

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 501 595**

51 Int. Cl.:

**C22C 21/10** (2006.01)

**B41N 1/08** (2006.01)

**B41N 3/03** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.03.2010 E 10709557 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.09.2014 EP 2427584**

54 Título: **Plancha litográfica de aluminio**

30 Prioridad:

**08.05.2009 EP 09159762**

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

**02.10.2014**

73 Titular/es:

**NOVELIS, INC. (100.0%)  
3560 Lenox Road, Suite 2000  
Atlanta, GA 30326, US**

72 Inventor/es:

**COLEMAN, ANDREW;  
WRIGHT, DAVID S.;  
KAMP, NICOLAS y  
BROWN, JEREMY MARK**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

**ES 2 501 595 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

Plancha litográfica de aluminio.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un producto de plancha litográfica de aleación de aluminio. En particular, se refiere a una composición de aleación diseñada para favorecer una corrugación electrolítica mejorada. La invención también se refiere a un método para preparar un sustrato de plancha litográfica de aluminio.

10 En la producción de planchas litográficas de aluminio, normalmente se limpia la superficie de la plancha de aluminio laminada, posteriormente se somete a corrugación (alternativamente denominada "granulación"), anodizado para proporcionar una capa de óxido dura y duradera y posteriormente se reviste con una capa oleófila antes de su uso en la operación de impresión.

15 La corrugación superficial se puede conseguir por medio de técnicas químicas, mecánicas o electroquímicas, o una combinación de cada una de ellas, muchas de las cuales están bien establecidas o documentadas en la industria. El proceso de corrugación resulta necesario para controlar la adhesión del revestimiento oleófilo a la placa de soporte y para controlar las propiedades de retención de agua de la superficie no revestida.

20 La corrugación electroquímica, también conocida como corrugación electrolítica y posteriormente como electrogranulación se ha usado durante muchos años. Es el método comercial predominante para corrugar la superficie de una plancha litográfica de aluminio. En este proceso, inicialmente se limpia la plancha de aluminio, normalmente en sosa cáustica, y posteriormente se hace pasar de forma continua a través de un baño de electrolito conductor.

25 La electrogranulación es un proceso de corriente alterna (c.a.). En la industria se usan diversas configuraciones de célula pero, en esencia, todas comprenden hacer pasar la plancha paralela de forma secuencial hasta los contra electrodos que están conectados al suministro de energía c.a. La corriente fluye desde uno o más electrodos que están conectados a un lado del suministro de energía a través del electrolito hasta la plancha, pasa a lo largo de la plancha y de nuevo por medio del electrolito hasta un segundo electrodo o conjunto de electrodos. Esto se denomina el método de contacto de líquidos ya que no se produce contacto directo entre la plancha y el suministro de energía.

30 La electrogranulación comercial se lleva a cabo bien en ácido nítrico o bien en ácido clorhídrico. Normalmente, estos ácidos están a una concentración de entre un 1 % y un 3 %. Por debajo de este intervalo la conductividad es demasiado baja para pasar suficiente corriente en un tiempo razonable y, por encima de este intervalo es generalmente no uniforme tanto a escala microscópica como a través de la anchura de la plancha, debido a la distribución de corriente no uniforme. Con frecuencia, se llevan a cabo adiciones tales como ácido acético, ácido bórico, sulfatos, etc. sobre estos electrolitos para modificar el comportamiento de granulación.

40 El proceso de electrogranulación produce una superficie que se caracteriza por numerosas picaduras. El tamaño y distribución de las picaduras varía y depende de una amplia gama de factores, incluyendo pero sin limitarse a, la composición de la aleación, estructura metalográfica, electrolito, concentración de electrolito, temperatura, voltaje aplicado y forma de la onda de voltaje aplicado.

45 Del modo más reciente, los clientes de planchas litográficas desean topografías de plancha planas, produciendo la etapa de corrugación tamaños de picadura más finos con una mayor uniformidad del tamaño de la picadura.

50 La forma de onda de c.a., o de la curva del gráfico voltaje/tiempo durante la electrogranulación, generalmente es de forma sinusoidal, aunque resulta común que la forma se encuentre desviada en la dirección anódica. El potencial de plancha es positivo en la parte anódica del ciclo y negativo en la parte catódica. Las Figuras 1 y 2 ilustran la naturaleza de una forma de onda c.a. en ácidos nítrico y clorhídrico, respectivamente.

55 Con el fin de iniciar un nueva picadura y permitir su crecimiento se tiene que superar un determinado voltaje. Este límite de voltaje se conoce como potencial de formación de picaduras, o  $E_{picadura}$ . Existe un segundo límite de voltaje a considerar, conocido como potencial de re-pasivación,  $E_{rep}$ . Este límite de potencial está por debajo de  $E_{picadura}$  y significa el punto en el que tiene lugar la re-pasivación. La re-pasivación está provocada por la formación de una película de óxido sobre las picaduras activas, de manera que se re-establece una condición normal de aluminio, es decir, la superficie se cubre con una película de óxido.

60 Una vez que el voltaje pasa a través del mínimo catódico, entonces comienza a hacerse menos negativa. Una vez que aumenta el voltaje por encima del potencial de formación de picaduras, aparecen las picaduras y se garantiza un crecimiento sostenido. Estos puntos de picaduras pueden ser bien nuevos o bien unos que hayan estado activos durante el ciclo previo. La formación de picaduras continua durante todo el período que el voltaje se encuentra por encima del potencial de formación de picaduras pero se detiene tan pronto como el voltaje disminuye de nuevo por debajo del potencial de re-pasivación.

65

En los electrolitos de ácido clorhídrico puro, los potenciales de formación de picaduras y re-pasivación son valores negativos; se encuentran dentro del régimen catódico. En otros electrolitos, tales como ácido nítrico puro o ácido clorhídrico más ácido acético estos potenciales son positivos ya que se encuentran dentro de la región anódica de la forma de onda. En estos casos en los que el voltaje es anódico, pero por debajo del potencial de formación de picaduras, tiene lugar el anodizado.

Otro mecanismo que tiene lugar en el ciclo catódico es que la superficie se vuelve sensible en puntos locales. Estos puntos sensibilizados son efectivamente defectos en la película de óxido protectora que se convierten en ubicaciones potenciales de puntos de picadura una vez que el voltaje vuelve de nuevo por encima del potencial de formación de picaduras. En ácido nítrico, se ha comprobado que estos puntos aparecen cuando las uniones de los sub-granos alcanzan la película de óxido en la interfaz metal/óxido. Para el ácido clorhídrico, estos puntos aparecen cuando el ión cloruro penetra en la película de óxido de recubrimiento.

Para una forma de onda concreta, la duración del inicio de la formación de picaduras y el crecimiento y la duración de la re-pasivación dependen de los valores de los potenciales de formación de picaduras y re-pasivación, respectivamente. Como el voltaje, o el potencial de plancha, los cambios y aumentos por encima del potencial de formación de picaduras pueden dar lugar a la formación de nuevas picaduras o a un crecimiento adicional de las formadas en el primer ciclo. El equilibrio entre el crecimiento de las picaduras y el inicio de la picadura depende de las condiciones de proceso que prevalecen. Aunque este es un proceso relativamente aleatorio sobre una escala de picadura a picadura, una duración mayor de la parte de re-pasivación tiende a favorecer la sensibilización de nuevos puntos de picadura potenciales en el ciclo catódico y proporcionar más tiempo para la re-pasivación de las picaduras ya existentes. Generalmente, se obtienen superficies picadas más uniformes y finas cuando se produce la electro-granulación en electrolitos en los cuales aumentan los potenciales de formación de picaduras y re-pasivación, (es decir, son más positivos), por ejemplo en ácido nítrico o por medio de la adición de aditivos tales como sulfato o ácido acético a un electrolito de ácido clorhídrico.

Por tanto, el proceso por medio de cual transcurre la electro-granulación es una competición entre iniciación, re-pasivación y crecimiento. Para proporcionar la funcionalidad deseada, la topografía de plancha corrugada final debe tener la distribución correcta de tamaño de las picaduras, debe estar dispuesta de manera uniforme sobre la superficie de la plancha. Del modo más reciente, los clientes de planchas litográficas desean topografías de plancha planas, de forma que la etapa de corrugación genere tamaños de picaduras más finos con una mayor uniformidad del tamaño de picadura. Demasiada formación de picaduras o picaduras demasiado grandes y demasiado profundas proporcionan una superficie que es demasiado rugosa y provoca problemas de desarrollo de plancha y resolución de impresión. Una formación de picaduras demasiado pequeña tiene como resultado una pobre adhesión polimérica y una menor longitud de recorrido de impresión. De acuerdo con este análisis, una aleación con bajo potencial de formación de picaduras y bajo potencial de re-pasivación favorece una estructura picada más basta.

También sigue siendo de interés para los que llevan a cabo la electro-granulación la posibilidad de aumentar la velocidad de la operación, reducir los costes energéticos y reducir el impacto ambiental de sus operaciones. Un operación más rápida se puede traducir en longitudes de baño más cortas. Alternativamente, tiempos de tratamiento más rápidos se traducen en entradas de carga más pequeñas para la misma longitud de baño o una reducción en el voltaje necesario para proporcionar la carga requerida. En cualquier caso, se pueden obtener ahorros de energía. Se puede conseguir una reducción de la cantidad de electrolito necesario si se usan menos culombios ya que la cantidad de electrolito usado está relacionada con la cantidad de aluminio disuelto que requiere retirada. Una densidad de carga más baja se traduce en menos aluminio disuelto en disolución y menos reciclaje del electrolito. Una cantidad menor de electrolito, a su vez, proporciona beneficios ambientales.

El documento EP-A-1425430 describe una aleación de aluminio para su uso como producto de plancha litográfica, en que la composición de aluminio contiene una adición pequeña de cinc (Zn) hasta un 0,15 %, preferentemente de un 0,013-0,05 %. Se pretende que esta adición de Zn mitigue los efectos dañinos de aumentar el contenido de impurezas, en particular V. Se llevaron a cabo ejemplos de electro-granulación en ácido nítrico.

El documento EP-A-0589996 describe el uso de un número de elementos para favorecer la respuesta de electro-granulación de las aleaciones de plancha litográfica. Los elementos descritos son Hg, Ga, In, Sn, Bi, Tl, Cd, Pb, Zn y Sb. El contenido de elemento añadido es de un 0,01-0,5 %. El contenido preferido de estos elementos añadidos es de un 0,01 a un 0,1 % y se proporcionan ejemplos específicos en los cuales el contenido de Zn es de un 0,026 y un 0,058 y un 0,100 %. Aunque este documento sugiere que el uso de estos elementos proporciona una respuesta mejorada de granulación en ácido clorhídrico así como en ácido nítrico, todos los ejemplos se llevaron a cabo con ácido nítrico o ácido nítrico más ácido bórico.

El documento US-A-4802935 describe un producto de plancha litográfica en el que la ruta de producción comienza con el suministro de una plancha colada continua. La composición de la aleación tiene Fe 1,1-1,8 %, Si 0,1-0,4 % y Mn 0,25-0,6 %. Se menciona Zn como extra opcional hasta un 2 % pero no se proporcionan ejemplos de dicha aleación.

El documento JP-A-62-149856 describe la posibilidad de usar aleaciones aptas para endurecimiento por envejecimiento basadas en uno de los sistemas de aleación Al-Cu, Al-Mg-Si y Al-Zn-Mg para su uso como plancha litográfica. La aleación de Al-Zn-Mg es una aleación que contiene un 1-8 % de Zn y un 0,2-4 % de Mg. El único ejemplo de este sistema de aleación es una aleación con un 3,2 % de Zn y un 1,5 % de Mg. Esta aleación también contiene un 0,21 % de Cr. El foco de este documento es la mejora de la resistencia frente al reblandecimiento que tiene lugar durante el tratamiento de secado en estufa y no existe indicativo alguno sobre el efecto de dichos elementos sobre la respuesta de electro-granulación.

El documento US-A-20050013724 describe una aleación para su uso como plancha litográfica en la que la composición está seleccionada dentro de los siguientes intervalos: Fe 0,2-0,6 %, Si 0,03-0,15 %, Mg 0,1-0,3 % y Zn 0,05-0,5 %. Se sometió a electro-granulación una aleación con Zn a 0-70 % en ácido clorhídrico de 2 % a una temperatura de 25 °C, con una densidad de corriente de 60 A/dm<sup>2</sup> durante 20 segundos. El nivel de densidad de corriente fue el mismo para todas las muestras sometidas a ensayo. La densidad de corriente no es la misma que la densidad de carga pero la densidad de carga se puede calcular fácilmente debido a que es simplemente múltiplo de la densidad de corriente y duración del tratamiento, lo que proporciona una densidad de carga total de 1200 C/dm<sup>2</sup>. Los autores describen que la aleación con un 0,70 % de Zn tiene una estructura de picaduras basta con algunas zonas que permanecen sin ataque químico. No existe sugerencia alguna de que una aleación con un contenido de Zn de un 0,70 % pueda someterse a electro-granulación de forma satisfactoria o de las condiciones a usar para lograr una superficie completamente granulada. Este documento muestra que se debería observar un límite superior de un 0,5 % de Zn para evitar picaduras bastas y una corrugación no uniforme.

Un artículo de Sato y Newman, "Mechanism of Activation of Aluminium by Low-melting Point Elements: Part 2 - Effect of Zinc on Activation of Aluminium in Pitting Corrosion" en Corrosion, Vol. 55, N°. 1, 1999, describe el efecto de las adiciones de Zn sobre el potencial de formación de picaduras y el potencial de re-pasivación. El material usado en estos experimentos fue una aleación binaria en la que el aluminio era un 99.999 % sobre el cual se llevaron a cabo diversas adiciones de Zn. El material de plancha usado en los ensayos estaba también completamente atemperado, una condición muy suave que resulta inapropiada para su uso en la plancha litográfica. Las figuras incluidas en el artículo ilustran que el comportamiento de la aleación es el mismo para todas las adiciones de Zn y que un aumento del contenido de Zn rebaja por un lado el potencial de formación de picaduras y por otro, el potencial de re-pasivación. Como se ha comentado anteriormente, esto también conduciría a la conclusión de que existe más tiempo disponible para el comienzo de la formación de picaduras y el crecimiento y menos tiempo para la re-pasivación durante el ciclo de c.a., lo que a su vez conduce a una superficie que tiene menos picaduras pero más grandes y, de este modo, una superficie más basta y corrugada tras el tratamiento. De hecho, el artículo afirma que la activación conduce a una corrugación superficial más intensa.

La etapa de limpieza con sosa cáustica es un proceso de ataque químico y se ha descubierto que las adiciones de Zn provocan un efecto de "floreado", una respuesta de ataque químico variable a través de la estructura de grano del sustrato de plancha. Debido a que el objetivo en la producción de planchas litográficas es generar una superficie uniforme, dichas variaciones resultan indeseables y este es otro elemento disuasorio para la adición de cantidades elevadas de Zn en una aleación para plancha litográfica.

Es un objetivo de la presente invención proporcionar una aleación de aluminio para su uso en una plancha litográfica que tenga una respuesta mejorada de electro-granulación, permitiendo de este modo tiempos de tratamiento más cortos.

Es un objetivo de la presente invención proporcionar una aleación de aluminio para su uso en una plancha litográfica que, tras la corrugación, proporcione una distribución de tamaño de picaduras más uniforme y fina.

Al contrario que la técnica anterior mencionada anteriormente, los inventores han descubierto que una adición de contenidos de Zn más elevados a diversas aleaciones de base de aluminio conduce a una mejora de la respuesta de electro-granulación, especialmente en electrolitos que contienen HCl, que se traduce en eficacias significativas de operación para las compañías implicadas en la electro-granulación de planchas de aluminio.

De acuerdo con un primer aspecto de la invención, se proporciona una plancha litográfica como se define en la reivindicación 1.

De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un método para preparar una plancha litográfica como se define en la reivindicación 10.

Se divulga de manera adicional en la presente memoria que se usa una etapa de adición de un 0,5 a un 2,5 % de Zn sobre una aleación de base de aluminio para mejorar la respuesta de electro-granulación en la fabricación de la plancha litográfica.

Todos los contenidos de Zn y de los otros elementos mencionados en la presente memoria están en % en peso.

Dentro del contexto de la presente invención, se pretende que la expresión "aleación de base" incluya composiciones de aleación ejemplificadas por "International Alloy Designations and Chemical Composition Limits for Wrought Aluminum and Wrought Aluminum Alloys", publicado por The Aluminum Association y revisado, por ejemplo, en Abril de 2004. Este registro se reconoce por parte de las federaciones nacionales de aluminio o instituciones mundiales. En particular, dentro de la presente invención, se pretende que la expresión aleación de base abarque composiciones de aleación de aluminio basadas en la serie 1XXX de aleaciones, que se describen con más detalle a continuación. Normalmente, y según se explica en el registro anterior, pequeñas cantidades de "otros elementos" están presentes en las aleaciones comerciales de aluminio. Por tanto, se pretende que la expresión aleación de base abarque los elementos principales de formación de aleaciones y cualesquiera elementos traza o impurezas que normalmente están presentes en dichas aleaciones.

El registro anterior de las composiciones de aleación no es exhaustivo debido a que existen muchas otras composiciones de aleación conocidas que no se han sometido a aplicaciones de registro. Dentro del alcance de la presente invención, también se pretende que la expresión "aleación de base" abarque dichas aleaciones no registradas que, en virtud de su composición, serían consideradas como aleaciones de la serie 1XXX si se han presentado para su registro. A continuación, se presentan unos pocos ejemplos de dichas aleaciones.

La serie de aleaciones 1XXX abarcan composiciones de aluminio en las que el contenido de aluminio es  $\geq 99.00$  % en peso. Normalmente, la serie 1XXX se considera que se encuentra dentro de dos categorías. Una categoría se refiere a aluminio no aleado forjado que tiene límites de impurezas naturales. Las aleaciones comunes incluyen composiciones conocidas como AA1050 ó AA1050A, pero este grupo también incluye composiciones super-puras tales como AA1090 y AA1098 en las que el contenido de aluminio es de al menos un 99,9 % en peso. La segunda categoría abarca aleaciones en las cuales existe un control especial de una o más impurezas. Para esta categoría, la designación de aleación incluye un segundo número que no es cero, tal como AA1100, AA1145 y similares.

Las aleaciones AA1050 o AA1050A son aleaciones de la serie principal 1XXX en plancha litográfica en forma de materiales de plancha litográfica sin revestimiento. Alternativamente, se pueden usar las aleaciones basadas en la serie 1XXX pero con pequeñas adiciones de elementos tales como magnesio, manganeso, hierro o silicio. Otro elemento que se ha añadido de forma deliberada incluye vanadio. La adición de cantidades controladas de estos y otros elementos, solos o en combinación, normalmente se ha llevado a cabo con vistas a mejorar una propiedad particular tal como el límite aparente de fluencia tras el secado en estufa, la resistencia frente a la fatiga o en un intento de preparar una superficie más con más respuesta a las diversas etapas de tratamiento.

Además, la clasificación de las composiciones de aleación no es completamente precisa y existe un número de composiciones mencionadas en las publicaciones de la técnica anterior que no se encuentran de manera conveniente dentro de una clase particular. Aunque generalmente se considera que las aleaciones de la serie 1XXX tienen  $> 99,00$  % de aluminio, para los fines de la presente invención, también se consideran las composiciones descritas por las siguientes especificaciones de patente como aleaciones de la serie 1XXX: documentos EP-A-1065071, documento WO-A-07/093605, documento WO-A-07/045676, documento US-A-20080035488, documento EP-A-1341942 y EP-A-589996. La mayoría, si no todas, las composiciones no se han registrado con la Aluminum Association, pero resultan conocidas para aquellos de la industria de las planchas litográficas, en particular las aleaciones descritas en el documento EP-A-1065071 y EP-A-1341942.

La serie 3XXX de aleaciones es aquella en la que Mn es la adición principal de formación de aleación. De la serie 3XXX, la aleación más común para su uso como plancha litográfica es la aleación 3103, aunque también se puede usar la aleación 3003. De nuevo, se han desarrollado otras aleaciones diversas de tipo serie 3XXX con adiciones especiales de formación de aleación o combinaciones, esencialmente por los mismos motivos que se han mencionado anteriormente, y se pretende que la definición de las aleaciones de las series 3XXX de la presente memoria descriptiva abarque aleaciones que, en virtud de su contenido de Mn, sería consideradas como aleación de la serie 3XXX si se han enviado para registro. Al contrario que las aleaciones de la serie 1XXX, las propiedades mecánicas de las aleaciones de la serie 3XXX son más elevadas pero, con frecuencia, existen problemas durante las operaciones de tratamiento superficial debido a la presencia de fases intermetálicas ricas en Mn o Mg en la superficie o en puntos próximos a ella. Se divulga en la presente memoria que una aleación preferida de la serie 3XXX es AA3103.

La serie de aleaciones 5XXX es aquella en la cual Mg es la principal adición de formación de aleación. Generalmente, las aleaciones de la serie 5XXX se conocen por su uso como planchas litográficas debido a la influencia de fracciones intermetálicas de Mg o Mn en la superficie o en puntos próximos a ella, que pueden afectar a la preparación de la superficie. De nuevo, se han desarrollado diversas aleaciones de tipo serie 5XXX con adiciones o combinaciones especiales de formación de aleaciones, esencialmente por los mismos motivos que se han mencionado anteriormente, y se pretende que la definición de las aleaciones de la serie 5XXX de la presente memoria descriptiva abarque aleaciones en las que, en virtud de su contenido de Mg, serían consideradas como una aleación de la serie 5XXX y se han enviado a registro. Igual que las aleaciones de la serie 3XXX, las propiedades mecánicas de las aleaciones de la serie 5XXX son más elevadas que las de las aleaciones de la serie 1XXX debido al endurecimiento por procesado y la consolidación de soluto. Se divulga en la presente memoria que una aleación de la serie 5XXX preferida es AA5005.

Para las aleaciones de las series 3XXX y 5XXX los inventores han descubierto que una adición de Zn en las cantidades que se reivindican mitiga el efecto de las fracciones intermetálicas ricas en Mn o Mg durante la separación superficial y proporciona una respuesta mejorada de electro-granulación.

5 Los inventores han descubierto que, cuando el contenido de Zn se encuentra por debajo de un 0,5 %, no existe ventaja significativa en la respuesta de electro-granulación, en particular en un electrolito que contiene HCl. Cuando el contenido de Zn es de un 2,75 %, es decir, por encima de un 2,5 %, la superficie tiende a la sobre-granulación o a la formación de picaduras bastas y no deseadas. Por estos motivos, el intervalo de Zn está seleccionado para que sea de un 0,71 a un 2,5 %. Se ha descubierto una mejora de la respuesta de electro-granulación con contenidos crecientes de Zn por encima de la parte inferior de estos dos límites. Por tanto, un primer límite inferior alternativo para el contenido de Zn es de un 0,71 %. Un límite superior alternativo para el contenido de Zn es un 2,0 %. Un intervalo alternativo para el contenido de Zn es de un 0,71 a un 2,0 %. Se logró un rendimiento de electro-granulación incluso mejor con contenidos de Zn en un 1 % ó un 1,5 %. Por tanto, un límite inferior alternativo para el contenido de Zn es un 0,9 % y un límite superior alternativo para el contenido de Zn es un 1,75 %. Un intervalo alternativo para el contenido de Zn es de un 0,9 a un 1,75 %.

Aunque la aleación de plancha litográfica de acuerdo con la invención se puede usar en forma monolítica, también se puede usar como capa revestida superficial sobre un producto compuesto que comprende un núcleo de una composición de aleación diferente. En dichas circunstancias, la aleación nuclear puede estar seleccionada entre estas aleaciones nucleares descritas dentro de la solicitud de patente europea EP-A-08009708.

Con el fin de fabricar el producto de plancha litográfica de acuerdo con la invención, se pueden usar diversos métodos industriales bien establecidos. Por ejemplo, de Enfriamiento Directo (DC), o se puede colar de forma continua usando dos dispositivos de colada de rodillos gemelos o un dispositivo de colada de cinta.

En el caso del método DC, se descostra el lingote colado y esto puede estar seguido de homogeneización o una práctica de calor-para-laminado. La temperatura de homogeneización está entre 450-610 °C y su duración es de 1-48 horas. La homogeneización puede tener lugar en más de una etapa. Normalmente, la práctica de calor-para-laminado implica calentar el lingote descostrado hasta la temperatura en la cual comienza el laminado en caliente pero también puede implicar calentar el lingote hasta una temperatura por encima de la temperatura de comienzo del laminado en caliente y posteriormente enfriar el lingote para comenzar el laminado en caliente. El laminado en caliente tiene lugar entre 540 y 220 °C. Posteriormente, se lleva a cabo el laminado en frío con o sin inter-aterperado. El calibre final del producto de plancha está entre 0,1 mm y 0,5 mm. Normalmente, las reducciones de laminado en caliente y frío están entre un 1 y un 70 %.

En el caso de una plancha colada continua, puede existir una etapa de homogeneización o calentamiento hasta laminado antes del laminado en caliente, pero normalmente se toma la plancha colada en caliente para laminado en caliente antes de que haya tenido lugar un enfriamiento sustancial. Como ocurre con la versión DC, el laminado en caliente va seguido de laminado en frío hasta un calibre final, con etapas de atemperado opcionales según resulte apropiado.

Cuando se usa la aleación como se describe en la presente memoria en forma de capa de revestimiento en un producto compuesto, se puede fabricar el producto completo por medio de métodos convencionales conocidos por los de la industria de aluminio. Por ejemplo, se puede preparar el producto por medio de un enfoque de unión tradicional por laminado, en el que la capa nuclear y las capas de revestimiento se cuelan inicialmente en forma de lingotes separados, se homogeneizan y se laminan en caliente hasta un espesor intermedio, posteriormente se laminan en caliente o en frío juntas para formar la estructura compuesta, seguido de laminado adicional según sea necesario. Como se sabe por parte de la persona experta, se pueden incorporar diversas etapas de tratamiento térmico en este proceso si fuese necesario, tal como en forma de fracciones atemperadas intermedias. Un método alternativo de fabricación implica colar el núcleo y las capas de revestimiento juntas para formar un lingote individual que tienen distintas regiones de composición. Dichos métodos se conocen bien en la industria de aluminio y se describen por medio de las publicaciones de patente tales como el documento WO-A-04/1129912 o el documento WO-A-98/24571. El proceso de acuerdo con el documento WO-A-04/112992 se adapta mejor a la fabricación del producto compuesto debido a que no es necesario una capa intermedia durante la colada y se evitan los problemas que se encuentran en la unión por laminado. Una vez que se ha colado el lingote compuesto se puede procesar de manera convencional y las etapas de proceso pueden incluir homogeneización, laminado en caliente y en frío, junto con otras etapas de fabricación convencionales según se considere necesario por parte de los expertos.

De acuerdo con otro aspecto de la invención, se proporciona un método para producir una plancha litográfica que comprende las etapas de:

proporcionar un producto de plancha con una superficie de electro-granulación de una aleación de aluminio con una composición que tiene de > de un 0,5 a un 2,5 % en peso de Zn en la que, aparte del contenido de Zn, es una aleación de la serie 1XXX de aleaciones de aluminio;  
y  
someter a electro-granulación la superficie en un electrolito ácido con una densidad de carga total  $\leq 500 \text{ C/dm}^2$ .

Una versión preferida del método de la presente invención usa una densidad de carga total  $\leq 490 \text{ C/dm}^2$  y una versión más preferida del método de la presente invención usa una densidad de carga total  $\leq 450 \text{ C/dm}^2$ .

5 Versiones preferidas adicionales del método de la invención usan composiciones de aleación específicas a las cuales van destinadas las reivindicaciones 1 a 9. En una realización del método de la presente invención, el electrolito contiene ácido clorhídrico. En otra realización del método de la presente invención, el electrolito contiene ácido clorhídrico y sulfatos. Se divulga además en la presente memoria que el electrolito contiene ácido clorhídrico y ácido acético. En otra realización del método de la presente invención el electrolito contiene ácido nítrico.

10 La invención se ilustra por medio de los siguientes ejemplos y figuras.

La Figura 1 es un esquema de una forma de onda c.a. en ácido nítrico.

La Figura 2 es un esquema de una forma de onda c.a. en ácido clorhídrico puro.

15 La Figura 3 ilustra la topografía superficial de una plancha litográfica AA1050A producida a nivel comercial tras electro-granulación y sirve como ejemplo de referencia.

La Figura 4 muestra la topografía de superficie de una plancha litográfica de acuerdo con la invención que contiene aproximadamente un 1 % de Zn tras electro-granulación durante un período de tiempo reducido.

20 La Figura 5 muestra la disminución de área en porcentaje de la superficie que consiste en una meseta con tiempo de electro-granulación creciente para un producto comercial AA1050A sometido a electro-granulación a 15 V durante diversas duraciones.

La Figura 6 muestra el tiempo transcurrido y la densidad de carga usada para obtener una superficie completamente granulada a voltaje constante (15 V) para diversas adiciones de Zn sobre AA1050A.

La Figura 7 es un dibujo de una aleación de AA1050A que contiene un 2,75 % de Zn que muestra un ataque superficial localizado y no deseado tras electro-granulación.

25 La Figura 8 es un dibujo de una aleación AA3103 sin adición de Zn tras electro-granulación a 15 V durante 15 s (no de acuerdo con la invención).

La Figura 9 es un dibujo de una aleación AA3103 que contiene una adición de un 0,75 % de Zn tras electro-granulación a 15 V durante 15 s (no de acuerdo con la invención).

30 Ejemplo 1

Se prepararon aleaciones basadas en AA1050A con contenido variable de Zn para electro-granulación. Los principales elementos presentes se muestran en la Tabla 1; otros elementos estuvieron por debajo de un 0,05 % cada uno y por debajo de un 0,15 % en total. El equilibrio es aluminio.

35

Tabla 1:

ID de muestra	Aleación de base + Zn nominal (%)	Si_ (%)	Fe_ (%)	Zn_ (%)
A	AA1050A	0,076	0,28	0,0017
1	AA1050A + 0,1Zn	0,08	0,30	0,100
2	AA1050A + 0,2Zn	0,08	0,30	0,200
3	AA1050A + 1Zn	0,07	0,30	0,990
4*	AA1050A + 5Zn	0,08	0,34	4,950
* no de acuerdo con la invención				

40 La muestra A es una aleación de referencia. Se produjeron todas las aleaciones en forma de plancha de 0,25 mm de espesor en el dispositivo de atemperado H19.

- colada DC en un molde con un corte transversal que mide 95 mm x 228 mm
- descostrado
- homogenización por medio de calentamiento hasta 520 °C durante 8 horas, seguido de mantenimiento a 520 °C durante 4,5-6 horas
- laminado en caliente hasta un calibre de 2,0 mm
- laminado en frío hasta 0,25 mm

45

50 Se limpió cada una de las láminas con etanol y se tomaron discos de muestra para estudios de electro-granulación en una unidad de célula de laboratorio.

Antes de la electro-granulación, se pre-limpiaron las muestras en una disolución de 3 g/l de NaOH a 60 °C durante 10 segundos y se enjuagaron con agua des-ionizada. Tras electro-granulación, se eliminaron las manchas de las muestras a 60 °C con electrolito de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 150 g/l durante 30 segundos antes de enjuagar con agua desionizada y secar en corriente de gas de argón.

55

La unidad de células comprende dos medias células que tienen cada una un electrodo de aluminio y un contra electrodo de grafito, operado en modo de contacto de líquidos. Se usó la unidad de célula para someter los discos de cada aleación a electro-granulación durante un tiempo fijo o modo de voltaje fijo y se llevaron a cabo todos los experimentos a una temperatura de electrolito de 40 °C. El electrolito de electro-granulación fue el que se describe en el documento EP-A-1974912 y constituyó HCl de 15 g/l + SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> de 15 g/l + Al<sup>3+</sup> de 5 g/l. El caudal de electrolito a través de la célula fue de 3,3 l/min.

Tras el examen visual de las superficies sometidas a electro-granulación, se caracterizaron de manera adicional todas las muestras usando un Microscopio Electrónico de Barrido Steroscan 360FE (SEM). Se escogió un material de plancha litográfico AA1050A sometido a electro-granulación y producido comercialmente, como material de referencia. La topografía superficial demostrada por esta muestra producida comercialmente se muestra en la Figura 3 tras electro-granulación en la unidad celular a 15 V durante 15 segundos con una densidad de carga resultante de ~ 520 C/dm<sup>2</sup>. Esta es la referencia frente a la cual se midieron las otras respuestas de electro-granulación.

Se examinaron todas las muestras para comprobar la evidencia de una estructura de picaduras finas uniforme desarrollada bien con tiempos de granulación más cortos o bien como voltajes más bajos que la muestra A, así como la cantidad de meseta y direccionalidad.

En estas condiciones particulares de electro-granulación, las muestras 1 y 2 no proporcionaron ningún cambio significativo o ventaja en comparación con la muestra A.

Se analizó la respuesta de electro-granulación a 10 V y una duración de 10 segundos como función de un contenido creciente de Zn para las muestras 1, 3 y 4. A este voltaje bajo de granulación, la adición de un 1,0 % de Zn proporcionó una ventaja en la formación de la estructura de picaduras finas y uniforme en comparación con la adición de Zn más baja de un 0,1 %. No obstante, la aleación de alto contenido, muestra 5, condujo a una superficie con corrosión agresiva.

A un voltaje de granulación de 15 V, la aleación de un 1 % de Zn dio lugar a una estructura deseada de picaduras finas tras un tiempo de granulación de únicamente 10 segundos, véase la Figura 4. La topografía de superficie obtenida en estas condiciones fue comparable con el material de plancha comercial de referencia que se muestra en la Figura 3. Esto se puede traducir en un aumento significativo del rendimiento de electro-granulación, es decir, se traduciría en un aumento de ~ un 33 % de la velocidad lineal.

### Ejemplo 2

Se preparó un nuevo conjunto de aleaciones basadas en AA1050A con un contenido variable de Zn para electro-granulación. Los elementos principales presentes se muestran en la Tabla 2. Otros elementos estuvieron por debajo de un 0,05 % en peso cada uno y por debajo de un 0,15 % en peso en total. El equilibrio fue aluminio. Se pretende que la muestra B sea un ejemplo de referencia.

Tabla 2:

ID de muestra	Aleación de base + Zn nominal (%)	SI_ (%)	Fe_ (%)	Zn_(%)
B	AA1050A	0,07	0,27	0,003
6*	AA1050A + 0,5Zn	0,07	0,28	0,49
7	AA1050A + 0,75Zn	0,07	0,30	0,74
8	AA1050A + 1Zn	0,07	0,32	1,02
9	AA1050A + 1,5Zn	0,08	0,29	1,48
10	AA1050A + 2Zn	0,08	0,30	2,02
11*	AA1050A + 2,75Zn	0,07	0,31	2,74
12*	AA1050A + 3,5Zn	0,07	0,31	3,43
13*	AA1050A + 4,3Zn	0,07	0,32	4,29
* no de acuerdo con la invención				

Se produjeron todos estos ejemplos usando la misma ruta de proceso descrita en el Ejemplo 1, exceptuando que se usó un inter-aterperado cuando al lámina presentó un espesor de 2 mm, implicando el inter-aterperado un calentamiento de 2 h a 450 °C, 2 h a esta temperatura y enfriamiento para comenzar el laminado en frío. En otras palabras, se proporcionó el material de plancha en condición H18 en lugar de H19.

Como con el Ejemplo 1, se limpió cada muestra en disolución de sosa cáustica y se sometió a electro-granulación usando el mismo electrolito, el mismo caudal y las mismas condiciones de limpieza posterior a la granulación/eliminación de manchas. Se usó la misma técnica de análisis para comparar las topografías de superficie.

Para medir cuantitativamente el modo en que se desarrolla la topografía de granulación, se midieron las imágenes SEM usando una técnica de estereología convencional, (véase Russ, J. C. "Practical Stereology", Plenum Press, 1986). Se usó un paquete de soporte lógico de análisis de imágenes (Zeiss KS400) para ayudar a la eficacia de este método, que usa una técnica de conteo de puntos para estimar la fracción de superficie sometida a granulación. Se define la superficie de manera que consiste bien en picaduras (sometida a electro-granulación) o bien en meseta (no granulada). Se coloca una rejilla de puntos igualmente espaciados, ( $N_{tot}$ ), sobre la imagen. Se cuenta el número de puntos ( $N_{picadura}$ ) que coinciden dentro de una picadura (los puntos que coinciden en la frontera entre la picadura y la meseta se cuentan como 1/2). Posteriormente, la fracción de área de superficie granulada es igual a  $N_{picadura}/N_{tot}$ .

Para establecer una referencia para una superficie completamente granulada, se analizó la topografía de la aleación B en diversas condiciones de electro-granulación usando el método anterior. La Figura 5 muestra la fracción de área medida de meseta como función del tiempo de granulación a 15 V para varias duraciones de electro-granulación para esta muestra. Se evaluó visualmente la muestra sometida a electro-granulación durante 15 s y 15 V (a partir de imágenes de SEM) para comprobar si estaba completamente electro-granulada. A partir de esto, se estableció que se considera una superficie completamente electro-granulada cuando  $N_{picadura}/N_{tot}$  es  $> 0,5$ , (es decir, cuando el número de meseta como proporción del total está por debajo de un 50 %). Se usó el método de medición junto con la evaluación visual de todas las muestras para comparar el grado de electro-granulación logrado por medio de las diferentes variantes de aleación sobre un intervalo de condiciones.

En el siguiente resumen de la respuesta de electro-granulación de estas aleaciones de Al-Zn se consideran dos escenarios. En primer lugar, se usó un voltaje constante para investigar el tiempo necesario para lograr una superficie completamente granulada como función del contenido de cinc antes de observar el deterioro de la morfología superficial de las aleaciones. El segundo escenario considera una situación en la que el tiempo de granulación se mantiene constante pero se varió el voltaje necesario para generar una superficie completamente granulada.

De acuerdo con el primer escenario, se sometió cada aleación a electro-granulación en la unidad celular con duraciones que variaron de 10 a 15 segundos a 15 V. Posteriormente, se llevó a cabo la inspección visual de la morfología superficial de cada aleación tras electro-granulación a 10, 11, 12, 13 y 15 s, y se comparó con la muestra B de referencia. La inspección visual concluyó que las aleaciones 6, 7, 8, 9 y 10 estaban completamente granuladas en 15, 13, 12, 12 y 10 segundos, respectivamente. Se usó la medición de la morfología superficial de estas muestras usando el soporte lógico KS400 para comprobar la evaluación visual. La tabla 3 muestra la proporción, expresada como porcentaje, de  $N_{picadura}/N_{tot}$ , para 5 muestras, sometidas a electro-granulación a 15 V.

Tabla 3:

Muestra	Duración de la electro-granulación, (s)	Proporción de $N_{picadura}/N_{tot}$ (%)
6	15	50,65
7	13	55,19
8	12	55,84
9	12	55,84
10	10	52,6

La Figura 6 muestra un diagrama del tiempo consumido para obtener una superficie completamente granulada con la densidad de carga correspondiente. Ambos decrecen al aumentar el contenido de cinc hasta un nivel de un 2 % en peso cuando se produce la electro-granulación a 15 V. Como en el Ejemplo 1, estos resultados se traducirían en mejoras significativas en la respuesta de electro-granulación y en mejoras significativas de la eficacia de operación. El cambio a una respuesta mejorada de electro-granulación en este escenario parece que está ubicado en algún punto entre un 0,5 % y un 0,75 % de Zn y además, el límite inferior para Zn se puede establecer como  $> 0,5$  %.

Para niveles de cinc dentro del intervalo de 2,75-5 % en peso, la respuesta de electro-granulación varió. Se observaron puntos de corrosión localizada, profunda y grande sobre la superficie. Estas picaduras de corrosión de gran tamaño sugieren un escenario en el que la superficie es incapaz de re-pasivar por completo en el ciclo catódico y, de este modo, se concentra toda la actividad anódica en los mismos puntos sin la picadura general de la superficie, que se observa normalmente durante la electro-granulación.

El segundo escenario consideró una situación que es más probable que resulte de interés para los productores de planchas, que pueden tener problemas de aumentar sus velocidades de línea debido a los mecanismos implicados. En este caso, se sometieron las muestras a electro-granulación en un intervalo de voltajes de 10-15 V durante un tiempo constante de 15 segundos. Se compararon visualmente las imágenes SEM para cada aleación y cada condición de voltaje con la topografía superficial de la muestra B de referencia y la condición identificada, de modo que se consideró primero que cada muestra se encontraba completamente electro-granulada. Esto correspondió a un valor de 14, 14, 12 y 10 V necesario para las muestras 6, 7, 8 y 9, respectivamente. Se consideró que la muestra de aleación 10 que contenía un 2 % en peso de cinc se encontraba sobre-granulada cuando se trató a 15 V durante

15 segundos, volviéndose la estructura de picaduras más basta. A voltajes por debajo de 10 V, para las muestras 6, 7, 8 y 9 no se produjo corrugación significativa de la superficie, que es la misma para la muestra B. Para la muestra 10, por debajo de 15 V, aunque tuvo lugar la disolución, la corrugación no resultó la deseada para una plancha litográfica debido a que la corrugación consistió en picaduras localizadas y bastas.

5 Las siguientes tablas, 4 a 8, resumen los resultados completos para las muestras 6 a 10. La clasificación de la superficie granulada viene proporcionada por los valores numéricos 1 a 5, de modo que en todos los casos la referencia para comparación fue la muestra B sometida a electro-granulación en las mismas condiciones. Por motivos de claridad, si se sometió la muestra de la invención a electro-granulación a 15 V durante 13 segundos, esto se comparó con la muestra B sometida a electro-granulación a 15 V durante 13 segundos.

15 La clasificación de las muestras se llevó a cabo sobre el criterio de si la morfología granulada de la aleación objeto de investigación pareció mejor, peor o la misma que la de la aleación B. La mejor categoría es 1 y significa una topografía completamente granulada. La categoría 2 indica que la electro-granulación fue mejor que la de la muestra B. La categoría 3 representa que la superficie granulada fue la misma que la de la muestra B. La categoría 4 representa una topografía en la que la superficie se granuló peor que la de la muestra B y la categoría 5 representa situaciones en las que se comprobó que la granulación resultó imposible.

Tabla 4:

<b>0,5Zn, muestra 6*</b>	<b>Tiempo, s</b>					
<b>Voltaje, V</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>
<b>15</b>	3		2	3		3
<b>14</b>						1
<b>13</b>						2
* no de acuerdo con la invención						

20 Se puede observar que, para la aleación con un contenido nominal de 0,5 % de Zn, la respuesta de electro-granulación fue la misma que para la muestra de referencia B cuando el voltaje fue de 15 V, pero hubo mejoras cuando se redujo el voltaje pero se mantuvo la duración en 15 segundos.

25 Tabla 5:

<b>0,75Zn, muestra 7</b>	<b>Tiempo, s</b>					
<b>Voltaje, V</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>
<b>15</b>	2		3	1		3
<b>14</b>						1
<b>13</b>						2
<b>12</b>	2		2			2
<b>11</b>						
<b>10</b>	4		3			3

Para la muestra 7, el mayor contenido de Zn resultó más fácilmente evidente a voltajes menores y duraciones más cortas y, con frecuencia, bajo una combinación tanto de voltaje bajo como de duración corta.

30 Tabla 6:

<b>1Zn, muestra 8</b>	<b>Tiempo, s</b>					
<b>Voltaje, V</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>
<b>15</b>	1		1	1		3
<b>14</b>						1
<b>13</b>						1
<b>12</b>	2		2			1
<b>11</b>						
<b>10</b>	2		2			2

Tabla 7:

<b>1,5Zn, muestra 9</b>	<b>Tiempo, s</b>					
<b>Voltaje, V</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>
<b>15</b>	2		1	1		3
<b>14</b>						1
<b>13</b>						1

1,5Zn, muestra 9	Tiempo, s					
Voltaje, V	10	11	12	13	14	15
12						1
11						
10						1

Las Tablas 6 y 7 muestran que la tendencia a aumentar la respuesta de electro-granulación fue incluso más visible con aleaciones de 1% de Zn y 1,5 % de Zn.

5

Tabla 8:

2Zn, muestra 10	Tiempo, s					
Voltaje, V	10	11	12	13	14	15
15	1		1	1		4
14						2
13	5	5	5	5	5	4
12	5	5	5	5	5	4

Los resultados de la Tabla 8 muestran que aunque la aleación que contiene un 2 % de cinc experimentó granulación de forma completa cuando se sometió a granulación a 15 V durante 13 segundos, la reducción del voltaje o la sobre-ampliación de la duración del tratamiento dio como resultado un empeoramiento de la respuesta de granulación. No obstante, la capacidad de electro-granulación y de proporcionar una superficie de elevada calidad a voltaje bajo durante 15 segundos es una mejora significativa y se traduce en un beneficio operacional significativo.

10

Las muestras 11-13 demostraron un ataque de corrosión localizado junto con una granulación no uniforme, lo que sugiere que las aleaciones con contenidos de cinc por encima de aproximadamente un 2 % resultan inapropiadas para los procesos industriales de electro-granulación. La Figura 7 muestra un ejemplo del tipo de topografía superficial establecida con una muestra de Zn elevado.

15

También se midieron las propiedades mecánicas de tres aleaciones, concretamente las aleaciones B, 7 y 8. Se llevaron a cabo los ensayos de tracción en una máquina de ensayo de tracción Instron 5565 junto con un extensómetro Digital de Alta Resolución Instron (HRD). Se usó una velocidad constante de 0,0125 mm/s durante todos los ensayos y se sometieron a ensayo dos muestras para cada aleación/condición. Se llevaron a cabo los ensayos de acuerdo con la Norma Europea EN 10002-1:2001.

20

La aleación B, la muestra de referencia, tuvo una carga de deformación remanente de 172 MPa y una resistencia de tracción de 141,3 MPa. La aleación 7 tuvo un límite de fluencia de 140,5 MPa y una resistencia de tracción de 153,2 MPa. La aleación 8 tuvo un límite de fluencia de 137,9 MPa y una resistencia de tracción de 153,4 MPa. Estos resultados muestran que la adición de Zn tiene como resultado un aumento moderado de la resistencia de la aleación.

25

### 30 Ejemplo 3:

Con el fin de evaluar el efecto de las adiciones de Zn sobre las aleaciones diferentes de AA1050A, se llevaron a cabo los siguientes experimentos. En estos experimentos, se identificaron dos aleaciones comerciales como aleaciones de base nominales. Una es la aleación descrita en el documento EP-A-1065071, en lo sucesivo denominada 1052 y la otra es la aleación conocida a partir del documento EP-A-1341942, en lo sucesivo denominada V1 S. Ambas aleaciones de base se pueden considerar como variaciones de la composición de AA1050 y, de este modo, se clasifican como aleaciones de la serie 1XXX para los fines de la presente invención. La Tabla 9 muestra las composiciones de las aleaciones producidas. Otros elementos presentes estuvieron en cantidades < 0,05 % cada uno y < 0,15 % en total.

35

40

Tabla 9:

ID de muestra	Aleación de base + Zn nominal (%)	Si (%)	Fe (%)	Mn (%)	Mg (%)	Zn (%)
C	1052	0,08	0,30	< 0,01	0,100	< 0,001
14	1052 + 0,75Zn	0,08	0,31	0,001	0,111	0,75
15	1052 + 0,75Zn	0,08	0,32	0,001	0,315	0,75
16	1052 + 1,5Zn	0,08	0,30	0,001	0,111	1,48
17	1052 + 1,5Zn	0,08	0,33	0,002	0,315	1,51
D	V1S	0,08	0,31	0,118	0,210	0,002
19	V1S + 0,75Zn	0,08	0,30	0,050	0,054	0,75

ID de muestra	Aleación de base + Zn nominal (%)	Si (%)	Fe (%)	Mn (%)	Mg (%)	Zn (%)
20	V1S + 0,75Zn	0,08	0,31	0,053	0,302	0,75
21	V1S + 1,5Zn	0,08	0,31	0,052	0,053	1,51
22	V1S + 1,5Zn	0,08	0,32	0,054	0,306	1,50

5 Se preparó cada aleación de la manera descrita en el Ejemplo 2 y se sometió a las mismas condiciones de limpieza y electro-granulación que se han descrito anteriormente, aunque con variaciones en el voltaje y/o la duración. De nuevo, se usaron las mismas técnicas de análisis que implicaron observaciones SEM y técnicas de estereología para confirmar las observaciones visuales.

10 Se infra-granuló la aleación D adoptando las siguientes condiciones de granulación de voltaje bajo o tiempo corto, por ejemplo 10 V y/o 10 segundos. El aumento del contenido de cinc hasta un 0,75 % en peso produjo resultados que fueron comparables con las aleaciones de base AA1050A a partir de los ejemplos preliminares. El aumento del contenido de cinc aún más hasta un 1,5 % en peso produjo superficies completamente granuladas con tiempos más rápidos y voltajes más bajos observados con las aleaciones basadas en AA1050A con adiciones similares de Zn. Con un voltaje fijo a 15 V, la muestra 19 alcanzó una condición completamente granulada tras 13 segundos y la muestra 21 alcanzó una condición completamente granulada tras 12 segundos. La densidad de carga total usada en estas condiciones fue de 434,7 y 428,6 C/dm<sup>2</sup> respectivamente, considerablemente más baja que la densidad de carga necesaria para granular de forma completa el material de referencia. Cuando se mantuvo constante la duración de la electro-granulación los voltajes necesarios para lograr una superficie completamente granulada para las aleaciones 19 y 21 fueron 14 V y 12 V, respectivamente, y las densidades de carga usadas fueron 457,8 y 431 C/dm<sup>2</sup>, respectivamente.

20 Los resultados para las aleaciones basadas en 1052 también mostraron que, para un contenido concreto de cinc, la respuesta de granulación fue completamente coherente con las aleaciones basadas en 1052 de los ejemplos 1 y 2. En todos los casos, se obtuvo una superficie completamente granulada en las mismas condiciones que las de los ejemplos preliminares. La aleación 17 estuvo completamente granulada tras 12 s a 15 V y 15 s a 12 V.

25 La Tabla 10 resume los resultados de electro-granulación completa.

Tabla 10:

ID de muestra	Voltaje constante @ 15 V		Duración constante, 15 s	
	Duración, segundos	Densidad de carga, C/dm <sup>2</sup>	Voltaje	Densidad de carga, C/dm <sup>2</sup>
C	15	533,3		
14	13	424,2	14	440,7
15	13	415,7	14	452,9
16	12	413,0	12	489,4
17-	12	401,3	12	406,7
D	15	523,5		
19	13	434,7	14	457,8
20	13	424,2	13	401,8
21	12	428,6	12	431,0
22	12	432,5	10	435,9

30 Ejemplo 4 (no de acuerdo con la invención)

Para evaluar el impacto de las adiciones de Zn sobre la respuesta de electro-granulación de las aleaciones basadas en las series de aleaciones 3XXX y 5XXX, se llevaron a cabo los siguientes experimentos.

35 Se colaron las composiciones de aleaciones como se muestran en la Tabla 11 en moldes pequeños, de 200 mm de largo, 150 mm de ancho y 47 mm de espesor. Otros elementos estuvieron presentes en una cantidad < un 0,05 % cada uno y < un 0,15 % en total. Se descostraron los lados hasta un espesor de 35 mm. Se homogeneizaron estos lingotes pequeños por medio de calentamiento a partir de temperatura ambiente hasta 520 °C durante 8 horas y posteriormente se mantuvo a esa temperatura durante 5 horas. Posteriormente, se sometió cada lingote pequeño a laminado en caliente y en frío. Se interrumpió el laminado en frío a un calibre de 2 mm y se proporcionó a cada plancha un inter-aterperado durante 2 horas a 450 °C. A continuación, se laminó en frío cada plancha de nuevo hasta un valor final de 0,27 mm.

Tabla 11:

ID de muestra	Aleación de base + Zn nominal (%)	Si (%)	Fe (%)	Mn (%)	Mg (%)	Zn (%)
E	AA3103 + 0Zn	0,09	0,51	1,112	0,101	0,002
24	AA3103 + 0,75Zn	0,08	0,54	1,089	0,101	0,75
25	AA3103 + 1,5Zn	□□□□	0,55	01,072	0,101	1,50
F	AA5005 + 0Zn	0,14	0,30	0,024	0,954	0,003
27	AA5005 + 0,75Zn	0,14	0,31	0,025	0,964	0,76
28	AA5005 + 1,5Zn	0,15	0,32	0,003	1,004	1,52

Se sometió cada aleación a las mismas condiciones de limpieza y electro-granulación que se han descrito anteriormente, aunque con variaciones en el voltaje y/o duración. De nuevo, se usaron las mismas técnicas de análisis que implicaron observaciones SEM y técnicas de estereología para confirmar las observaciones visuales.

La aleación E no experimentó granulación completamente en las condiciones de 15 V y 15 s. Además, la superficie fue pegajosa y contenía marcas de color negro tras inspección visual. No obstante, cuando se granuló una aleación 24 con un 0,75 % de cinc, el rendimiento de electro-granulación mejoró de forma significativa, observándose una topografía de granulación mucho mejor. La diferencia entre la aleación de base sin Zn y la aleación de base que contenía un 0,75 % en peso de Zn se puede observar en las Figuras 8 y 9. Aunque no se observaron superficies completamente granuladas en las mismas condiciones que las aleaciones AA1050A, la influencia positiva de la adición de cinc está clara.

Para la serie de aleaciones 5XXX, la aleación de referencia F no obtuvo una superficie completamente granulada en condiciones estándar de 15 V, 15s, (densidad de carga de 508,9 C/dm<sup>2</sup>), pero se comportó mejor que la aleación E. El aumento del contenido de cinc hasta un 0,75 % en peso de Zn en la aleación 27 dio como resultado una superficie completamente granulada que se obtuvo en 15 s a 14 V y una densidad de carga de 443,2 C/dm<sup>2</sup>, lo que indica la influencia positiva de Zn sobre el sistema de aleación. La aleación 28 también alcanzó una superficie completamente granulada en 12 s a 15 V y una densidad de carga de 395,5 C/dm<sup>2</sup>, que es comparable con las aleaciones de tipo AA1050A. De nuevo, estos resultados muestran que existe un efecto positivo del aumento del contenido de cinc hasta un 1,5 % en peso para las aleaciones de base AA5005.

#### Ejemplo 5:

Con el fin de evaluar el rendimiento de electro-granulación en un electrolito basado en ácido nítrico, se prepararon las siguientes composiciones de aleación, de la tabla 12, usando la misma ruta de proceso que se ha descrito en el ejemplo 4. Se sometió cada muestra a la misma etapa de limpieza cáustica que se ha descrito anteriormente. La muestra G es una muestra de referencia. Otros elementos estuvieron presentes en una cantidad < un 0,05 % cada uno y < un 0,15 % en total.

Tabla 12:

ID de muestra	Aleación de base + Zn nominal (%)	Si (%)	Fe (%)	Mn (%)	Mg (%)	Zn (%)
G	AA1050 + 0Zn	0,09	0,51	1,112	0,101	0,002
30	AA1050 + 1Zn	0,08	0,54	1,089	0,101	0,75
31	AA1050 + 1,5Zn	0,09	0,55	01,072	0,101	1,50

Posteriormente, se sometieron estas muestras a electro-granulación en ácido nítrico que contenía un electrolito que tenía la siguiente composición, 7,3 g/l de HNO<sub>3</sub> + 4,5 g/l de Al<sup>3+</sup>. La temperatura del electrolito fue de 40 °C y el caudal a través de la unidad de célula fue de 3,3 l/min.

Para este electrolito, un voltaje de 15 V y duración de 30 s proporciona las condiciones necesarias para lograr una superficie completamente granulada en la aleación de referencia AA1050A. La densidad de carga para la muestra de referencia G en este electrolito de ácido nítrico fue de 496,8 C/dm<sup>2</sup>. Cuando se aplicaron estas condiciones "normalizadas" a las dos aleaciones que contenían Zn, las muestras también experimentaron granulación por completo pero el tamaño medio de las picaduras fue más fino.

Cuando se redujo el voltaje a 13 V pero se mantuvo la duración en 30 s, la muestra de referencia G no experimentó granulación de forma completa (la direccionalidad del laminado permanece visible). Por el contrario, las dos aleaciones que contenían Zn experimentaron granulación de forma completa y la superficie contenía un tamaño de picadura más fino, coherente con el rendimiento de electro-granulación en las condiciones normalizadas anteriores. Con un voltaje de 13 V y una duración de 30 s la densidad de carga para ambas muestras 30 y 31 fue de 483,3 C/dm<sup>2</sup>.

El mantenimiento del voltaje a 15 V y la reducción de la duración a 25 s también produjo superficies completamente granuladas en las aleaciones que contenían Zn y con un tamaño de picadura más fino que la muestra de referencia. Los valores de densidad de carga para las muestras 30 y 31 en estas condiciones fueron de 430,2 y 442,34 C/dm<sup>2</sup>, respectivamente.

- 5 Estos resultados ilustran que se lograron las eficacias de procesado cuando se sometieron las aleaciones de la invención a electro-granulación en electrolito de ácido nítrico y hubo una ventaja adicional de que la superficie electro-granulada tuvo un tamaño de picaduras más fino.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Una plancha litográfica que tenía una composición de aleación que comprende un 0,71-2,5 % de Zn en que la aleación, aparte del contenido de Zn, es una aleación de la serie 1XXX de aleaciones de aluminio.
2. La plancha litográfica de la reivindicación 1, en que el límite inferior de Zn es un 0,9 %.
3. La plancha litográfica de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en que el límite superior de Zn es un 2,0 %.
- 10 4. La plancha litográfica de la reivindicación 3, en que el límite superior de Zn es un 1,75 %.
5. La plancha litográfica de la reivindicación 3, en que el contenido de Zn está entre un 0,71-2,0 %.
- 15 6. La plancha litográfica de la reivindicación 4, en que el contenido de Zn está entre un 0,9-1,75 %.
7. La plancha litográfica de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en que la aleación, aparte del contenido de Zn, es AA1050 o AA1050A.
- 20 8. La plancha litográfica de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en que la aleación, aparte del contenido de Zn, es en % en peso: Mg de 0,05 a 0,30; Mn de 0,05 a 0,25; Fe de 0,11 a 0,40; Si hasta 0,25; Ti hasta 0,03; B hasta 0,01; Cu hasta 0,01, Cr hasta 0,03; con impurezas inevitables hasta 0,05 cada una y 0,15 en total.
- 25 9. La plancha litográfica de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en que la aleación, aparte del contenido de Zn, es en % en peso: Fe de 0,30 a 0,40; Mg de 0,10 a 0,30; Si de 0,05 a 0,25; Mn hasta 0,05; Cu hasta 0,04.
- 30 10. Un método para producir una plancha litográfica que comprende las siguientes etapas:  
proporcionar un producto de plancha con una superficie de electro-granulación sobre la aleación de aluminio con una composición que tiene de > 0,5 a un 2,5 % en peso de Zn en que la aleación, aparte del contenido de Zn, es una aleación de la serie 1XXX de aleaciones de aluminio; y  
someter la superficie a electro-granulación en un electrolito ácido con una densidad de carga total  $\leq 500 \text{ C/dm}^2$ .
- 35 11. Un método como el de la reivindicación 10, en que la densidad de carga total usada es  $\leq 490 \text{ C/dm}^2$ .
12. Un método como el de la reivindicación 11, en que la densidad de carga total usada es  $\leq 450 \text{ C/dm}^2$ .
13. Un método como el de una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, en que el electrolito contiene ácido clorhídrico.
- 40 14. Un método como el de la reivindicación 13, en que el electrolito contiene ácido clorhídrico y sulfatos.
15. Un método como el de una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, en que el electrolito contiene ácido nítrico.
- 45 16. El uso de una composición de aleación que comprende un 0,71-2,5 % de Zn en que la aleación, aparte del contenido de Zn, es una aleación de la serie 1XXX de aleaciones de aluminio en forma de plancha litográfica.

Figura 1: Esquema de la forma de onda de c.a. en ácido nítrico

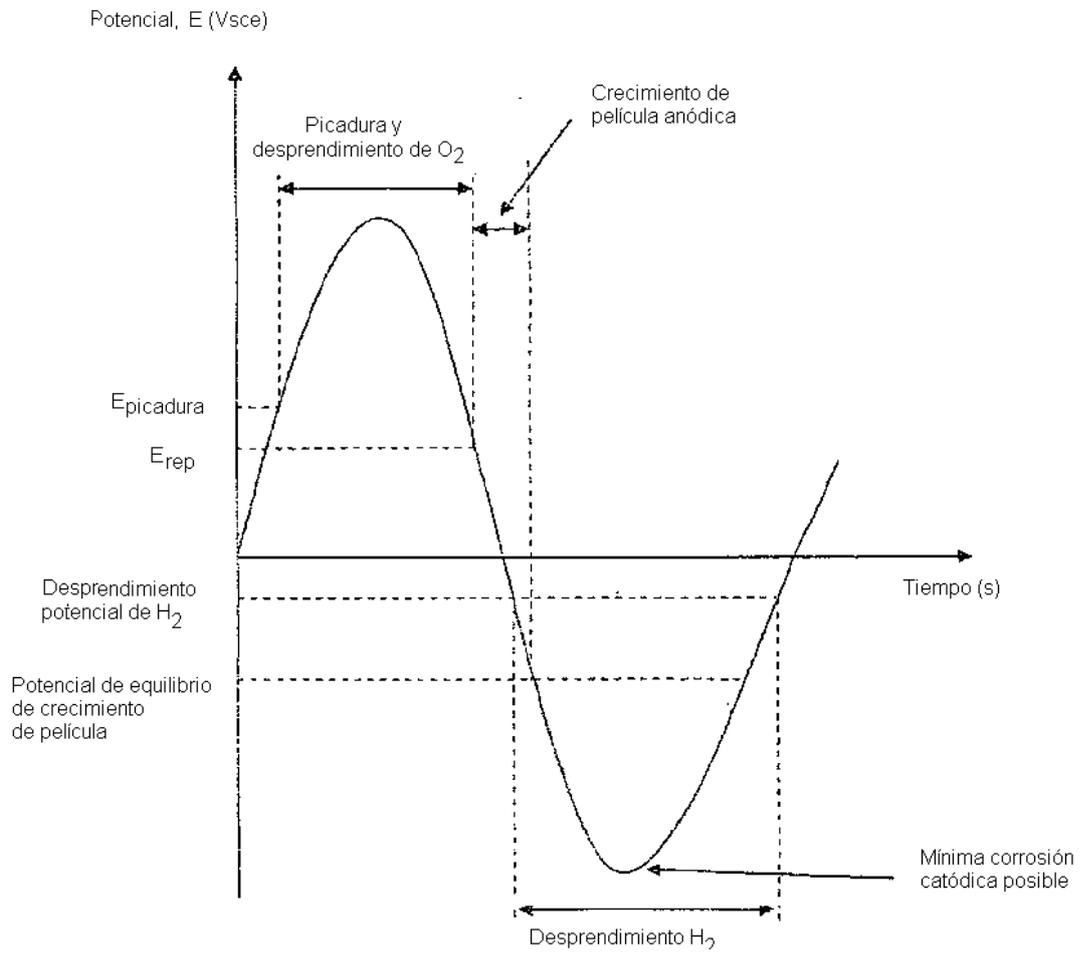


Figura 2: Esquema de forma de onda de c.a. en ácido clorhídrico puro

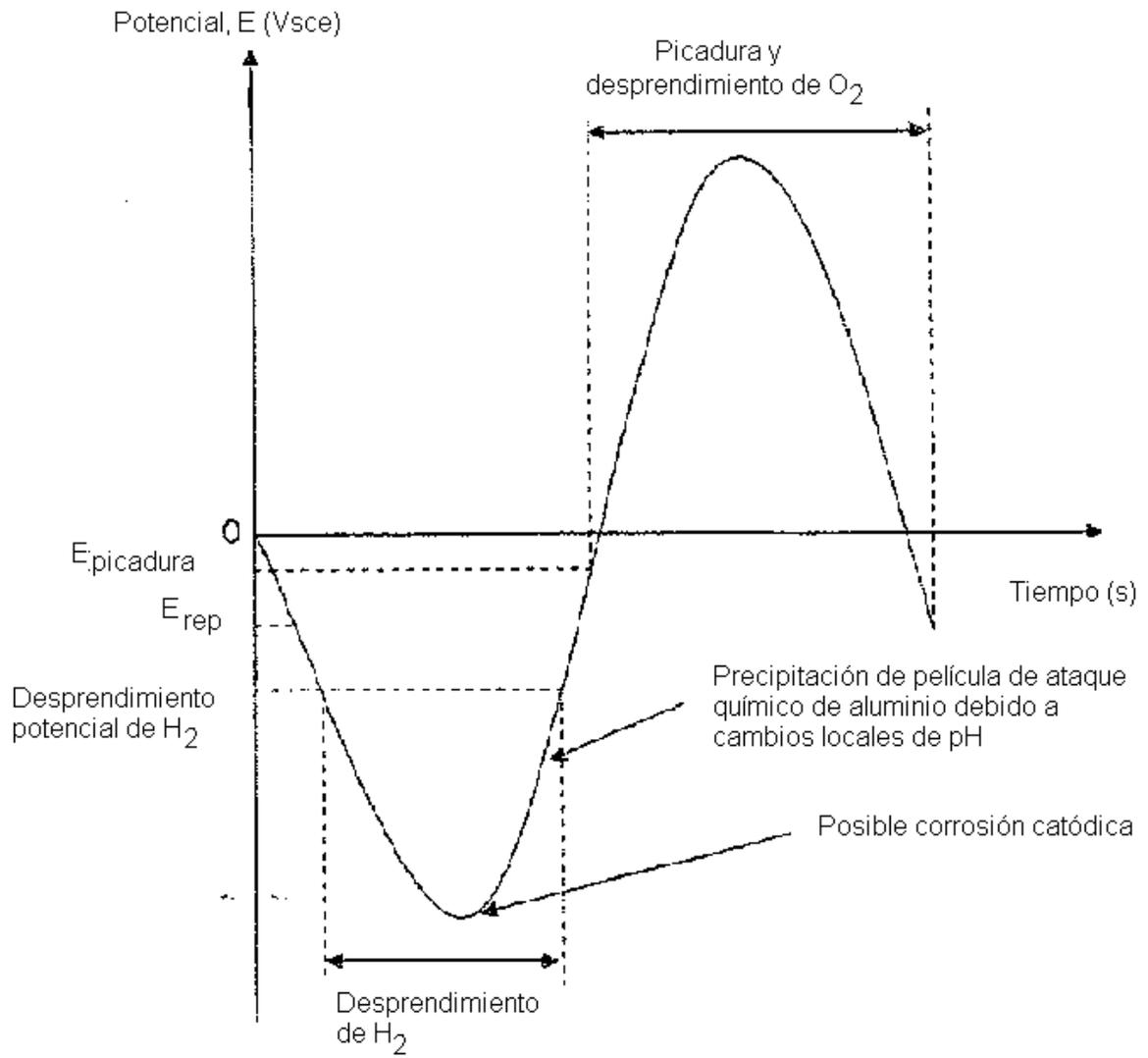


Figura 3: Material de referencia comercial AA1050A electro-granulado durante 15 s a 15 V

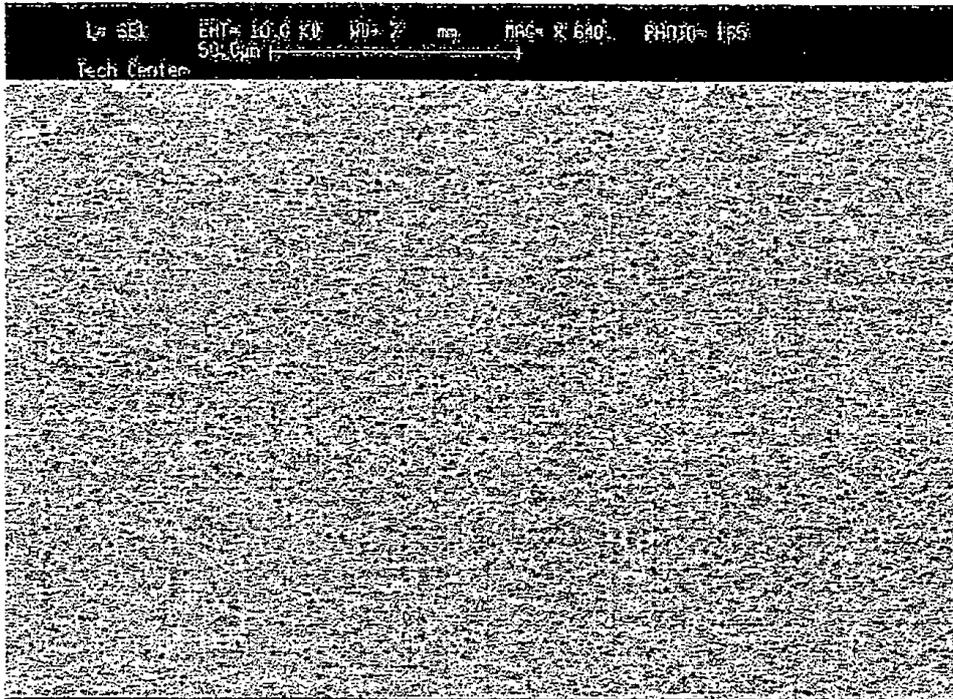


Figura 4: AA1050A con un 1 % de Zn, electro-granulado durante 10 s a 15 V

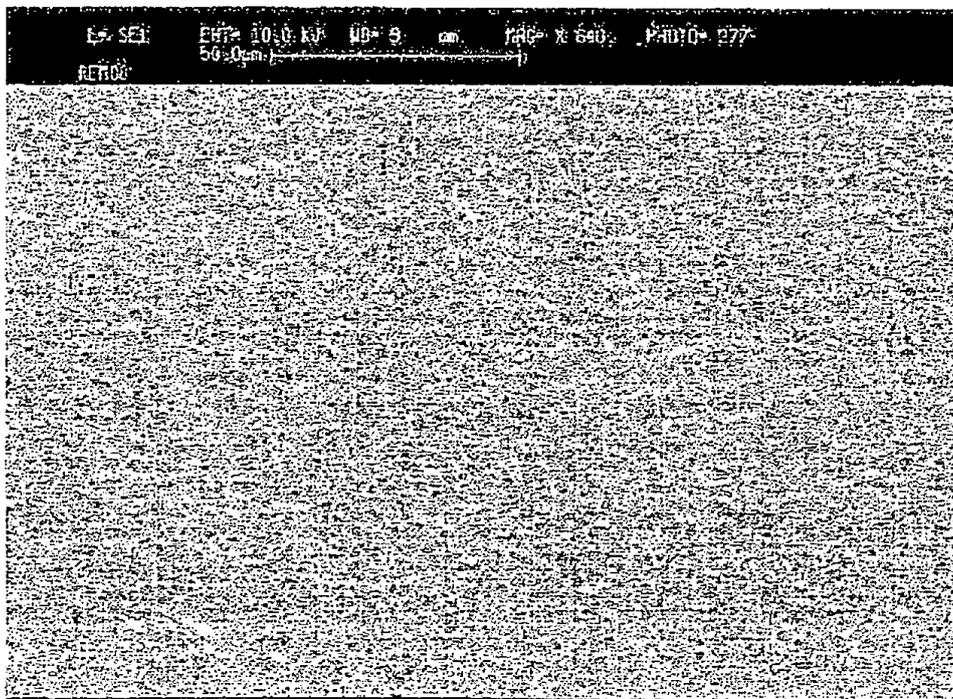


Figura 5: La disminución del porcentaje de área de la superficie que consiste en meseta con tiempo de electrogranulación creciente para un producto comercial AA1050A electro-granulado a 15 V para diferentes duraciones

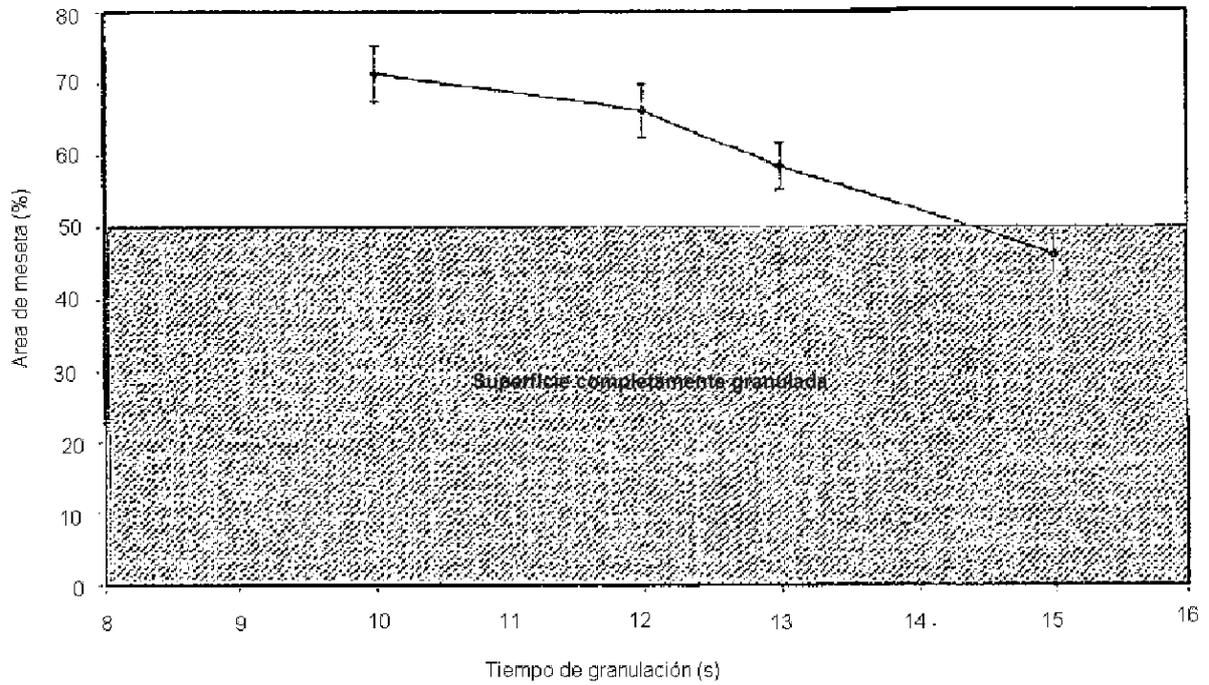


Figura 6: tiempo transcurrido y densidad de carga usada para obtener una superficie completamente granulada a un voltaje constante (15 V) para diversas adiciones de Zn a AA1050A

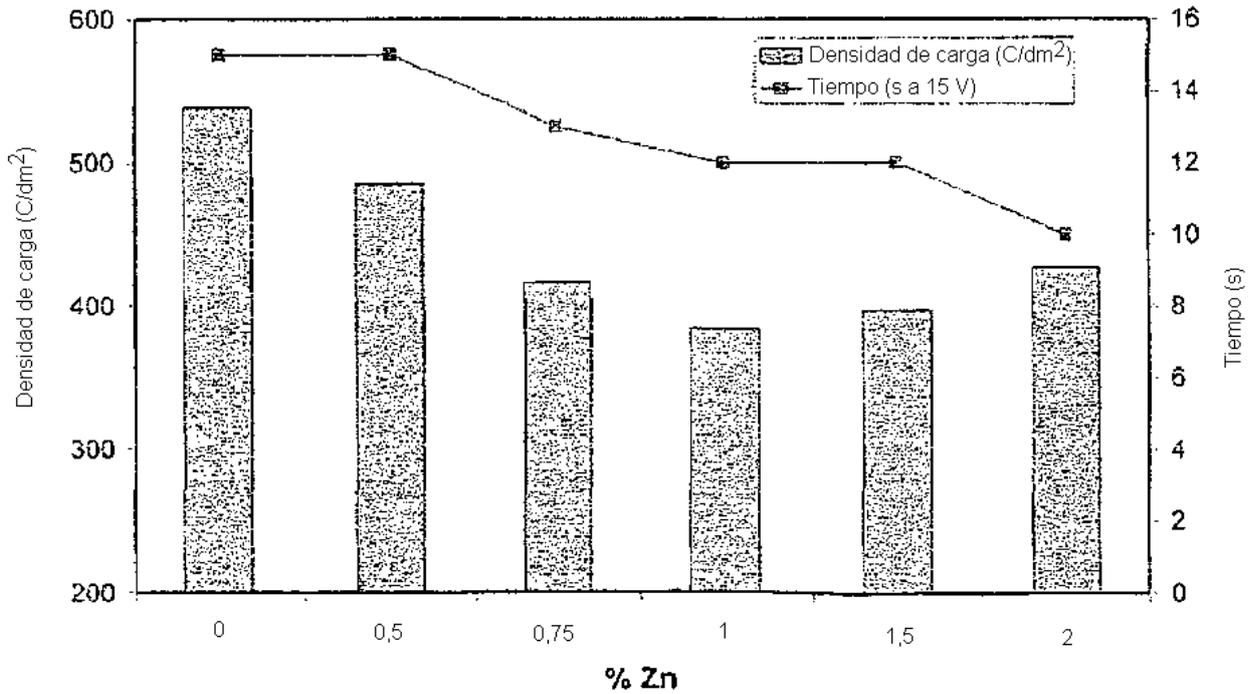


Figura 7: Topografía superficial de una aleación de AA1050A con un 2,75 % en peso de Zn tras electro-granulación a 15 V durante 10 s que muestra el ataque superficial localizado no deseado



Figura 8: AA3103 tras electro-granulación durante 15 s a 15 V

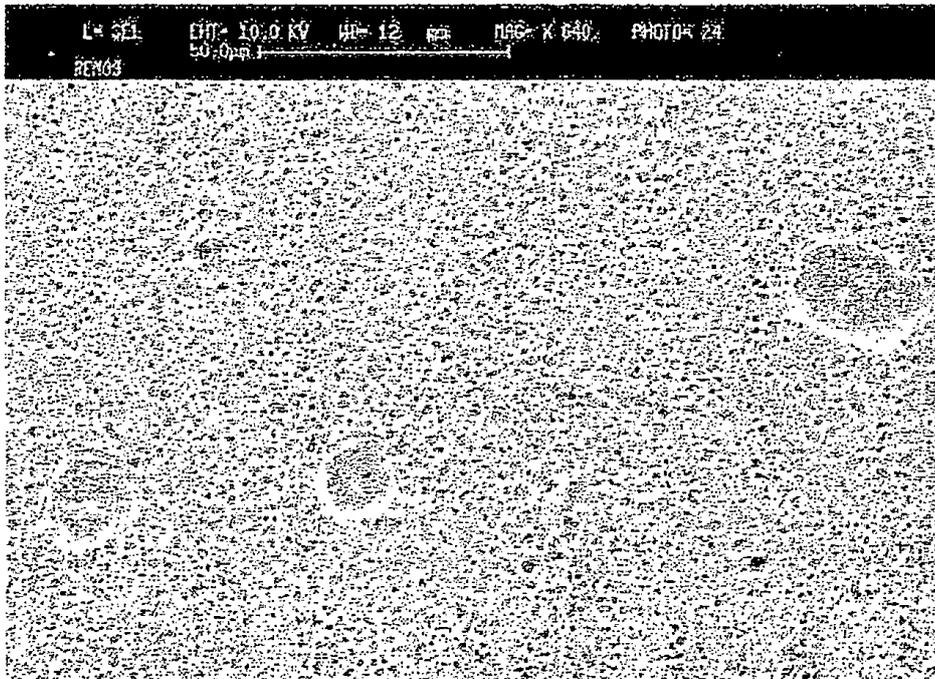


Figura 9: AA3103 con un 0,75 % en peso de Zn tras electro-granulación durante 15 s a 15 V

