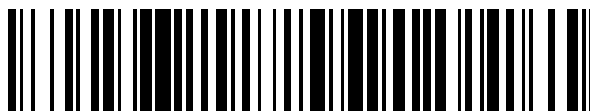


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 405 841**

51 Int. Cl.:

**C23C 22/08** (2006.01)

**C23C 22/12** (2006.01)

**C23C 22/18** (2006.01)

**C23C 22/00** (2006.01)

**B05D 7/14** (2006.01)

**F16L 15/00** (2006.01)

**F16L 58/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.02.2002 E 02703867 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.04.2013 EP 1382718**

54 Título: **Producto de acero tratado en la superficie, método para la producción del mismo y solución de tratamiento de conversión química**

30 Prioridad:

**26.02.2001 JP 2001050740**

**03.12.2001 JP 2001368776**

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

**04.06.2013**

73 Titular/es:

**NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION (100.0%)**  
**6-1, Marunouchi 2-chome, Chiyoda-ku**  
**Tokyo 100-8071 , JP**

72 Inventor/es:

**IZAWA, MASARU y**  
**GOTO, KUNIO**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

**ES 2 405 841 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 tratado en la superficie, método para la producción del mismo y solución de tratamiento de conversión química

5

**Campo técnico**

La presente invención se refiere a un método para formar una película de conversión química sobre la superficie de un acero que contiene Cr.

10

La presente invención también se refiere a un material de acero tratado en la superficie que se fabrica usando dicho método de tratamiento de superficie y particularmente a un material de acero tratado en la superficie que tiene una resistencia a la adherencia excelente.

**15 Antecedentes de la técnica**

El tratamiento de conversión química es un tipo de tratamiento en el que la superficie de un material de acero y una solución corrosiva se hacen reaccionar químicamente entre sí para formar una película de un producto de corrosión que tiene buena adherencia a la superficie del material de acero. El tratamiento de conversión química se denomina frecuentemente tratamiento de fosfato, tratamiento de cromato, tratamiento de oxalato, etc. dependiendo del tipo de solución corrosiva se usa.

20

Sin embargo, no se puede formar una película de conversión química mediante dicho tratamiento de conversión química convencional sobre un acero tal como un acero de alto Cr.

25

Como se divulga en la Solicitud de Patente Japonesa No Examinada Publicada N° 57-82478, por ejemplo, se conoce un método en el que el tratamiento de conversión química se realiza sobre la superficie del material de acero usando un tratamiento de conversión química basado en líquidos sobre un fosfato de metal alcalino y que contiene un compuesto de titanio y una sal de clorato, tras lo cual el tratamiento de conversión química adicional se realiza usando un líquido para el tratamiento de conversión química que contiene un fosfato de cinc. Sin embargo, este método presenta la desventaja de que el tratamiento se debe realizar dos veces. Además, este método no puede formar una película de conversión química profunda de un fosfato sobre un acero de alto Cr tal como un acero de Cr al 13%.

30

La Solicitud de Patente Japonesa No Examinada Publicada N° 5-40034 divulga un método de tratamiento de superficies que usa un líquido para el tratamiento de conversión química que contiene manganeso y ácido fosfórico al que se añaden iones fluoruro. Sin embargo, incluso con este método, no es posible la formación de una película de conversión química sobre un acero que contiene Cr.

35

Los tubos de acero de los pozos de petróleo están conectados entre sí a través de acoplamientos. Para este fin, las roscas macho colocadas en los extremos de los tubos de acero inoxidable de los pozos de petróleo se acoplan con las roscas hembra colocadas en la superficie interna de los acoplamientos, y las roscas se aprietan para formar una unión estanca al gas y al líquido que conecta las tuberías. En el momento de la tensión, se aplica un gran par de torsión a las roscas, de modo que es fácil que se produzcan defectos tales como el desgaste en la superficie de la rosca, que reduce el número de veces que las tuberías de acero de los pozos de petróleo se pueden conectar repetidamente entre sí. Además, si la corrosión se produce en la superficie de la rosca, se hace difícil garantizar una estanqueidad al gas y estanqueidad al líquido adecuadas.

40

45

En consecuencia, en el pasado, la superficie de la rosca de una unión a rosca para tuberías de acero de los pozos de petróleo fabricados con un acero que contiene Cr se chapó con un metal blando tal como Cu para prevenir el desgaste. Sin embargo, debido al número de horas de mano de obra necesarias para el chapado, el método de chapado no es satisfactorio, y existe margen para mejoras.

50

La patente de Estados Unidos N° 5.238.506 se refiere a un método para el revestimiento de superficies metálicas que incluyen acero revestido con cinc con cristales de fosfato de cinc, níquel y manganeso para los fines de mejorar la adherencia de la pintura, la resistencia a la corrosión y la resistencia a la solubilidad en bases. Los iones de potasio, sodio o amonio presentes en forma de sal de fosfato se combinan con iones de cinc e iones de níquel manganeso y en proporciones relativas para producir que los iones de níquel y manganeso formen un revestimiento cristalino sobre la superficie en combinación con el cinc y el fosfato.

55

60

El documento EP-A-0 786 616 describe una unión de tornillo de una tubería de pozo petrolífero donde la parte con rosca y la parte de sello de metal de la tubería tienen una capa de revestimiento de tratamiento de conversión con fosfato de manganeso o una doble capa de una capa de revestimiento con tratamiento de nitrógeno y una capa de revestimiento con tratamiento de conversión química con fosfato de manganeso.

65

**Divulgación de la invención**

De este modo, ha habido una demanda de una técnica que pueda formar de manera estable una película de conversión química profunda tal como una película de fosfato de cinc o una película de fosfato de manganeso sobre la superficie de un acero que contiene Cr.

Un objeto de la presente invención es proporcionar un método de fabricación de un material de acero tratado en la superficie en el que el tratamiento de superficie se realiza de tal manera que se puede formar una película de conversión química de un fosfato de manera estable incluso en la superficie de un acero que contiene Cr que contiene de un 0,5 a un 13% de Cr.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un material de acero tratado en la superficie que tiene una película de conversión química de un fosfato formada sobre el mismo.

Los presentes inventores encontraron que la adición de un compuesto de potasio a un líquido para el tratamiento de conversión química de tipo fosfato da como resultado una mejora significativa en la capacidad de formación de películas y hace posible que se forme de manera estable una película de conversión química de tipo fosfato incluso sobre un acero que contiene Cr, sobre el que ha sido difícil formar una película de conversión química.

En base a estos hallazgos, los presentes inventores continuaron la investigación y el desarrollo y encontraron adicionalmente que dicho efecto de un compuesto de potasio y particularmente de tetraborato potásico se observa generalmente en las películas de conversión química formadas mediante el tratamiento con cromato, el tratamiento con oxalato y similares, y completaron la presente invención.

En un sentido amplio, la presente invención es un material de acero tratado en la superficie que comprende un material de acero que tiene una composición de acero que contiene un 0,5 - 13% en masa de Cr y una película de conversión química formada sobre al menos una parte de la superficie del material de acero, donde la película de conversión química es una película de conversión química de tipo fosfato de cinc o de tipo fosfato de manganeso, y donde la película de conversión química contiene potasio en una cantidad de 0,1 - 1000 mg/m<sup>2</sup> y tiene un espesor de 5 - 50 micrómetros y preferentemente de 5 - 35 micrómetros.

En el caso de tuberías de acero de los pozos de petróleo, es preferente que una película de conversión química manganeso de tipo fosfato de manganeso se forme sobre una parte de la unión de los acoplamientos y una película de conversión química de tipo fosfato de cinc se forme sobre una parte de la unión de las tuberías de acero de los pozos de petróleo.

De acuerdo con otro aspecto, la presente invención es un método de fabricación de un material de acero tratado en la superficie que comprende una película de conversión química de tipo fosfato de cinc o de tipo fosfato de manganeso, método que comprende la realización del tratamiento de conversión química sobre un material de acero que tiene una composición de acero que contiene un 0,5 - 13% en masa de Cr, usando un líquido para el tratamiento de conversión química que contiene cinc y ácido fosfórico o manganeso y ácido fosfórico y que contiene adicionalmente potasio.

El líquido para el tratamiento de conversión química tiene preferentemente una concentración molar de iones que contienen potasio de al menos un  $6 \times 10^{-4}\%$  y como máximo un  $7 \times 10^{-1}\%$ .

El tratamiento de conversión química se puede realizar por inmersión del material de acero en el líquido para el tratamiento de conversión química durante al menos cinco minutos a una temperatura de 60 - 100 °C y preferentemente de 70 - 100 °C.

Como alternativa, el tratamiento de conversión química se puede realizar suministrando el líquido para el tratamiento de conversión química al material de acero durante al menos cinco minutos a una temperatura de 60 - 100 °C y preferentemente de 70 - 100 °C.

La presente invención usa un líquido para el tratamiento de conversión química para un material de acero que contiene cinc y ácido fosfórico o manganeso y ácido fosfórico y que contiene adicionalmente potasio.

En una realización preferente, la concentración molar de los iones que contienen potasio en el líquido para el tratamiento de conversión química es preferentemente de al menos un  $6 \times 10^{-4}\%$  y como máximo un  $7 \times 10^{-1}\%$ .

Cuando el líquido para el tratamiento de conversión química contiene manganeso y ácido fosfórico y contiene adicionalmente potasio, el índice de acidez total es preferentemente al menos 30 e inferior a 55, y la relación del índice de acidez total al índice de acidez libre es preferentemente 3 - 15.

**Breve descripción de los dibujos**

La Figura 1 es una vista esquemática de una configuración para un método de ensayo de goteo usado en un ejemplo de la presente invención.

**Mejor modo de realizar la invención**

La presente invención se describirá a continuación con más detalle. En la presente memoria descriptiva, a menos que se indique lo contrario, "%" significa "% en masa".

De acuerdo con la presente invención, después de desengrasar y aclarar con agua la superficie de un material de acero a tratar, el tratamiento de conversión química se realiza sobre el material de acero. El tratamiento de conversión química se realiza usando un líquido para el tratamiento de conversión química que contiene cinc y ácido fosfórico o manganeso y ácido fosfórico. Dicho líquido para el tratamiento de conversión química se refiere a un líquido para el tratamiento de conversión química de tipo cinc-ácido fosfórico o de tipo manganeso-ácido fosfórico. El método para el tratamiento de conversión química se conoce en sí mismo. Por lo tanto, se omitirá una descripción del método para el tratamiento de conversión química en sí mismo.

La presente invención se realiza sobre un acero que contiene Cr que contiene un 0,5 - 13% en masa (se indica a continuación simplemente como %) de Cr, sobre el que es difícil realizar el tratamiento de conversión química mediante métodos convencionales.

No existen limitaciones en la forma del material de acero. Por ejemplo, puede ser una tubería sin soldadura usada en forma de una tubería de acero en pozos de petróleo o un acoplamiento de la misma y particularmente una parte de una unión a rosca de la tubería o del acoplamiento. Como alternativa, puede estar en forma de otro tipo de tubería, una varilla, una placa o lámina, o similar. La presente invención es particularmente ventajosa desde el punto de vista económico cuando se aplica a una unión a rosca para una tubería sin soldadura como en un tubo de pozos petrolíferos hechos de un acero que contiene Cr.

La rugosidad de la superficie  $R_{\max}$  de la parte de la superficie del material de acero que se va a tratar se ajusta preferentemente para que sea de 0,1 - 60 micrómetros.

El término "película de conversión química" usado en el presente documento se refiere a una película que se forma cuando un producto de una reacción química entre una solución y la superficie del material de acero se adhiere a la superficie del acero en forma de una película. Entre los diversos tipos de película de conversión química están los de tipo fosfato, de tipo cromato, de tipo oxalato, etc., dependiendo del tipo de solución usada para formar la película. En la presente invención, la película es una película de conversión química de tipo fosfato de cinc o de tipo fosfato de manganeso. Cuando la presente invención se aplica a una unión para una tubería de acero sin soldaduras tal como en forma de un tubería de acero de un pozo de petróleo, los tipos de ácido fosfórico-manganeso o los tipos de ácido fosfórico-cinc de películas de conversión química son particularmente ventajosos porque presentan una adherencia excelente a una superficie de acero y también presentan propiedades excelentes de anticorrosión y de resistencia al desgaste. Más preferentemente la película de conversión química es una película de conversión química de tipo ácido fosfórico-manganeso.

Un "líquido para el tratamiento de conversión química" se refiere a un líquido de tratamiento usado para formar dicha película de conversión química.

En la presente invención, un líquido para el tratamiento de conversión química contiene un compuesto de potasio para promover la formación de una película de conversión química, aumentando la uniformidad de la película de conversión química, y previniendo la falta de cobertura (exposición del sustrato metálico debajo de la película). Sin embargo, si los iones de F y los iones de Al están presentes juntos en el líquido para el tratamiento de conversión química, debido a la acción de los iones de Fe y de los iones de Zn que están presentes al mismo tiempo, se puede formar y precipitar un sedimento de  $K_2Al(Fe,Zn)F_6$ , y la adición de un compuesto de potasio al líquido para el tratamiento de conversión química no puede producir los efectos deseados. En consecuencia, el tratamiento de conversión química se realiza preferentemente en ausencia de iones fluoruro.

Los ejemplos de compuestos de potasio que se pueden usar en la presente invención incluyen boratos (tal como tetraborato potásico), hidróxidos (tal como hidróxido potásico), fluoruros (tal como fluoruro potásico), nitratos (tal como nitrato potásico), cloruros (tal como cloruro potásico), sulfatos (tal como sulfato potásico), y similares. Se puede usar solo uno de estos compuestos de potasio, o se pueden usar dos o más en combinación. Preferentemente el compuesto de potasio es un borato, y más preferentemente es tetraborato potásico. El compuesto de potasio se usa añadiéndolo a un líquido para el tratamiento de conversión química que contiene cinc o manganeso.

Se cree que el mecanismo del efecto que tiene el potasio en la formación de una película de conversión química es como sigue a continuación en el caso de un líquido para el tratamiento de conversión química de tipo fosfato.

La adición de un compuesto de potasio a un líquido para el tratamiento de conversión química destruye la condición de equilibrio del cinc o del manganeso con ácido fosfórico en el líquido, se forma fosfato potásico soluble, y se disuelve en el líquido. Al mismo tiempo, el exceso de cinc o de manganeso forma un gel insoluble que flota que tiene proyecciones de tipo granular. Se cree que este material que flota se adsorbe rápidamente por la superficie del material de acero y actúa como núcleos para promover la formación de una película de un fosfato sobre la superficie del acero, y que forma una película profunda de fosfato que tiene una cantidad minimizada con falta de cubrición (exposición del sustrato metálico). Aunque la causa no está clara, con un líquido para el tratamiento de conversión química al que se añaden compuestos de sodio ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) en lugar de un compuesto de potasio, se puede obtener una película de conversión química con un espesor de 10 micrómetros, pero existe una gran cantidad de falta de cubrición, y no se puede decir que la película sea práctica. En consecuencia, se cree que el efecto excelente que se ha descrito anteriormente es específico con los compuestos de potasio.

Un compuesto de potasio se puede añadir a un líquido para el tratamiento de conversión química en forma de un polvo o en forma de una solución acuosa. Se puede añadir cuando el líquido se prepara inicialmente para el tratamiento de conversión química, o se puede añadir inmediatamente antes del tratamiento de conversión química o durante el tratamiento de conversión química.

En una realización preferente de la presente invención, el líquido para el tratamiento de conversión química es un líquido para el tratamiento de conversión química de tipo fosfato de manganeso que contiene un compuesto de potasio, en el que el líquido se ajusta para que tenga un índice de acidez total de al menos 30 e inferior a 55 y que tenga una relación de índice de acidez total a índice de acidez libre de 3 - 15.

El "índice de acidez total" de un líquido para el tratamiento de conversión química es el valor de la valoración (ml) cuando una muestra de 10 ml del líquido se somete a valoración de neutralización con una solución de hidróxido sódico que tiene una concentración de 0,1 ml/l usando fenolftaleína como indicador. El "índice de acidez libre" de un líquido para el tratamiento de conversión química es el valor de la valoración (ml) cuando la valoración de neutralización se realiza en una muestra de 10 ml del líquido usando bromofenol como indicador. La "relación de índice de acidez total al índice de acidez libre" es el índice de acidez total dividido entre el índice de acidez libre de tales se denomina relación de acidez.

Si el índice de acidez total de un líquido para el tratamiento de conversión química que contiene potasio es inferior a 30, la película de tipo fosfato de manganeso que se forma sobre el material de acero que se está tratando no es suficientemente uniforme, y se puede producir falta de cubrición (exposición del sustrato metálico). Además, incluso si se forma una película de conversión química uniforme, el tiempo de tratamiento necesario para la formación de la película es extremadamente largo, de modo que el tratamiento de conversión química se convierte en no económico. Si el índice de acidez total es 55 o superior, los cristales de fosfato de manganeso formados en la superficie del material de acero que se está tratando se convierten en extremadamente ásperos, de modo que se puede producir falta de cubrición, y la adherencia de la película de conversión química al material de acero que se está tratando se deteriora, llevando a un deterioro en la resistencia al desgaste del material de acero. Preferentemente, el índice de acidez total es 35 - 53.

La relación del índice de acidez total al índice de acidez libre es 3 - 15 y preferentemente 6 - 11 por las mismas razones que el índice de acidez total está limitado al intervalo que se ha descrito anteriormente.

La concentración de compuestos de potasio en el líquido para el tratamiento de conversión química en % en masa es preferentemente de un 0,01 - 10%. Si la concentración de compuestos de potasio es inferior a un 0,01%, el espesor de la película es insuficiente. Por otro lado, si la concentración de los compuestos de potasio supera un 10%, el efecto de los compuestos de potasio sobre la formación de la película se satura. A partir de este punto de vista para obtener un espesor de película uniforme, la concentración del compuesto de potasio es más preferentemente de un 0,1 - 10% y aún más preferentemente de un 0,1 - 1%. Esta concentración corresponde a una concentración molar de iones que contienen potasio de al menos un  $6 \times 10^{-4} \%$  y como máximo de un  $7 \times 10^{-1} \%$ . Un intervalo más preferente para la concentración molar de iones que contienen potasio es de al menos un  $6 \times 10^{-3} \%$  y como máximo de un  $7 \times 10^{-1} \%$ . Un intervalo aún más preferente es de al menos un  $6 \times 10^{-3} \%$  y como máximo de un  $7 \times 10^{-2} \%$ .

Cuando el líquido para el tratamiento de conversión química y la superficie del material de acero se hacen reaccionar, tanto si el líquido se aplica por inmersión, pulverización, u otro método, la temperatura del líquido para el tratamiento de conversión química se ajusta a 60 - 100 °C y preferentemente a 70 - 100 °C.

Por ejemplo, la temperatura de un líquido para el tratamiento de conversión química de tipo fosfato de manganeso es preferentemente 60 - 100 °C. La temperatura de un líquido para el tratamiento de conversión química de tipo ácido fosfórico-cinc es 70 - 100 °C y preferentemente 70 - 90 °C. Si la temperatura es inferior a 60 °C o 70 °C, respectivamente, la velocidad de una reacción de formación de películas puede disminuir extremadamente. La temperatura de un líquido para el tratamiento de conversión química de tipo fosfato de manganeso es deseablemente al menos 85 °C y preferentemente 95 - 98 °C. Esto se debe a que el líquido para el tratamiento de conversión química hierve, la evaporación de agua se hace violenta, y la concentración del líquido para el

tratamiento de conversión química acaba siendo demasiado elevada. Particularmente el caso de un líquido para el tratamiento de conversión química de tipo fosfato de cinc, si la temperatura supera 90 °C, la corrosión de la superficie de hierro del sustrato se hace más intensa durante la etapa inicial de la reacción, se forma una gran cantidad de gas hidrógeno, y el gas se puede acumular en el fondo de una tubería de acero tal como una unión para una tubería de acero de un pozo de petróleo, de modo que la formación de la película se puede obstruir, y existe un caso en el que no se puede formar una película uniforme y profunda. A dicha temperatura, el tiempo de inmersión del material de acero que se está tratando o la longitud del contacto entre el material de acero y el líquido para el tratamiento de conversión química en el caso de pulverización es de al menos 5 minutos.

No existen restricciones en particular con respecto a un método para la formación de una película de conversión química sobre una superficie de acero que usa un líquido de tratamiento que contiene potasio. Después de ser sometido a tratamiento previo tal como desengrasado y aclarado con agua, el material de acero se puede sumergir en el líquido para el tratamiento de conversión química, o el líquido de tratamiento se puede suministrar a la superficie del material de acero mediante pulverización u otro método.

En general, en el tratamiento de conversión química de tipo fosfato de manganeso, se pensó que después de que el material de acero a tratar se somete a tratamiento previo tal como desengrasado, aclarado con agua, decapado, y aclarado con agua, se puede someter adicionalmente a tratamiento de ajuste de la superficie con una solución acuosa de una mezcla de fosfato de manganeso y pirofosfato sódico, pero en la presente invención, antes de realizar el tratamiento de conversión química de tipo de fosfato manganeso, dicho tratamiento de ajuste de la superficie no es necesario.

Una película de conversión química que se forma usando el líquido para el tratamiento de conversión química de acuerdo con la presente invención puede cubrir uniformemente la superficie del acero. El contenido de potasio de dicha película de conversión química es 0,1 - 1000 mg/m<sup>2</sup>, y en este caso, al hacer el espesor de 5 - 50 micrómetros, preferentemente 5 - 35 micrómetros, el efecto del mismo se puede presentar adecuadamente. Además, los cristales son finos y densos, de modo que tienen una excelente capacidad para retener un lubricante tal como una grasa o un lubricante sólido entre cristales, se presentan buenas propiedades de lubricación, y cuando se prepara en una unión para una tubería de acero de un pozo de petróleo y particularmente en las roscas, presenta propiedades excelentes.

La uniformidad de la película de conversión química aumenta y la exposición del sustrato metálico se reduce si la cantidad de potasio en la película es al menos 0,1 mg/m<sup>2</sup>. No hay mejoras adicionales en las propiedades de la película cuando la cantidad de potasio en la película supera 1000 mg/m<sup>2</sup>, de modo que con respecto a la economía, la cantidad es preferentemente como máximo 1000 mg/m<sup>2</sup>.

Si el espesor de la película de conversión química es inferior a 5 micrómetros, la película puede no presentar propiedades adecuadas tales como resistencia a la corrosión. Por otro lado, si el espesor de la película supera 50 micrómetros, la cantidad de ácido fosfórico y de cinc o de manganeso consumido en el líquido para el tratamiento de conversión química se hace grande de forma intrínseca y el líquido se consume rápidamente. Con respecto a la economía, el espesor de la película es preferentemente como máximo 35 micrómetros.

El contenido de los compuestos de potasio en el líquido para el tratamiento de conversión química y el contenido de los compuestos de potasio en la película de conversión química no son siempre los mismos ya que el último varía dependiendo del tipo de material de acero y de otras condiciones para el tratamiento de conversión química. En particular, en el caso de un acero que contiene Cr, con una temperatura baja de 20 - 30 °C o un tiempo de conversión química inferior a 5 minutos, la película de conversión química resultante no contiene una cantidad adecuada de potasio y tiene una falta de cobertura mayor con una resistencia al desgaste menor.

A continuación, se describirán los efectos de la presente invención más específicamente en conexión con los ejemplos de trabajo.

### Ejemplos

[Ejemplo 1]

En este ejemplo, el tratamiento de conversión química con fosfato se realizó usando tres aceros que contienen Cr (C: 0,25%) con un contenido de Cr de un 1%, un 3%, o un 13%.

Cada uno de los aceros que contienen Cr se fundió en un horno de fusión al vacío y después se moldearon en un lingote rectangular de 25 kg, que se laminó en caliente hasta un espesor de 8 mm y después se mecanizó para formar piezas de ensayo que tenían un espesor de 5 mm, un ancho de 25 mm, una longitud de 30 mm, y una rugosidad superficial R<sub>máx</sub> de 5 micrómetros.

Como compuesto de potasio se usó tetraborato potásico, y como líquido para el tratamiento de conversión química se usó un líquido para el tratamiento de conversión química de fosfato de cinc disponible en el mercado.

## ES 2 405 841 T3

5 Se preparó un líquido para el tratamiento de conversión química por adición de tetraborato potásico al líquido de fosfato de cinc para dar una concentración de un 0 - 10% y se colocó a una temperatura de 75 °C en un recipiente de 500 ml. Las piezas de ensayo que se habían sometido a tratamiento previo tal como desengrasado y aclarado con agua se sumergieron en el líquido durante 5 minutos y después se retiraron y se aclararon con agua y se secaron.

10 El espesor de la película que se formó sobre la superficie de las piezas de ensayo se midió con un medidor electromagnético del espesor de la película. La uniformidad de la película se evaluó con un microscopio electrónico de barrido (SEM) y con un analizador de imágenes. El contenido de potasio de la película se determinó por inmersión de las piezas de ensayo tratadas químicamente en una solución acuosa de ácido crómico al 5% a 75 °C para disolver solamente la película seguido de análisis de absorción atómica de la solución resultante para determinar la cantidad de potasio.

Los resultados del ensayo se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

Tetraborato potásico		Acero Cr 1				Acero Cr 3				Acero Cr 13						
% en masa	% en moles	Nº Ensayo	Película		Uniformidad de la Película	O. E. <sup>2</sup>	Nº Ensayo	Película		Uniformidad de la Película	O. E. <sup>2</sup>	Nº Ensayo	Película		O. E. <sup>2</sup>	
			Espesor (µm)	Contenido de Potasio Eval <sup>1</sup> (mg/m <sup>2</sup> )				Espesor (µm)	Contenido de Potasio Eval <sup>1</sup> (mg/m <sup>2</sup> )				Espesor (µm)	Contenido de Potasio Eval <sup>1</sup> (mg/m <sup>2</sup> )		Espesor (µm)
0	0	1	6	0	Δ	X	13	2	X	0	X	25	0	X	0	X
0,001	6,54 x 10 <sup>-5</sup>	2	8	0,08	Δ	X	14	4	X	0,06	Δ	26	3	X	0,01	X
0,005	3,27 x 10 <sup>-4</sup>	3	12	0,08	Δ	X	15	10	0	0,08	Δ	27	8	0	0,08	X
0,01	6,54 x 10 <sup>-4</sup>	4	15	0	0	0	16	14	0	2	0	28	13	0	1	0
0,05	3,21 x 10 <sup>-3</sup>	5	18	0	0	0	17	16	0	6	0	29	15	0	5	0
0,1	6,54 x 10 <sup>-3</sup>	6	23	0	0	0	18	20	0	9	0	30	18	0	9	0
0,25	1,64 x 10 <sup>-2</sup>	7	26	0	0	0	19	22	0	25	0	31	21	0	23	0
0,5	3,27 x 10 <sup>-2</sup>	8	30	0	0	0	20	28	0	48	0	32	26	0	48	0
1	6,54 x 10 <sup>-2</sup>	9	34	0	0	0	21	30	0	93	0	33	26	0	86	0
2,5	1,64 x 10 <sup>-1</sup>	10	35	0	0	0	22	34	0	260	0	34	30	0	215	0
5	3,27 x 10 <sup>-1</sup>	11	35	0	0	0	23	35	0	586	0	35	33	0	572	0
10	6,54 x 10 <sup>-1</sup>	12	35	0	0	0	24	35	0	910	0	36	35	0	915	0

<sup>1</sup> Evaluación, <sup>2</sup> = Evaluación Global



En la tabla, el espesor de la película se evaluó como sigue a continuación: x (inaceptable) indica un espesor de la película de menos de 5 micrómetros y o (bueno) indica un espesor de película de al menos 5 micrómetros. La uniformidad de la película se evaluó mediante el resultado del ensayo de la relación del área (%) de la superficie sin cubrir (superficie metálica expuesta) observada en la película formada sobre las piezas del ensayo. o (bueno) indica una relación de área como máximo de un 5%, Δ (habitual) indica una relación de área mayor que un 5% y como máximo de un 20%, y x (inaceptable) indica una relación de área que supera un 20%. Para la evaluación global, o (aceptable) indica que los resultados del ensayo fueron o tanto para el espesor de la película como para la uniformidad de la película, y x (inaceptable) indica que los resultados del ensayo fueron Δ o x para uno o ambos del espesor de la película y la uniformidad de la película.

[Ejemplo 2]

Los materiales del ensayo usados en este ejemplo fueron aceros que tienen las siguientes composiciones de acero:

- (1) Acero al carbono - C: 0,25%,
- (2) Acero al Cr-Mo - C: 0,25%, Cr: 1,0%, Mo: 0,5%,
- (3) Acero al Cr - C: 0,25%, Cr: 3%, 5%, 13%, o 22%,

El Ejemplo 1 se repitió excepto en que se usó como un líquido para el tratamiento de conversión química un líquido para el tratamiento de conversión química de fosfato de manganeso disponible en el mercado.

Se añadió tetraborato potásico al líquido para el tratamiento de conversión química de fosfato de manganeso para dar una concentración de un 0 - 10%, y el líquido para el tratamiento de conversión química resultante se colocó a una temperatura de 85 °C en un recipiente de 500 ml. Las piezas del ensayo que se habían sometido a tratamiento previo tal como desengrasado y aclarado se sumergieron en el líquido para el tratamiento de conversión química durante diez minutos y después se retiraron y se aclararon con agua y se secaron.

La película de conversión química resultante se evaluó de la misma manera que en el Ejemplo 1.

El acero de Cr 22 y el acero al carbono son ejemplos comparativos, mientras que los otros aceros (acero Cr 1 - Mo 0,5, acero Cr 3, acero Cr 5 y acero Cr 13) eran ejemplos de aceros para su uso en un material de acero de acuerdo con la presente invención.

Los resultados del ensayo se muestran en la Tabla 2 y en la Tabla 3.

Tabla 2

Tetraborato potásico	Acero al carbono				Acero Cr 1 – Mo 0,5				Acero Cr 3						
	Nº Ensayo	Esesor (µm)	Contenido de Potasio (mg/m <sup>2</sup> )	Uniformidad de la Película	0. E. <sup>2</sup>	Nº Ensayo	Esesor (µm)	Contenido de Potasio (mg/m <sup>2</sup> )	Uniformidad de la Película	0. E. <sup>2</sup>	Nº Ensayo	Esesor (µm)	Contenido de Potasio (mg/m <sup>2</sup> )	Uniformidad de la Película	0. E. <sup>2</sup>
0	1	10	0	0	0	13	4	x	0	x	25	2	x	0	x
0,001	2	15	0,08	0	0	14	10	0	0,08	x	26	4	x	0,03	x
0,005	3	18	0,3	0	0	15	12	0	0,09	x	27	6	0	0,05	x
0,01	4	22	4	0	0	16	15	0	2	0	28	13	0	3	0
0,05	5	22	8	0	0	17	18	0	7	0	29	15	0	8	0
0,1	6	26	10	0	0	18	24	0	11	0	30	19	0	9	0
0,25	7	30	30	0	0	19	30	0	29	0	31	23	0	31	0
0,5	8	33	63	0	0	20	32	0	58	0	32	26	0	59	0
1	9	38	108	0	0	21	35	0	103	0	33	32	0	112	0
2,5	10	43	256	0	0	22	35	0	273	0	34	35	0	263	0
5	11	48	537	0	0	23	35	0	585	0	35	35	0	610	0
10	12	53	1128	0	0	24	35	0	986	0	36	35	0	907	0

<sup>1</sup> Evaluación, <sup>2</sup> = Evaluación Global

Tabla 3

Tetraborato potásico		Acero Cr 5				Acero Cr 13				Acero Cr 22						
% en masa	% en moles	Nº Ensayo	Película		Uniformidad de la Película	O. E. <sup>2</sup>	Nº Ensayo	Película		Uniformidad de la Película	O. E. <sup>2</sup>	Nº Ensayo	Película		Uniformidad de la Película	O. E. <sup>2</sup>
			Espesor (µm)	Contenido de Potasio Eval <sup>1</sup> (mg/m <sup>2</sup> )				Espesor (µm)	Contenido de Potasio Eval <sup>1</sup> (mg/m <sup>2</sup> )				Espesor (µm)	Contenido de Potasio Eval <sup>1</sup> (mg/m <sup>2</sup> )		
0	0	37	2	x	0	x	49	0	x	0	x	61	0	x	0	x
0,001	$6,54 \times 10^{-5}$	38	6	o	0,02	x	50	3	x	0,01	x	62	0	x	0	x
0,005	$3,27 \times 10^{-4}$	39	11	o	0,07	Δ	51	8	o	0,08	x	63	0	x	0	x
0,01	$6,54 \times 10^{-4}$	40	13	o	3	o	52	10	o	1	o	64	0	x	0	x
0,05	$3,27 \times 10^{-3}$	41	14	o	7	o	53	12	o	6	o	65	0	x	0	x
0,1	$6,54 \times 10^{-3}$	42	19	o	9	o	54	15	o	8	o	66	0	x	0	x
0,25	$1,64 \times 10^{-2}$	43	21	o	26	o	55	18	o	20	o	67	1	x	0	x
0,5	$3,27 \times 10^{-2}$	44	25	o	47	o	56	18	o	43	o	68	1	x	0	x
1	$6,54 \times 10^{-2}$	45	28	o	90	o	57	20	o	90	o	69	1	x	0	x
2,5	$1,64 \times 10^{-1}$	46	34	o	230	o	58	23	o	223	o	70	2	x	0	x
5	$3,27 \times 10^{-1}$	47	34	o	568	o	59	26	o	530	o	71	2	x	0,01	x
10	$6,54 \times 10^{-1}$	48	35	o	907	o	60	26	o	897	o	72	2	x	0,01	x

<sup>1</sup> Evaluación, <sup>2</sup> = Evaluación Global

En las tablas, el espesor de la película se evaluó como sigue a continuación: x (inaceptable) indica un espesor de la película de menos de 5 micrómetros y o (bueno) indica un espesor de al menos 5 micrómetros. La uniformidad de la película se evaluó mediante el resultado del ensayo de la relación del área (%) de la superficie sin cubrir (superficie metálica expuesta) observada en la película formada sobre las piezas del ensayo. o (bueno) indica una relación de área como máximo de un 5%, Δ (habitual) indica una relación de área mayor que un 5% y como máximo de un 20%, y x (inaceptable) indica una relación de área que supera un 20%. Para la evaluación global, o (aceptable) indica que los resultados del ensayo fueron o tanto para el espesor de la película como para la uniformidad de la película, y x (inaceptable) indica que los resultados del ensayo fueron Δ o x para uno o ambos de los espesores de la película y la uniformidad de la película.

[Ejemplo 3]

En este ejemplo, para el tratamiento se usó una tubería de acero de pozos de petróleo que es una tubería de acero sin soldaduras fabricada a partir de un acero que contiene Cr (C: 0,25%) con un contenido de Cr de un 1%, un 3%, o un 13%.

Una pieza del ensayo que mide 5 mm de espesor, 25 mm de ancho, y 30 mm de largo se cortó a partir de cada una de las tuberías de acero que contiene Cr que se han descrito anteriormente, que se había ajustado de modo que su superficie más externa tenía una rugosidad de superficie  $R_{m\acute{a}x}$  de 5 micrómetros.

En este ejemplo, se preparó un líquido para el tratamiento de conversión química mediante la adición de tetraborato potásico a un líquido para el tratamiento de conversión química de fosfato de cinc disponible en el mercado para dar una concentración de un 0 - 10%.

La Figura 1 es una ilustración esquemática que muestra la configuración usada en un método de ensayo de tipo goteo en este ejemplo.

Como se muestra en la figura, un líquido para el tratamiento de conversión química 1 se mantiene a una temperatura de 80 °C en un recipiente que tiene una capacidad de 500 ml. El líquido para el tratamiento de conversión química 1 se hizo gotear durante 5 minutos a partir un aparato de goteo 3 sobre el lado de la superficie exterior de una pieza de ensayo 2 que se había sometido a tratamiento previo tal como desengrasado y aclarado con agua. La pieza de ensayo 2 después se aclaró con agua y se secó. El líquido para el tratamiento de conversión química 1 se calentó con agua caliente para la calefacción de 5, y se hizo recircular y se volvió a usar mediante una bomba 4.

La película de conversión química resultante se evaluó de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los resultados del ensayo se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4

Tetraborato potásico		Acero Cr 1				Acero Cr 3				Acero Cr 13								
% en masa	% en moles	Nº Ensayo	Película		Nº Ensayo	Película		Nº Ensayo	Película		Nº Ensayo	Película		O. E. <sup>2</sup>				
			Espesor (µm)	Contenido de Potasio Eval <sup>1</sup> (mg/m <sup>2</sup> )		Uniformidad de la Película	O. E. <sup>2</sup>		Espesor (µm)	Contenido de Potasio Eval <sup>1</sup> (mg/m <sup>2</sup> )		Uniformidad de la Película	O. E. <sup>2</sup>		Espesor (µm)	Contenido de Potasio Eval <sup>1</sup> (mg/m <sup>2</sup> )	Uniformidad de la Película	O. E. <sup>2</sup>
0	0	1	3	x	0	x	0	13	0	x	0	x	0	25	0	x	0	x
0,001	6,54 x 10 <sup>-5</sup>	2	6	o	0,07	Δ	x	14	2	x	0,01	x	x	26	0	x	0	x
0,005	3,27 x 10 <sup>-4</sup>	3	11	o	0,08	Δ	x	15	6	o	0,07	Δ	x	27	4	x	0,06	x
0,01	6,54 x 10 <sup>-4</sup>	4	15	o	2	o	o	16	13	o	2	o	o	28	8	o	1	o
0,05	3,27 x 10 <sup>-3</sup>	5	17	o	5	o	o	17	15	o	5	o	o	29	12	o	5	o
0,1	6,54 x 10 <sup>-3</sup>	6	22	o	10	o	o	18	18	o	9	o	o	30	13	o	8	o
0,25	1,64 x 10 <sup>-2</sup>	7	24	o	26	o	o	19	21	o	23	o	o	31	17	o	20	o
0,5	3,27 x 10 <sup>-2</sup>	8	28	o	48	o	o	20	25	o	46	o	o	32	23	o	44	o
1	6,54 x 10 <sup>-2</sup>	9	31	o	90	o	o	21	27	o	90	o	o	33	23	o	86	o
2,5	1,64 x 10 <sup>-1</sup>	10	33	o	230	o	o	22	29	o	225	o	o	34	26	o	172	o
5	3,27 x 10 <sup>-1</sup>	11	33	o	580	o	o	23	30	o	578	o	o	35	33	o	498	o
10	6,54 x 10 <sup>-1</sup>	12	35	o	990	o	o	24	35	o	897	o	o	36	35	o	836	o

<sup>1</sup> Evaluación. <sup>2</sup> = Evaluación Global

En las tablas, el espesor de la película se evaluó como sigue a continuación: x (inaceptable) indica un espesor de la película de menos de 5 micrómetros y o (bueno) indica un espesor de al menos de 5 micrómetros. La uniformidad de la película se evaluó mediante el resultado del ensayo de la relación del área (%) de la superficie sin cubrir (superficie metálica expuesta) observada en la película formada sobre las piezas del ensayo de tubería de acero. o (bueno) indica una relación de área como máximo de un 5%, Δ (habitual) indica una relación de área mayor que un 5% y como máximo de un 20%, y x (inaceptable) indica una relación de área que supera un 20%. Para la evaluación global, o (aceptable) indica que los resultados del ensayo fueron o tanto para el espesor de la película como para la uniformidad de la película, y x (inaceptable) indica que los resultados del ensayo fueron Δ o x para uno o ambos de los espesores de la película y la uniformidad de la película.

[Ejemplo 4]

En este ejemplo, se preparó un tubería de acero de un pozo de petróleo fabricada a partir de un acero que contiene Cr (C: 0,25%) que tiene un contenido de Cr de un 1%, un 3%, o un 13%.

Se cortaron piezas de ensayo a partir de la tubería de acero que se ha descrito anteriormente que se había ajustado de modo que su superficie externa tuviera una rugosidad superficial  $R_{máx}$  de 5 micrómetros. Cada pieza del ensayo era de 5 mm de espesor, 25 mm de ancho, y 30 mm de largo.

Un líquido para el tratamiento de conversión química se preparó por adición de tetraborato potásico a un líquido para el tratamiento de conversión química de fosfato de manganeso disponible en el mercado para dar una concentración de un 0,1 - 1,0% y después ajustando el índice de acidez total hasta al menos 30 e inferior a 55 y la relación de índice de acidez total a índice de acidez libre a 8,2 - 9,0. El líquido para el tratamiento de conversión química se colocó a una temperatura de 95 °C en un recipiente de 1000 ml. Las piezas del ensayo sobre las que se había realizado un tratamiento previo tal como desengrasado y aclarado con agua se sumergieron durante veinte minutos en el líquido para el tratamiento de conversión química y después se lavaron con agua y se secaron.

La película de conversión química formada sobre la superficie del acero de las piezas de ensayo se evaluó de la misma manera que en el Ejemplo 1.

En la tabla, la uniformidad de la película se evaluó mediante la relación del área de la superficie sin cubrir (superficie metálica expuesta) como sigue a continuación: ⊕ (excelente) indica una relación de área como máximo de un 1%, o (bueno) indica una relación de área mayor que un 1% y como máximo un 5%. Para la evaluación global, o (aceptable) indica que los resultados del ensayo fueron ⊕ o o para la uniformidad de la película. Los resultados del ensayo se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5  
Acero Cr 1

Tetraborato potásico		Índice de Acidez Total	Índice de Acidez Libre	Relación Ácida	Película			Uniformidad de la película	Evaluación global
% en Masa	% en Moles				Espesor (μm)	Evaluación	Contenido de potasio (mg/m <sup>2</sup> )		
0,1	$6,54 \times 10^{-3}$	30,1	3,6	8,4	22	o	11	o	o
		35,5	4,2	8,5	22	o	11	o	o
		42,3	5,0	8,5	23	o	12	⊕	o
		47,2	5,4	8,7	23	o	12	⊕	o
		48,9	5,8	8,4	23	o	13	⊕	o
		53,0	6,0	8,8	23	o	13	⊕	o
1	$6,54 \times 10^{-2}$	30,2	3,7	8,2	35	o	120	o	o
		35,8	4,3	8,3	35	o	135	⊕	o
		41,1	4,8	8,6	34	o	140	⊕	o
		47,8	5,5	8,7	35	o	162	⊕	o
		51,6	6,0	8,6	35	o	180	⊕	o
		53,0	5,9	9,0	38	o	200	⊕	o

ES 2 405 841 T3

(continuación)

Acero Cr 3									
0,1	6,54 x 10 <sup>-3</sup>	30,1	3,6	8,4	15	○	10	○	○
		35,5	4,2	8,5	15	○	11	○	○
		42,3	5,0	8,5	18	○	10	⊗	○
		47,2	5,4	8,7	19	○	11	⊗	○
		48,9	5,8	8,4	20	○	12	⊗	○
		53,0	6,0	8,8	20	○	12	⊗	○
1	6,54 x 10 <sup>-2</sup>	30,2	3,7	8,2	32	○	102	○	○
		35,8	4,3	8,3	32	○	108	⊗	○
		41,1	4,8	8,6	33	○	126	⊗	○
		47,8	5,5	8,7	33	○	140	⊗	○
		51,6	6,0	8,6	32	○	148	⊗	○
		53,0	5,9	9,0	33	○	162	⊗	○
Acero Cr 13									
0,1	6,54 x 10 <sup>-3</sup>	30,1	3,6	8,4	15	○	6	○	○
		35,5	4,2	8,5	16	○	8	○	○
		42,3	5,0	8,5	16	○	9	○	○
		47,2	5,4	8,7	16	○	9	○	○
		48,9	5,8	8,4	16	○	10	⊗	○
		53,0	6,0	8,8	17	○	10	⊗	○
1	6,54 x 10 <sup>-2</sup>	30,2	3,7	8,2	20	○	90	○	○
		35,8	4,3	8,3	20	○	91	○	○
		41,1	4,8	8,6	20	○	90	○	○
		47,8	5,5	8,7	21	○	93	⊗	○
		51,6	6,0	8,6	20	○	93	⊗	○
		53,0	5,9	9,0	21	○	96	⊗	○

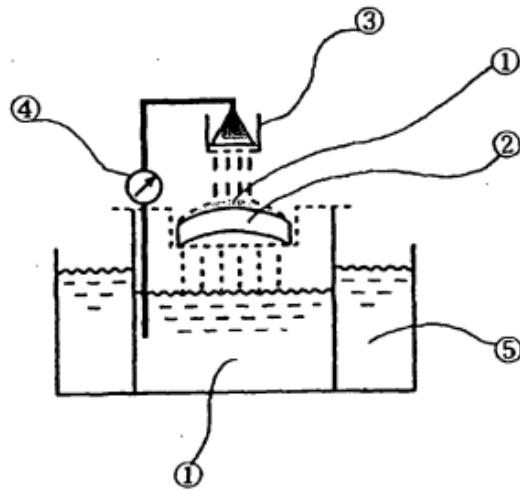
**Aplicabilidad Industrial**

- 5 De acuerdo con la presente invención, usando un líquido para el tratamiento de conversión química que contiene cinc y ácido fosfórico o manganeso y ácido fosfórico al que se añade un 0,01 - 10% de un compuesto de potasio, es posible formar fácilmente y de forma estable una película de conversión química profunda de fosfato que es uniforme y que tiene una adherencia excelente a la superficie de un acero que contiene un 0,5 - 13% de Cr. Además, usando la presente invención, es posible formar fácilmente y de forma estable una película de conversión química gruesa que tiene una adherencia superior a la de la técnica anterior también sobre un acero al carbono.
- 10

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Un material de acero tratado en la superficie que comprende un material de acero que tiene una composición de acero que contiene un 0,5 - 13% en masa de Cr y una película de conversión química formada sobre al menos una parte de la superficie del material de acero, donde la película de conversión química es una película de conversión química de tipo fosfato de cinc o de tipo fosfato de manganeso, y donde la película de conversión química contiene potasio en una cantidad de 0,1 - 1000 mg/m<sup>2</sup> y tiene un grosor de 5 - 50 micrómetros.
- 10 2. Un material de acero tratado en la superficie tal como se reivindica en la reivindicación 1 donde el material de acero es una tubería de acero sin soldaduras, y la película de conversión química se prepara sobre una parte la unión a rosca de la tubería.
- 15 3. Un material de acero tratado en la superficie tal como se reivindica en la reivindicación 2 donde la tubería de acero comprende una tubería de pozo de petróleo que tiene una parte a rosca.
- 20 4. Un material de acero tratado en la superficie tal como se reivindica en la reivindicación 2 donde la tubería de acero comprende un acoplamiento a rosca para una tubería de un pozo de petróleo.
- 25 5. Un método de fabricación de un material de acero tratado en la superficie que comprende una película de conversión química de tipo fosfato de cinc fosfato o de tipo fosfato de manganeso, método que comprende la realización de un tratamiento de conversión química sobre un material de acero que tiene una composición de acero que contiene un 0,5 - 13% en masa de Cr, usando un líquido para el tratamiento de conversión química que contiene cinc y ácido fosfórico o manganeso y ácido fosfórico y que adicionalmente contiene potasio.
- 30 6. Un método de fabricación de un material de acero tratado en la superficie tal como se reivindica en la reivindicación 5 donde el líquido para el tratamiento de conversión química tiene una concentración molar de iones que contienen potasio de al menos un  $6 \times 10^{-4}\%$  y como máximo  $7 \times 10^{-1}\%$ .
- 35 7. Un método de fabricación de un material de acero tratado en la superficie tal como se reivindica en la reivindicación 5 donde el tratamiento de conversión química se realiza por inmersión de la superficie del material de acero en el líquido para el tratamiento de conversión química a una temperatura de 60 - 100 °C durante al menos cinco minutos.
8. Un método de fabricación de un material de acero tratado en la superficie tal como se reivindica en la reivindicación 5 donde el tratamiento de conversión química se realiza suministrando el tratamiento de conversión química a la superficie del material de acero a una temperatura de 60 - 100 °C durante al menos cinco minutos.
9. Un método de fabricación de un material de acero tratado en la superficie tal como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8 donde el tratamiento de conversión química se realiza en ausencia de iones fluoruro.





**Figura 1**