiento y resistencia a los álcalis a un artículo conformado fabricado usando un acero chapado que contiene cinc, por ejemplo, un artículo conformado usado para tejado, pared, u otra parte de una construcción o una parte de un automóvil, máquina, electrodoméstico, etc., o una bobina de lámina.

Antecedentes de la técnica

- 15 Los materiales de acero chapado que contienen cinc y otros materiales de acero chapado están siendo ampliamente usados como materiales de construcción y partes de automóviles, electrodomésticos, etc., debido a la gran función preventiva de la corrosión del metal de la capa de recubrimiento electrolítico. Sin embargo, en los materiales de acero chapado, surge a veces el fenómeno de la oxidación debido a las sales y otros electrolitos contenidos en el aire y en el oxígeno y humedad presentes en medioambientes de elevada temperatura y humedad, y la consiguiente formación de herrumbre blanca y corrosión. Además, en ciertos entornos de elevada temperatura y humedad, surge el fenómeno del material de acero chapado que se decolora y parece ennegrecerse. Ambos de estos fenómenos se deben al deterioro del metal de la capa de recubrimiento electrolítico y a veces se consideran un problema desde el punto de vista de la calidad y de la estética cuando el material se monta en varios de los productos anteriores.

- 25 Además, incluso cuando se usa pintado, la penetración de oxígeno o humedad conduce a veces al despegado de la película de pintura debido a la formación o acumulación de productos de corrosión en la capa de recubrimiento electrolítico bajo la película de pintura. A veces se origina un problema desde el punto de vista estético y de su uso práctico.

Además, a veces un material de acero chapado es limpiado con un agente desengrasante alcalino después de ser conformado. En este caso, si el material no es resistente frente a los álcalis, se decolorará o acabará corroyéndose enseguida durante su uso.

- 30 Como medio para impedir tal corrosión, ennegrecimiento o despegado de la pintura de los materiales de acero chapado, hace un tiempo las superficies eran tratadas mediante varias técnicas que ponían en contacto las soluciones de tratamiento que contienen cromo, como las soluciones de ácido crómico-cromato o de ácido fosfórico-cromato, con las superficies de los materiales de acero chapado. Al formar lo que generalmente se denomina "revestimiento de reacción tipo cromato" en la superficie de un material de acero chapado, se evitan los problemas anteriores. Los revestimientos de cromato obtenidos por estos tratamientos están comprendidos principalmente de cromo trivalente. Aunque la cantidad del lavado del, particularmente tóxico, cromo hexavalente es pequeña, no puede decirse que la característica de impedir la corrosión sea suficiente. En particular, cuando el daño a un revestimiento debido al conformado o a los arañazos que alcanzan el hierro base es grande, disminuye la resistencia a la corrosión del material de acero chapado.

- 40 Por otra parte, en el tratamiento de revestimiento de tipo cromato en el que una solución de tratamiento que contiene cromo hexavalente reviste mediante una revestidora de rodillo, etc., sobre un material y se seca, el revestimiento formado contendrá una gran cantidad de cromo hexavalente. Por tanto, incluso si el revestimiento de cromato es dañado debido a ser mecanizado o a arañazos, etc., el material tendrá superior resistencia a la corrosión, pero a veces el cromo hexavalente será extraído por lixiviación del revestimiento de cromato. Los revestimientos de tratamiento de cromato que contienen cromo hexavalente tienen un efecto perjudicial sobre el cuerpo humano por la acumulación debido a su toxicidad. Como se ha explicado anteriormente, el revestimiento se extrae por lixiviación fácilmente por naturaleza. Por tanto, puede decirse que el problema estará relacionado con la protección medioambiental de las sustancias de carga del entorno medioambiental que salen del sistema.

- 50 De esta forma, el tratamiento de cromato realizado sobre materiales de acero chapado en el pasado con el propósito de impedir la formación de herrumbre blanca se está volviendo un problema en lo que se refiere a seguridad e impacto medioambiental debido al cromo hexavalente. Para solucionar este conflicto, se ha estudiado la tecnología para reemplazar el tratamiento de cromato.

- 55 Como publicación que describe la técnica que reemplaza el cromato al revestir con una solución de tratamiento exenta de cromato sobre la superficie de un material de acero chapado puede mencionarse la JP 2002-332574 A. Esta publicación propone la técnica de revestir con una solución de tratamiento que contiene iones complejos de carbonato de circonio e iones de vanadilo, ácido dimercaptosuccínico, etc. y calentarla hasta secarla para formar un revestimiento de una densa estructura tridimensional y obtener una mayor resistencia a la corrosión debido a la gran

capacidad de adsorción sobre el metal de la superficie. Además, la JP 2002-030460 A describe agentes de tratamiento de la superficie del metal que contiene un compuesto de vanadio y un compuesto que contiene al menos un metal seleccionado de circonio, titanio, molibdeno, tungsteno, manganeso, y cerio y materiales metálicos tratados en la superficie del metal. Además, la JP nº 2004-183015 A describe agentes de tratamiento de la superficie del metal que contienen un compuesto de vanadio y un compuesto de metal que contiene al menos un metal seleccionado de cobalto, níquel, cinc, magnesio, aluminio, etc., y materiales tratados en la superficie del metal.

Descripción de la invención

Sin embargo, cada tecnología de reemplazo de cromato es insuficiente en resistencia a la corrosión, resistencia al ennegrecimiento y adherencia del revestimiento. Este es el problema que se solucionará con la presente invención.

Los autores de la invención acometieron estudios en profundidad sobre los medios para solucionar el problema anterior y como resultado descubrieron que al usar una solución acuosa de una composición específica para tratar un material de acero chapado que contiene cinc, un material de acero chapado que contiene cinc revestido con material compuesto que tenga mejores resistencia a la corrosión, resistencia al ennegrecimiento, adherencia del revestimiento y resistencia a los álcalis puede obtenerse y de ese modo completarse la presente invención.

Es decir, la presente invención se refiere a un material de acero chapado que contiene cinc revestido de material compuesto de mejores resistencia a la corrosión, resistencia al ennegrecimiento, adherencia del revestimiento y resistencia a los álcalis caracterizado por que tiene un revestimiento de material compuesto formado al revestir y secar, sobre la superficie de un material de acero chapado, una solución de tratamiento que contiene un compuesto básico de circonio, un compuesto que contiene vanadilo (VO^{2+}), un compuesto de ácido fosfórico, un compuesto de cobalto, ácido orgánico y agua, y con un pH de 7 a 14, conteniendo el revestimiento de material compuesto, con respecto al elemento Zr como 100% en masa, V en una cantidad de 10 a 45% en masa, P en una cantidad de 5 a 100% en masa, Co en una cantidad de 0,1 a 20% en masa y un ácido orgánico en una cantidad de 10 a 90% en masa.

En la presente invención, el revestimiento de material compuesto tiene, preferiblemente, una masa de revestimiento total de 50 a 2000 mg/m^2 . Particularmente preferible es que tenga una masa de revestimiento total de 100 a 1500 mg/m^2 ya que mejora la resistencia a la corrosión, resistencia al ennegrecimiento, adherencia del revestimiento y resistencia a los álcalis.

El material de acero chapado que contiene cinc revestido de material compuesto de acuerdo con la presente invención tiene un comportamiento extremadamente superior tanto en resistencia a la corrosión, resistencia al ennegrecimiento, adherencia de l revestimiento como en resistencia a los álcalis, por eso la presente invención es una invención que tiene industrialmente un significado extremadamente importante.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

El revestimiento de material compuesto en la presente invención es formado a partir de una solución de tratamiento de pH 7 a 14 que contiene un compuesto básico de circonio, un compuesto que contiene vanadilo (VO^{2+}), un compuesto de ácido fosfórico, un compuesto de cobalto, un ácido orgánico y agua.

El compuesto básico de circonio es un compuesto que suministra el elemento Zr en el revestimiento de material compuesto. El compuesto básico de circonio no se limita particularmente, pero por ejemplo puede ser un compuesto de carbonato de circonio que tenga un catión comprendido por $[\text{Zr}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2]^{2-}$ o $[\text{Zr}(\text{CO}_3)_3(\text{OH})]^{3-}$ o una sal amónica, sal potásica, sal sódica, etc., que contenga el catión.

El compuesto que contiene vanadilo (VO^{2+}) es un compuesto que suministra el elemento V en el revestimiento de material compuesto. El compuesto que contiene vanadilo (VO^{2+}) no se limita particularmente pero, por ejemplo, puede ser una sal entre el catión oxovanadio y ácido hidroclicórico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, u otro anión de ácido inorgánico, o ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido oxálico u otro anión de ácido orgánico. Alternativamente, puede usarse un quelato de un ácido orgánico y compuesto de vanadilo, tal como glicolato de vanadilo y deshidroascorbato de vanadilo.

El revestimiento de material compuesto contiene el elemento de V en una cantidad, con respecto a Zr como 100% en masa, de 10 a 45% en masa. Si V es menor que 10% en masa, la resistencia a la corrosión y la resistencia a los álcalis pueden disminuir. Cuando V es mayor que 45% en masa, disminuyen la resistencia al ennegrecimiento y la adherencia del revestimiento. La cantidad de V en el revestimiento de material compuesto, con respecto a Zr como 100% en masa, es preferiblemente 15 a 30% en masa, más preferiblemente 20 a 25% en masa.

El compuesto ácido fosfórico es un compuesto que suministra el elemento P en el revestimiento de material compuesto. El compuesto de ácido fosfórico no se limita particularmente, pero puede ser ácido fosfórico y sus sales amónicas, etc. Más específicamente, pueden mencionarse, por ejemplo, ácido ortofosfórico, ácido pirofosfórico, ácido metafosfórico, ácido polifosfórico, ácido fítico, ácido fosfónico, fosfato amónico, dihidrogenofosfato amónico, hidrogenofosfato diamónico, fosfato sódico, fosfato potásico, etc.

El revestimiento de material compuesto contiene el elemento P en una cantidad con respecto a Zr como 100% en masa, de 5 a 100% en masa. Si P es menor que 5% en masa, disminuye la resistencia a la corrosión, mientras que si es mayor que 100% en masa, disminuyen la resistencia al ennegrecimiento, la adherencia del revestimiento y la resistencia a los álcalis. La cantidad de P en el revestimiento de material compuesto es , con respecto a Zr como 100% en masa, preferiblemente 10 a 70% en masa, más preferiblemente 10 a 40% en masa, de forma particularmente preferible 12 a 20 % en masa.

El compuesto de cobalto es un compuesto que suministra el elemento Co en el revestimiento de material compuesto. El compuesto de cobalto no se limita particularmente pero, por ejemplo, puede ser carbonato de cobalto, nitrato de cobalto, sulfato de cobalto, acetato de cobalto, etc.

El revestimiento de material compuesto contiene el elemento Co en una cantidad, con respecto a Zr como 100% en masa, de 0,1 a 20% en masa. Si Co es menor que 0,1% en masa, la resistencia al ennegrecimiento disminuye, mientras que si Co es mayor que 20% en masa, disminuyen la resistencia a la corrosión, la resistencia a los álcalis y la adherencia del revestimiento. En particular, como efecto del cobalto, se cree que fomenta la desactivación de la superficie del material de acero chapado en el momento de la formación del revestimiento y sirve para proteger el material del agua, del oxígeno y de otros factores externos. La cantidad de Co en el revestimiento de material compuesto es, con respecto a Zr como 100% en masa, preferiblemente, 0,5 a 10% en masa, más preferiblemente 0,5 a 5% en masa, de forma particularmente preferible 0,8 a 1,5% en masa.

El revestimiento de material compuesto en la presente invención contiene también un ácido orgánico. El ácido orgánico no se limita particularmente pero, por ejemplo, pueden mencionarse ácido glicólico, ácido málico, ácido tartárico, ácido oxálico, ácido cítrico, ácido ascórbico, ácido láctico, ácido deshidrobenzoico, ácido deshidroascórbico, ácido gálico, ácido tánico y ácido fítico. En algunos casos, pueden usarse sales amónicas de estos ácidos orgánicos.

El revestimiento de material compuesto contiene un ácido orgánico en una cantidad, con respecto a Zr como 100% en masa, de 10 a 90% en masa. Cuando la cantidad del ácido orgánico es menor que 10% en masa con respecto a Zr como 100% en masa, la resistencia a la corrosión y la adherencia del revestimiento acaban por deteriorarlo algo. Además, cuando la solución de tratamiento contiene sólo un poco de ácido orgánico, la capacidad de almacenaje de la solución de tratamiento acaba disminuyendo. En otras palabras, el ácido orgánico forma un complejo con el compuesto que contiene vanadilo (VO^{2+}), compuesto básico de circonio y compuesto ácido fosfórico y, de ese modo, puede mantener la estabilidad de la solución de tratamiento (solución acuosa) para formar el revestimiento de material compuesto. Si el revestimiento de material compuesto contiene el ácido orgánico en una cantidad, con respecto a Zr como 100% en masa, de más de 90% en masa, la adherencia del revestimiento y la resistencia a los álcalis disminuyen. La cantidad de ácido orgánico en el revestimiento de material compuesto es, con respecto a Zr como 100% en masa, preferiblemente 10 a 70 % en masa, más preferiblemente 10 a 50% en masa, de forma particularmente preferible 15 a 30% en masa.

El material de acero chapado que contiene cinc revestido de material compuesto de la presente invención puede fabricarse revistiendo la superficie de un material de acero chapado con una solución acuosa que contiene cantidades de compuesto básico de circonio, compuesto que contiene vanadilo (VO^{2+}), compuesto ácido fosfórico, compuesto de cobalto y ácido orgánico para suministrar al revestimiento de material compuesto con los elementos Zr, V, P y Co y ácido orgánico en las proporciones anteriores, calentando después éste para secarlo y, de ese modo, formar un revestimiento.

La solución de tratamiento tiene, preferiblemente, un pH de 7 a 14. En este intervalo de pH, el compuesto básico de circonio puede elaborarse disolviendo de forma estable en agua. Como pH de la solución de tratamiento, es preferible 8 a 11, aunque 8 a 10 es particularmente preferible. Cuando el pH de la solución de tratamiento tiene que ser ajustado, como ajustador del pH pueden usarse las sustancias mostradas a continuación. Por ejemplo, pueden mencionarse agua amoniacal, trietilamina, trietanolamina, ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido hidrofúrico, ácido carbónico, fluoruro amónico, etc., pero el ajustador de pH no se limita particularmente siempre que no disminuya extraordinariamente la estabilidad de la solución de tratamiento.

El revestimiento formado se vuelve un revestimiento de material compuesto con una densa estructura tridimensional, de mejores propiedades barrera, y de mayor resistencia a la corrosión. Una razón por la que se forma tal revestimiento de material compuesto es que el ácido orgánico y los iones metálicos se alinearon por la formación de un complejo, se forma una densa estructura tridimensional principalmente de Zr-O, V, ácido orgánico, P, y Co se mezclaron en los espacios libres (entre las estructuras de la malla), y se introducen cinc, etc., introducidos debido al grabado de la superficie de recubrimiento electrolítico son introducidos. Debe señalarse que en una densa estructura tridimensional que usa Zr-O, parte del Zr puede ser sustituido por otro elemento. Además, al grabar la superficie de recubrimiento electrolítico mediante un ácido orgánico cuando se forma el revestimiento del material compuesto, la adherencia en la interfase del revestimiento y de la superficie de recubrimiento electrolítico se incrementa y se mejoran la resistencia a la corrosión y la adherencia del revestimiento.

El material de acero chapado sobre cuya superficie se forma el revestimiento de material compuesto no se limita particularmente siempre que la capa de recubrimiento electrolítico contenga cinc. Por ejemplo, es posible usar un

5 material de acero chapado provisto de una capa de recubrimiento electrolítico comprendida por cinc e impurezas inevitables. Alternativamente, es posible usar un material de acero chapado provisto de un capa de recubrimiento electrolítico que contiene además de cinc (e inevitables impurezas), ingredientes de aleación con cinc, tal como Al, Mg, Si, Ti, Ni, y Fe. Una capa de recubrimiento electrolítico particularmente preferible es la que contiene, además de cinc (e inevitables impurezas), uno o más de 60% en masa o menos de Al, 10% en masa o menos de Mg, y 2% en masa o menos de Si.

10 La capa de recubrimiento electrolítico del material de acero chapado puede formarse por cualquier método de recubrimiento electrolítico. Por ejemplo, la capa de recubrimiento electrolítico puede formarse por cualquier recubrimiento electrolítico por inmersión en caliente, electrodeposición, recubrimiento electrolítico por deposición con vapor, recubrimiento electrolítico por dispersión, recubrimiento electrolítico con vacío, etc. Además, como el método de recubrimiento electrolítico por inmersión en caliente, existe el método de mezcla fundida, el método Sendzimir, el método de aplicar Ni u otro recubrimiento electrolítico previo para asegurar la humectabilidad, etc. Cualquiera de estos puede ser usado.

15 Además, con el propósito de cambiar el aspecto después del recubrimiento electrolítico, el material de acero chapado puede pulverizarse con agua o agua aireada, pulverizarse mediante una solución acuosa de fosfato sódico, o pulverizarse con polvo de cinc, polvo de fosfato de cinc, polvo de hidrogenofosfato de magnesio o una solución acuosa de los mismos.

20 Además, para reforzar adicionalmente la resistencia al ennegrecimiento del recubrimiento electrolítico, como pretratamiento para aplicar el revestimiento de material compuesto después del recubrimiento electrolítico, la superficie puede ser preparada mediante una solución de sulfato de cobalto o de sulfato de níquel, etc.

El método de revestimiento de la superficie de material de acero chapado con la solución de tratamiento puede ser cualquier método de pulverización, método de inmersión, método de revestimiento con rodillo, método con ducha, método de cuchilla de aire, etc. y no se limita particularmente.

25 Cuando se reviste, la solución de tratamiento, para mejorar la humectabilidad en la superficie del material de acero chapado, la solución de tratamiento puede darse un tensioactivo, un disolvente orgánico, etc. en un intervalo que no perjudique su comportamiento intrínseco. Además, se es necesario, también puede añadirse un agente desespumante.

30 Además, la solución de tratamiento puede darse con un lubricante o carga, por ejemplo, disulfuro de molibdeno, grafito, disulfuro de tungsteno, boronitruro, fluoruro de grafito, fluoruro de cerio, cianurato de melamina, cera fluororesina, cera poliolefina, sílice coloidal, sílice en fase vapor, etc. para impedir los arañazos y el desgaste cuando se trabaja el material de acero chapado que contiene cinc revestido de material compuesto de la presente invención.

35 El intervalo de la masa de revestimiento total del revestimiento de material compuesto de la superficie de material de acero chapado es, preferiblemente, 50 a 2000 mg/m² o poco más o menos. En este intervalo, es posible obtener el material de acero chapado que contiene cinc revestido de material compuesto con excelentes resistencia a la corrosión, resistencia al ennegrecimiento, adherencia del revestimiento y resistencia a los álcalis buscados por la presente invención. El intervalo particularmente preferible de la cantidad total de revestimiento del revestimiento de material compuesto es de 100 a 1500 mg/m². Si es menos que 100 mg/m², la resistencia a la corrosión, la resistencia al ennegrecimiento y la resistencia a los álcalis pueden disminuir. Si es mayor de 1500 mg/m², el revestimiento puede volverse frágil y pueden disminuir la resistencia a los álcalis y la adherencia del revestimiento.

40 Cuando se usa una solución de tratamiento para tratar el material de acero chapado, preferiblemente, el material se calienta hasta sequedad mediante un intervalo de temperatura máxima del metal de 50°C a 200°C. Debe señalarse que el método de calentamiento no se limita particularmente y puede ser cualquiera de entre aire caliente, llama directa, calentamiento por inducción, rayos infrarrojos, un horno eléctrico, etc.

45 Ejemplos

A continuación, la presente invención se explicará más específicamente, aunque la presente invención no se limita a los siguientes ejemplos específicos.

50 La Tabla 1 muestra las proporciones de Zr, V, P, Co y ácido orgánico de los revestimientos de material compuesto preparados. Debe señalarse que los compuestos usados en las soluciones de tratamiento se indican mediante las siguientes notaciones:

Zr:	A1:	Carbonato de amonio y circonio
	A2:	Carbonato de sodio y circonio
	A3:	Carbonato de potasio y circonio
V:	B1:	Acetato de vanadilo

- 5
- B2: Fosfato de vanadilo
 - B3: Citrato de vanadilo
 - B4: Propionato de vanadilo
 - P: C1: Fosfato de amonio
 - C2: Fosfato de sodio
 - Co: D1: Carbonato de cobalto
 - D2: Nitrato de cobalto
- Ácidos orgánicos:
- E1: Ácido cítrico
 - 10 E2: Ácido maleico
 - E3: Ácido ascórbico
 - E4: Ácido adípico

Debe señalarse que como condiciones comparativas, se usaron las siguientes técnicas anteriores.

Técnica Anterior 1:

- 15 Un revestimiento de material compuesto formado a partir de una solución de tratamiento que contiene Zr, V y P, que no contiene Co, y que contiene ácido dimercaptosuccínico.

Técnica Anterior 2:

Un revestimiento de material compuesto formado a partir de una solución de tratamiento que contiene Zr y V y que no contiene P, Co, y un ácido orgánico.

- 20 Técnica Anterior 3:

Un revestimiento de material compuesto formado a partir de una solución de tratamiento que contiene Zr, V, P, Co, y un ácido orgánico pero con proporciones de V y ácido orgánico con respecto a Zr como 100% en masa fuera del alcance de la presente invención (estando ambos, V y el ácido orgánico, en cantidades mayores).

Técnica Anterior 4:

- 25 Un revestimiento formado usando como solución de tratamiento de revestimiento de tipo cromato una solución mixta de una solución acuosa de ácido crómico, parcialmente reducido (proporción de reducción 40%), y sílice coloidal ($\text{CrO}_3:\text{SiO}_2$, 1:3).

- 30 El revestimiento de material compuesto se preparó al revestir una solución de tratamiento diluida con agua desionizada para ajustar los ingredientes a concentraciones predeterminadas en la superficie de un material de acero chapado mediante una revestidora de rodillo para proporcionar una cantidad predeterminada de revestimiento secado y usar, inmediatamente, un secador de aire caliente para calentar y secar el revestimiento a una temperatura máxima del metal de 80°C. La solución de tratamiento tenía un pH de 9.

La Tabla 2 muestra las condiciones de tratamiento y resultados de los ensayos y evaluación de las piezas de ensayo fabricadas. Los materiales de acero chapado usados tienen las siguientes notaciones.

- 35 M1: Recubrimiento electrolítico de Zn por inmersión en caliente (deposición por recubrimiento electrolítico de 90 mg/m²)
- M2: Recubrimiento electrolítico de Zn con 11% de Al-3% de Mg-0,2% de Si por inmersión en caliente (deposición por recubrimiento electrolítico de 90 mg/m²)
- M3: Electrodeposición de Zn (deposición por recubrimiento electrolítico de 20 mg/m²)
- 40 M4: Electrodeposición de Zn con 11% de Ni (deposición por recubrimiento electrolítico de 20 mg/m²)
- M5: Electrodeposición de Zn con 55% de Al-1,6% de Si (deposición por recubrimiento electrolítico de 90 mg/m²)

A continuación, se mostrarán los elementos de evaluación y los métodos de ensayo.

ES 2 391 988 T3

- Resistencia a la corrosión

Piezas de ensayo en lámina y tronzadas se sometieron a ensayos de niebla salina basados en la JIS Z 2371 durante 240 horas. La resistencia a la corrosión se evaluó por el porcentaje de superficie de herrumbre blanca después del ensayo de niebla salina.

5 Los criterios de evaluación en cuanto a resistencia a la corrosión son los siguientes:

Pieza de ensayo en lámina:

- A: Herrumbre blanca 0%
- B: Herrumbre blanca mayor de 0% y no mayor de 5%
- C: Herrumbre blanca mayor de 5% y no mayor de 30%
- 10 D: Herrumbre blanca mayor de 30%

Pieza de ensayo tronzada (incluidas la herrumbre blanca en las partes cortadas y a su alrededor):

- A: Herrumbre blanca 0%
- B: Herrumbre blanca mayor de 0% y no mayor de 5%
- C: Herrumbre blanca mayor de 5% y no mayor de 30%
- 15 D: Herrumbre blanca mayor de 30%

- Resistencia a los álcalis

20 Se pulverizaron 20 g/l de Parclean® N364S (fabricado por Nihon Parkerizing) sobre la pieza de ensayo en lámina a 60°C durante 30 segundos mediante una presión de pulverización de 50 kPa. Más tarde, la pieza de ensayo se lavó con agua del grifo durante 10 segundos, después se secó con aire frío. A continuación, de la misma forma anterior, ésta se sometió a un ensayo de niebla salina durante 240 horas y se evaluó el porcentaje de superficie de herrumbre blanca después del ensayo de niebla salina.

Los criterios de evaluación de resistencia a los álcalis se muestran a continuación:

- A: Herrumbre blanca 0%
- B: Herrumbre blanca mayor de 0% y no mayor de 5%
- 25 C: Herrumbre blanca mayor de 5% y no mayor de 30%
- D: Herrumbre blanca mayor de 30%

- Resistencia al ennegrecimiento

30 Usando un ensayo de temperatura constante y humedad constante, una pieza de ensayo se dejó estar en una atmósfera a 70°C y 85% de HR (humedad relativa) durante 144 horas, y después se examinó visualmente el aspecto.

Los criterios de evaluación de la resistencia al ennegrecimiento se muestran a continuación

- A: Ningún cambio en absoluto
- B: Casi no se observa ningún cambio
- C: Se observa cierta decoloración
- 35 D: Se observa claramente una decoloración

- Adherencia del revestimiento

40 Una pieza de ensayo se revistió con Amilac 1000 White® (fabricado por Kansai Paint) usando una revestidora de barra y se calentó hasta sequedad a 120°C durante 20 minutos para obtener un espesor seco de 20 µm. A continuación, se sumergió en agua hirviendo durante 30 minutos, se sacó, después se dejó reposar de forma natural durante 24 horas. Más tarde, se usó una cuchilla de corte para cortar el revestimiento en forma de tablero cuadrado de 100 cuadrados de 1 mm y se usó un ensayo de despegado con cinta para encontrar el número de cuadrados de revestimiento que quedaban.

ES 2 391 988 T3

Los criterios de evaluación de la adherencia del revestimiento se muestran a continuación

- A: Quedaban 100 cuadrados
- B: Quedaban de 98 a menos de 100 cuadrados
- C: Quedaban entre 50 y menos de 98 cuadrados
- 5 D: Quedaban menos de 50 cuadrados

Tabla 1. % en masa de ingredientes en el revestimiento del material compuesto

Composición del revestimiento del material compuesto ("compuesto" es un compuesto usado en la solución de tratamiento)												
Revestimiento del Material Compuesto	Zr		V		P		Co		Acido orgánico		Otros	Observaciones
	Compuesto	% en masa	Compuesto	% en masa	Compuesto	% en masa	Compuesto	% en masa	Compuesto	% en masa		
Revestimiento del Material Compuesto 1	A1	100	B1	10	C1	15	D1	1	E1	20		Invencción
Revestimiento del Material Compuesto 2	A1	100	B1	45	C1	15	D1	1	E1	20		Invencción
Revestimiento del Material Compuesto 3	A1	100	B1	25	C1	5	D1	1	E1	20		Invencción
Revestimiento del Material Compuesto 4	A1	100	B1	20	C1	100	D1	1	E1	20		Invencción
Revestimiento del Material Compuesto 5	A1	100	B1	20	C1	15	D1	0,1	E1	20		Invencción
Revestimiento del Material Compuesto 6	A1	100	B1	20	C1	15	D1	20	E1	20		Invencción
Revestimiento del Material Compuesto 7	A1	100	B1	20	C1	15	D1	1	E1	10		Invencción
Revestimiento del Material Compuesto 8	A1	100	B1	20	C1	15	D1	1	E1	90		Invencción
Revestimiento del Material Compuesto 9	A2	100	B1	20	C1	15	D1	1	E1	20		Invencción
Revestimiento del Material Compuesto 10	A3	100	B1	20	C1	15	D1	1	E1	20		Invencción
Revestimiento del Material Compuesto 11	A1	100	B2	20	C1	15	D1	1	E1	20		Invencción
Revestimiento del Material Compuesto 12	A1	100	B3	20	C1	15	D1	1	E1	20		Invencción
Revestimiento del Material Compuesto 13	A1	100	B4	20	C1	15	D1	1	E1	20		Invencción
Revestimiento del Material Compuesto 14	A1	100	B1	20	C2	15	D1	1	E1	20		Invencción
Revestimiento del Material Compuesto 15	A1	100	B1	20	C1	15	D2	1	E1	20		Invencción
Revestimiento del Material Compuesto 16	A1	100	B1	20	C1	15	D1	1	E2	20		Invencción
Revestimiento del Material Compuesto 17	A1	100	B1	20	C1	15	D1	1	E3	20		Invencción
Revestimiento del Material Compuesto 18	A1	100	B1	20	C1	15	D1	1	E4	20		Invencción
Revestimiento del Material Compuesto 19	A1	100	B1	5	C1	15	D1	1	E1	20		Ej. Comp.
Revestimiento del Material Compuesto 20	A1	100	B1	50	C1	15	D1	1	E1	20		Ej. Comp.
Revestimiento del Material Compuesto 21	A1	100	B1	20	C1	2,5	D1	1	E1	20		Ej. Comp.
Revestimiento del Material Compuesto 22	A1	100	B1	20	C1	150	D1	1	E1	20		Ej. Comp.
Revestimiento del Material Compuesto 23	A1	100	B1	20	C1	15	D1	0,05	E1	20		Ej. Comp.
Revestimiento del Material Compuesto 24	A1	100	B1	20	C1	15	D1	40	E1	20		Ej. Comp.

Revestimiento del Material Compuesto 25	A1	100	B1	20	C1	15	D1	1	E1	5	Ej. Comp.
Revestimiento del Material Compuesto 26	A1	100	B1	20	C1	15	D1	1	E1	150	Ej. Comp.
Técnica Anterior 1	A1	100	B1	50	C1	20	-	-	E1	50	Ej. Comp. (ácido dimetilcaptoposuccínico)
Técnica Anterior 2	A1	100	B1	50	-	-	-	-	-	-	Ej. Comp.
Técnica Anterior 3	A1	100	B1	100	C1	8	D1	3	E1	100	Ej. Comp.
Técnica Anterior 4	Revestimiento de tipo cromato										
											Ej. Comp.

Tabla 2. Resultados de la Evaluación

	Condiciones de tratamiento		Revestimiento total (mg/m ²)	Resistencia a la corrosión		Resistencia a los álcalis	Resistencia al ennegrecimiento	Adherencia del revestimiento	Observaciones
	Material de acero chapado	Revestimiento de material compuesto		Lámina	Tronzado				
Ej. 1	M1	Revestimiento de material compuesto 1	500	A	A	Lámina	A	A	Invencción
Ej. 2	M1	Revestimiento de material compuesto 2	500	A	A	A	A	A	Invencción
Ej. 3	M1	Revestimiento de material compuesto 3	500	A	A	A	A	A	Invencción
Ej. 4	M1	Revestimiento de material compuesto 4	500	A	A	A	A	A	Invencción
Ej. 5	M1	Revestimiento de material compuesto 5	500	A	A	A	A	A	Invencción
Ej. 6	M1	Revestimiento de material compuesto 6	500	A	A	A	A	A	Invencción
Ej. 7	M1	Revestimiento de material compuesto 7	500	A	A	A	A	A	Invencción
Ej. 8	M1	Revestimiento de material compuesto 8	500	A	A	A	A	A	Invencción
Ej. 9	M1	Revestimiento de material compuesto 9	500	A	A	A	A	A	Invencción
Ej. 10	M1	Revestimiento de material compuesto 10	500	A	A	A	A	A	Invencción
Ej. 11	M1	Revestimiento de material compuesto 11	500	A	A	A	A	A	Invencción
Ej. 12	M1	Revestimiento de material compuesto 12	500	A	A	A	A	A	Invencción
Ej. 13	M1	Revestimiento de material compuesto 13	500	A	A	A	A	A	Invencción
Ej. 14	M1	Revestimiento de material compuesto 14	500	A	A	A	A	A	Invencción
Ej. 15	M1	Revestimiento de material compuesto 15	500	A	A	A	A	A	Invencción
Ej. 16	M1	Revestimiento de material compuesto 16	500	A	A	A	A	A	Invencción

Ej. 17	M1	Revestimiento de material compuesto 17	500	A	A	A	A	A	A	A	Invención
Ej. 18	M1	Revestimiento de material compuesto 18	500	A	A	A	A	A	A	A	Invención
Ej. 19	M2	Revestimiento de material compuesto 1	500	A	A	A	A	A	A	A	Invención
Ej. 20	M3	Revestimiento de material compuesto 1	500	A	A	A	A	A	A	A	Invención
Ej. 21	M4	Revestimiento de material compuesto 1	500	A	A	A	A	A	A	A	Invención
Ej. 22	M5	Revestimiento de material compuesto 1	500	A	A	A	A	A	A	A	Invención
Ej. 23	M1	Revestimiento de material compuesto 1	50	B	B	B	B	B	B	A	Invención
Ej. 24	M1	Revestimiento de material compuesto 1	100	A	A	A	A	A	A	A	Invención
Ej. 25	M1	Revestimiento de material compuesto 1	1500	A	A	A	A	A	A	A	Invención
Ej. 26	M1	Revestimiento de material compuesto 1	2000	A	A	B	B	A	A	B	Invención
Ej. 27	M2	Revestimiento de material compuesto 1	50	B	B	B	B	B	B	A	Invención
Ej. 28	M2	Revestimiento de material compuesto 1	100	A	A	A	A	A	A	A	Invención
Ej. 29	M2	Revestimiento de material compuesto 1	1500	A	A	A	A	A	A	A	Invención
Ej. 30	M2	Revestimiento de material compuesto 1	2000	A	A	A	A	A	A	B	Invención
Ej. Comp. 1	M1	Revestimiento de material compuesto 19	500	C	C	C	C	C	B	B	Ej. Comp.
Ej. Comp. 2	M1	Revestimiento de material compuesto 20	500	B	B	B	B	C	C	C	Ej. Comp.
Ej. Comp. 3	M1	Revestimiento de material compuesto 21	500	C	C	C	C	B	B	B	Ej. Comp.
Ej. Comp. 4	M1	Revestimiento de material compuesto 22	500	B	B	D	D	D	D	C	Ej. Comp.
Ej. Comp. 5	M1	Revestimiento de material compuesto 23	500	B	B	B	D	D	D	B	Ej. Comp.
Ej. Comp. 6	M1	Revestimiento de material compuesto	500	C	C	C	C	B	B	C	Ej. Comp.

5 Como se muestra en la Tabla 2, el material de acero chapado que contiene cinc revestido con material compuesto de acuerdo con la presente invención tiene claramente un comportamiento superior en cada resistencia a la corrosión (evaluación de pieza de ensayo lámina y de pieza de ensayo tronzada), resistencia al ennegrecimiento, adherencia del revestimiento y resistencia a los álcalis. En particular, en las piezas de ensayo con un revestimiento de material compuesto de masa total de revestimiento de 100 a 1500 mg/m² se mostraron mejores resultados en todas las resistencias a la corrosión, resistencia al ennegrecimiento, adherencia del revestimiento y resistencia a los álcalis. En contra de esto, en los materiales de acero chapado de los ejemplos comparativos, no había ejemplos capaces de satisfacer todos los comportamientos de resistencia a la corrosión, resistencia al ennegrecimiento, adherencia del revestimiento y resistencia a los álcalis.

10

REIVINDICACIONES

- 1.- Un material de acero revestido con material compuesto que tiene una capa de recubrimiento electrolítico que contiene cinc, en el que el material de acero revestido tiene mejores resistencia a la corrosión, resistencia al ennegrecimiento, adherencia del revestimiento y resistencia a los álcalis, caracterizado porque tiene un revestimiento de material compuesto formado al revestir y secar sobre la superficie de un material de acero chapado una solución de tratamiento que contiene un compuesto básico de circonio, un compuesto que contiene vanadilo (VO^{2+}), un compuesto de ácido fosfórico, un compuesto de cobalto, un ácido orgánico y agua, y con un pH de 7 a 14, conteniendo el revestimiento de material compuesto, con respecto al elemento Zr .como 100% en masa, V en una cantidad de 10 a 45% en masa, P en una cantidad de 5 a 100% en masa, Co en una cantidad de 0,1 a 20% en masa y un ácido orgánico en una cantidad de 10 a 90% en masa.
- 2.- Un material de acero revestido con material compuesto que tiene una capa de recubrimiento electrolítico que contiene cinc, en el que el material de acero revestido tiene mejores resistencia a la corrosión, resistencia al ennegrecimiento, adherencia del revestimiento y resistencia a los álcalis como se expone en la reivindicación 1, caracterizado porque dicho revestimiento de material compuesto tiene una masa de revestimiento total de 50 a 2000 mg/m^2 .
- 3.- Un material de acero revestido con material compuesto que tiene una capa de recubrimiento electrolítico que contiene cinc, en el que el material de acero revestido tiene mejores resistencia a la corrosión, resistencia al ennegrecimiento, adherencia del revestimiento y resistencia a los álcalis como se expone en la reivindicación 2, caracterizado porque dicho revestimiento de material compuesto tiene una masa de revestimiento total de 100 a 1500 mg/m^2 .
- 4.- Un material de acero revestido con material compuesto que tiene una capa de recubrimiento electrolítico que contiene cinc, en el que el material de acero revestido tiene mejores resistencia a la corrosión, resistencia al ennegrecimiento, adherencia del revestimiento y resistencia a los álcalis como se expone en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el material de acero chapado tiene una capa de revestimiento electrolítico comprendida por una composición de Zn e impurezas inevitables.
- 5.- Un material de acero revestido con material compuesto que tiene una capa de recubrimiento electrolítico que contiene cinc, en el que el material de acero revestido tiene mejores resistencia a la corrosión, resistencia al ennegrecimiento, adherencia del revestimiento y resistencia a los álcalis como se expone en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el material de acero chapado tiene una capa de revestimiento electrolítico comprendida por una composición que contiene, además de cinc e impurezas inevitables, uno o más de entre Al en un 60% en masa o menos, Mg en un 10% en masa o menos y Si en un 2% en masa o menos.