

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 568 227**

51 Int. Cl.:

**C23C 22/83** (2006.01)

**B32B 15/04** (2006.01)

**C23C 22/12** (2006.01)

**C23C 22/73** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.10.2009 E 09818968 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.03.2016 EP 2336391**

54 Título: **Material metálico que tiene excelente resistencia a la corrosión**

30 Prioridad:

**08.10.2008 JP 2008262182**

**08.10.2008 JP 2008262216**

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

**28.04.2016**

73 Titular/es:

**NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL  
CORPORATION (100.0%)**

**6-1, Marunouchi 2-chome, Chiyoda-ku  
Tokyo 100-8071, JP**

72 Inventor/es:

**SHOJI, HIROMASA y  
KOOKA, NORIYUKI**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 568 227 T3**

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

**DESCRIPCIÓN**

Material metálico que tiene excelente resistencia a la corrosión

**Campo Técnico**

5 La presente invención se refiere a un material metálico que tiene una película protectora que tiene lubricidad y resistencia la corrosión.

Se reivindica prioridad sobre la Solicitud de Patente Japonesa nº. 262282, presentada el 8 de octubre le 2008, y sobre la Solicitud de Patente Japonesa nº. 262216, presentada el 8 de octubre le 2008, cuyos contenidos se incorporan aquí por referencia.

**Técnica Antecedente**

10 En un procedimiento plástico de materiales metálicos en frío tal como un procedimiento de estirado de alambre, un procedimiento de compresión o similar, generalmente se forma en la superficie del material metálico procesado una película para lubricar un material procesado y una herramienta con el fin de evitar que se adhieran mutuamente. En cuanto al método para formar una película sobre la superficie de un material metálico procesado, tal método se clasifica por aproximación en método (I) que incluye la fijación de un material protector de película o un lubricante directamente a la superficie del material metálico procesado, y un método (II) que incluye la formación de una película protectora sobre la superficie del material metálico procesado por aplicación de un tratamiento de conversión química, y la formación posterior de una película lubricante sobre la capa superior de la película protectora.

15 Puesto que es fácil aplicar un método (I) que incluye adherir un material protector de película o un lubricante directamente a la superficie de un material metálico procesado, es ventajoso aplicarlo en cuanto a que sustancialmente no es necesario manipular un líquido de tratamiento.

20 Sin embargo, una película formada de acuerdo con un método (I) no tiene una adherencia suficiente a un metal subyacente. En particular, en un proceso de planchado en el que el material metálico está en contacto con un molde bajo una fuerte presión de la superficie, la película lubricante se puede desprender del material metálico durante la operación. Además, en un procedimiento en el que se deforma mucho un material metálico procesado, la película lubricante puede no acoplarse a la deformación del material metálico procesado, por lo que la película lubricante se puede exfoliar y separarse. Además de un defecto en la película lubricante, se puede generar fácilmente una porción extremadamente delgada de película y producirse fácilmente una porción rota de película incluso sobre una película formada sobre un metal subyacente. Por tanto, la película formada de acuerdo con el método (I) puede no desarrollar suficientemente su función como película protectora. Por esa razón, en un procedimiento plástico en frío tal como un procedimiento de estiramiento de alambre metálico, un procedimiento de estiramiento y similar, se aplica frecuentemente un método (II) que incluye formar una película protectora mediante aplicación de un tratamiento químico de conversión y formar luego una película lubricante sobre la capa superior de la película protectora con el fin de obtener una película que tiene alta lubricidad y fuerte adherencia.

25 30 Son conocidas una película basada en un compuesto fosfato y una película de compuesto oxalato como películas protectoras formadas por tratamiento de conversión química. Estas películas protectoras tienen una adherencia alta a la superficie de un material metálico procesado. Sin embargo, las películas protectoras tienen una resistencia a la corrosión insuficiente. Como resultado de ello, se genera corrosión y oxidación en un material metálico debido a los cambios ambientales que se producen cuando se transporta el material metálico, deteriorándose considerablemente el valor del producto. Por tanto, desde el punto de vista de la calidad no son preferibles las películas protectoras. Por esa razón, se requiere marcadamente tener una película que tenga una excelente resistencia a la corrosión y una lubricidad sostenible en procedimientos severos, y una película para resolver los problemas mencionados y un método para formar la película que se ha propuesto.

35 40 Cuando se usa una película de un compuesto inorgánico cristalino se puede exponer al exterior un metal de base al extruir a través de un hueco entre los cristales. Por tanto. La porción de metal expuesta se oxida fácilmente y se deteriora su resistencia a la corrosión. En el Documento de Patentes 1 se propone una técnica en la que como soporte se usa una película protectora formada mezclando un compuesto inorgánico cristalino, tal como sulfato, y un material inorgánico amorfo tal como silicato como película protectora, aplicando la técnica para mejorar la función. Sin embargo, la película de material inorgánico amorfo, que es la superficie exterior, tiene una mala adherencia con la película lubricante. Por tanto, En el Documento de Patente 1 se propone un método que incluye fijar la rugosidad de superficie de la película de material inorgánico amorfo, que es la superficie exterior a de 2 a 10  $\mu\text{m}$  para aumentar la propiedad retentiva y la adherencia de una película lubricante. Sin embargo, es imposible obtener la adherencia y la lubricidad requeridas para procedimientos severos tales como un procedimiento de estiramiento de alambre, un procedimiento de estiramiento, un procedimiento de compresión y similar.

45 50 55 En el Documento de Patente 2, se discute una película protectora que se obtiene de acuerdo con un método simple

que incluye mezclar con agua silicatos alcalinos específicos. El silicato alcalino presenta como película protectora una resistencia a la corrosión satisfactoria. Pero cuando se aplica un componente lubricante sobre la película protectora, la adherencia de la película protectora a la película lubricante es insuficiente, lo que deteriora la lubricidad. Además, cuando la película contiene un componente lubricante, es imposible para la película tener lubricidad y propiedades protectoras (resistencia a la corrosión) y se deterioran ambas propiedades.

En el Documento de Patente 3, como método para producir una película satisfactoria con propiedades de antioxidación y anticorrosión, los presentes inventores han propuesto un procedimiento para producir una película de óxido o una película de hidróxido de un metal, que incluye aplicar un método de precipitación en fase líquida en el que se aplica sobre la superficie de un metal subyacente una solución acuosa de un compuesto de flúor. En el Documento de Patente 4 los presentes inventores han propuesto formar una película hecha de un compuesto oxiácido o un compuesto hidrógenooxiácido, que es un elemento en un grupo IVA, sobre la superficie de un metal subyacente como película satisfactoria para antioxidación y anticorrosión.

De acuerdo con el método descrito en el Documento de Patente 3, es posible obtener una película de óxido de zirconio que exhibe resistencia a la corrosión a causa de la propiedad barrera. Sin embargo, cuando un material metálico se somete a procedimientos severos tales como un proceso de estiramiento de alambre, un procedimiento de compresión y similar, la película puede no tener una resistencia a la corrosión suficientemente excelente. Por otra parte de acuerdo con el método descrito en el Documento de Patente 4, es posible obtener un conjunto acoplado de ambos procedimientos de un compuesto oxiácido o un compuesto de hidrogenooxiácido, que es un elemento en un grupo IVA, tal como zirconio, y resistencia a la corrosión debida a la propiedad barrera. Sin embargo, dado que la estructura de la barrera es simple y no es una estructura laminada que está inclinada, la película puede no tener una resistencia a la corrosión suficiente en condiciones corrosivas que contienen un factor de corrosión complicado y un factor de corrosión fuerte.

En el Documento de Patente 5 se da cuenta de una hoja de acero que está revestida de una película de material compuesto de fosfato superior en resistencia a la corrosión, la lubricidad y la adherencia del revestimiento, caracterizada por tener una capa de película de fosfato de zinc compuesta por fosfato tribásico de zinc compuesta predominantemente por fosfato de zinc tribásico y una película compleja de fosfato de zinc de la capa de cabecera de la película que predominantemente está compuesta por un fosfato combinado con uno o varios metales seleccionados entre el grupo constituido por Mg, Al, Co, Mn, Ca y Ni, y un lubricante sólido.

En el Documento de Patente 6, se da cuenta de un alambre de acero que está revestido de una película de fosfato de zinc antes del estiramiento del alambre y en el que se aplica sobre la película el preventivo de oxidación, siendo el depósito de la película de zinc de 5 a 9 g/m<sup>2</sup> y el tamaño medio de grano de cristal del fosfato de zinc  $\leq 150 \mu\text{m}$ . Además, para prevenir la oxidación se aplica caliza apagada de 0,5 a 2,0 g/m<sup>2</sup> como agente preventivo antioxidante.

#### Documentos de la Técnica Anterior

Documentos de Patente

[Documento de Patente 1] Solicitud de Patente Japonesa no examinada, primera publicación n° 2003-191007

[Documento de Patente 2] Solicitud de Patente Japonesa no examinada, primera publicación n° 2003-55682

[Documento de Patente 3] Publicación Internacional n° WO2003/048416

[Documento de Patente 4] Solicitud de Patente Japonesa no examinada, primera publicación n° H11-61431

[Documento de Patente 5] JP-A-2002 012983

[Documento de Patente 6] JP-A-2006 187789

#### Discusión de la Invención

Problemas a resolver por la invención

La presente invención proporciona un material metálico que tiene una película protectora que tiene una función protectora fuerte que presenta una resistencia a la corrosión excelente y una propiedad antioxidante incluso en condiciones adversas tales como cambios ambientales de la función que se producen cuando se transporta un material metálico, y puede ser un soporte (vehículo) suficiente para formar una película lubricante sostenible en procedimientos severos.

Medios para resolver los Problemas

La presente invención se practica para resolver los problemas antes mencionados y los detalles son como sigue.

(1) Un primer aspecto de la presente invención es un material metálico que tiene un metal subyacente y una película basada en un compuesto fosfato, que está dispuesta sobre la superficie del metal subyacente y tiene una

parte de la superficie, en la que la película basada en el compuesto fosfato consiste en un compuesto fosfato y un compuesto fosfato basado en Zr que está dispersado en la parte superficial de la película basada en el compuesto fosfato.

- 5 (2) En cuanto al material metálico de acuerdo con (1), la película basada en compuesto fosfato puede contener Zr en una cantidad igual a o superior a  $1 \text{ mg/m}^2$ .
- (3) En cuanto al material metálico de acuerdo con (1) y (2), la película basada en compuesto fosfato puede contener zinc.
- (4) En cuanto a los materiales metálicos de acuerdo con (1) a (3), un compuesto fosfato de la película basada en compuesto fosfato puede ser principalmente fosfato de zinc.
- 10 (5) En cuanto a los materiales metálicos de acuerdo con (1) a (4), iguales o superiores a 75% en masa de Zr contenido en la película basada en compuesto fosfato pueden existir en un área de la superficie a una profundidad de 50% en la dirección del espesor de la película basada en compuesto fosfato.
- (6) En cuanto al material metálico de acuerdo con (1) y (5), la película basada en compuesto fosfato puede incluir capas plurales que tienen como mínimo una capa que contiene Zr y como mínimo una capa que no contiene Zr, y la capa más alta de las capas plurales puede contener la cantidad mayor de Zr.
- 15 (7) En cuanto al material metálico de acuerdo con (1) y (6), la cantidad de adherencia total de la película basada en compuesto fosfato puede ser igual a  $1 \text{ g/m}^2$  o más alta, e igual a  $1 \text{ g/m}^2$  o menor que  $20 \text{ g/m}^2$  en términos de P.
- (8) Los materiales metálicos de acuerdo con de (1) a (7) pueden incluir además una película lubricante dispuesta sobre la película de compuesto basado en fosfato de Zr.
- 20 (9) En cuanto a los materiales metálico de acuerdo con (1) a (8) el componente principal de la superficie del metal subyacente puede ser hierro.
- (10) Un segundo aspecto de la presente invención es un material metálico que tiene un metal subyacente, una película metálica basada en un compuesto fosfato dispuesta en la superficie del metal subyacente; y una película de compuesto fosfato basado en Zr dispuesta sobre la superficie de la película basada en compuesto fosfato, en el que la película de compuesto fosfato basado en Zr consiste en un fosfato de zirconio o un hidrogenofosfato de zirconio.
- 25 (11) En cuanto a los materiales metálicos de acuerdo con (10). la cantidad de adherencia de la película de compuesto fosfato basado en Zr puede ser igual a  $1 \text{ mg/m}^2$  o mayor que  $1 \text{ mg/m}^2$  e igual a o inferior a  $200 \text{ mg/m}^2$  en términos de Zr.
- 30 (12) En cuanto a los materiales metálicos de acuerdo con (10) y (11), la cantidad de adherencia de la película basada en compuesto de fosfato puede ser igual a  $1 \text{ mg/m}^2$  o mayor que  $1 \text{ g/m}^2$  e igual a o inferior a  $20 \text{ g/m}^2$  en términos de P.
- (13) En cuanto a los materiales metálicos de acuerdo con (10) a (12), la película basada en compuesto fosfato puede ser una película de fosfato de zinc.
- 35 (14) Los materiales metálicos de acuerdo con (10) a (13) pueden incluir además una película lubricante dispuesta sobre la película de compuesto fosfato basado en Zr.
- (15) En cuanto a los materiales metálicos de acuerdo con (10) a (14), el componente principal de la superficie del metal subyacente puede ser hierro.
- 40 (16) Un tercer aspecto de la presente invención es un método para producir un material metálico, que incluye formar una película basada en fosfato de zinc sobre la superficie de un metal subyacente; y dispersar un compuesto fosfato basado en Zr sobre una parte de capa superior en la película basada en fosfato de zinc por inmersión del metal subyacente sobre el que se forma la película basada en fosfato de zinc en un tratamiento líquido preparado mezclando y disolviendo fosfato de zinc y un compuesto basado en Zr, a lo que sigue el mantenimiento caliente de la mezcla por calor.
- 45 (17). En cuanto al método para producir un material metálico de acuerdo con (16), la relación molar de Zr a P (ion Zr/ion P) en el líquido de tratamiento puede ser de 0,0003 a 0,09
- (18) En cuanto a métodos para producir un material metálico de acuerdo con (16) y (17), la concentración molar de un ion Zr en el líquido de tratamiento puede ser de 0,001 mol/l a 0,1 mol/l.
- 50 (19) En cuanto a métodos para producir un material metálico de acuerdo con (16) a (18), la inmersión del metal subyacente se puede hacer durante 1 a 20 minutos.
- (20) En cuanto a métodos para producir un material metálico de acuerdo con (16) a (19), la temperatura del líquido

de tratamiento puede ser de 40 a 90°C.

(21) Entre los métodos para producir un material metálico de acuerdo con (16) a (20) pueden figurar la formación de una capa jabonosa sobre la superficie del material metálico por inmersión del material metálico en una solución de estearato sódico o una solución de jabón de caliza.

5 (22) Una cuarta realización de la presente invención es un método para producir un material metálico, que incluye formar una película basada en fosfato de zinc sobre la superficie de un metal subyacente, y formar una película de compuesto de fosfato basado en Zr que consiste en un fosfato de zirconio o un hidrogenofosfato de zirconio en la película basada en fosfato de zinc por inmersión del metal subyacente sobre el que se forma la película basada en fosfato de zinc en un tratamiento con líquido preparado añadiendo un compuesto basado en Zr a ácido fosfórico, a lo que sigue la mezcla, disolución o mantenimiento caliente de la mezcla por calentamiento.

10 (23). En cuanto al método para producir un material metálico de acuerdo con (22), la relación molar de Zr a P (ion Zr/ion P) en el líquido de tratamiento puede ser de 0,1 a 1.000.

(24) En cuanto a los métodos para producir un material metálico de acuerdo con (22) y (23), la concentración molar de un ion Zr en el líquido de tratamiento puede ser de 0,001 mol/l a 1 mol/l.

15 (25). En cuanto a los métodos para producir un material metálico de acuerdo con (22) a (24), la inmersión del metal subyacente puede realizarse durante 1 a 20 minutos.

(26). En cuanto a los métodos para producir un material metálico de acuerdo con (22) a (25), la temperatura del líquido de tratamiento puede ser de 40 a 90°C.

20 (27), Entre los métodos para producir un material metálico de acuerdo con (22) a (26) pueden figurar formar una capa jabonosa sobre la superficie del material metálico por inmersión del material metálico en una solución de estearato sódico o una solución de jabón de caliza.

#### Efectos de la Invención

25 De acuerdo con el primer aspecto de la presente invención descrita en (1), cuando una película basada en un compuesto fosfato, película basada en compuesto fosfato que consiste en un compuesto fosfato y un compuesto fosfato basado en Zr que está dispersado en su parte superficial, se forma sobre la superficie de un metal subyacente, es posible obtener un material metálico que tiene una resistencia a la corrosión excelente.

De acuerdo con la invención descrita en (2) a (7), es posible obtener un material metálico que tiene una resistencia a la corrosión excelente.

30 De acuerdo con la invención descrita en (8), formando una película lubricante sobre una película basada en un compuesto de fósforo que contiene Zr. se puede obtener un material metálico que tiene lubricidad y excelente resistencia a la corrosión.

De acuerdo con la invención descrita en (9) se puede obtener un material metálico capaz de presentar los efectos antes mencionados a un coste bajo en comparación con el caso de usar metal revestido o similar como material subyacente.

35 De acuerdo con la invención descrita en (10), es posible obtener excelente resistencia a la corrosión disponiendo una película de compuesto fosfato basado en Zr, película de compuesto fosfato basado en Zr que consiste en un fosfato de zirconio o un hidrogenofosfato de zirconio sobre la superficie de una película basada en compuesto fosfato.

40 De acuerdo con las invenciones descritas en (11) a (13), es posible obtener un material metálico que además tiene una excelente y estable resistencia a la corrosión.

De acuerdo con la invención descrita en (14), es posible obtener un material metálico que tiene excelente lubricidad y excelente resistencia a la corrosión formando una película lubricante sobre una película de compuesto fosfato basado en Zr.

45 De acuerdo con la invención descrita en (15), es posible obtener un material metálico capaz de exhibir los efectos antes mencionados a un coste bajo cuando se compara con el caso de usar un metal revestido o similar como metal subyacente.

De acuerdo con las invenciones descritas en (16) a (27), es posible producir un material metálico que tiene excelente resistencia a la corrosión. En particular, de acuerdo con las invenciones descritas en (21) y (27), es posible producir un material metálico que tiene resistencia a la corrosión y lubricidad.

50 Como se ha mencionado antes, de acuerdo con la presente invención es posible formar una fuerte película protectora que tiene alta resistencia a la corrosión a la vez que se mantiene la lubricidad sin cambiar notablemente los usuales materiales y procedimientos.

Como resultado, se asegura una capacidad de procesamiento estable durante un proceso de estiramiento de alambre y también que el material metálico sea capaz de sostener suficientemente propiedades de película protectora después de finalizar el procedimiento. Por tanto es posible obtener una calidad estable sin incurrir en corrosión y productos de oxidación incluso cuando en el transporte se presenten cambios ambientales.

## 5 Breve Descripción de los Dibujos

La Fig. 1 es una vista que ilustra una estructura de película de un material metálico de acuerdo con la primera realización de la presente invención.

La Fig. 2 es una vista que ilustra una estructura de película de un material metálico de acuerdo con la segunda realización de la presente invención.

10 La Fig. 3A es una vista que ilustra una situación antes de aplicar la presión de moldeo P en un ensayo de punta usado para evaluar la lubricidad.

La Fig. 3B es una vista que ilustra una situación después de aplicar la presión de moldeo P en un ensayo de punta usado para evaluar la lubricidad.

## Realizaciones de la Invención

15 Seguidamente se describirá haciendo referencia a la Fig. 1 una primera realización de la presente invención.

Como compuesto fosfato que contiene Zr (zirconio), que exhibe una resistencia a la corrosión excelente como película formada sobre un metal subyacente, existen diversos compuestos y configuraciones. Entre ellos, los presentes inventores han encontrado que una película principalmente compuesta por un compuesto fosfato basado en Zr por ejemplo, representado por fosfato de zirconio e hidrogenofosfato de zirconio tiene una propiedad barrera excelente.

20 Hay varios métodos para formar la película de compuesto fosfato basado en Zr. Sin embargo, por ejemplo, es posible formar una película haciendo un líquido de tratamiento, en el que un compuesto basado en Zr (por ejemplo,  $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$  y  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$  son representativos) y ácido fosfórico se mezclan y disuelven, para tener contacto con la superficie de un metal subyacente.

25 La película de compuesto fosfato basado en Zr así obtenida tiene una propiedad barrera excelente. Sin embargo, cuando la película de compuesto fosfato basado en Zr se usa sola, la película puede tener una resistencia a la corrosión insuficiente. Con el fin de mejorar la resistencia a la corrosión, se considera aumentar la cantidad de adherencia de la película de compuesto fosfato basado en Zr. Sin embargo, en ese caso, la capacidad de procesamiento y la resistencia mecánica de la película de compuesto fosfato basado en Zr se deterioran y también se deteriora la resistencia de adherencia al sustrato. Por tanto es imposible obtener la capacidad de procesamiento y la resistencia a la corrosión requeridas finalizado el procesamiento. Con el fin de resolver los problemas, en esta  
30 realización se usa un compuesto fosfato basado en Zr en combinación con las otras películas basadas en fosfato. Como resultado, es posible exhibir excelentes propiedades tales como adherencia a una película lubricante en condiciones severas y resistencia a la corrosión después de completar el procedimiento, así como una resistencia a la corrosión y capacidad de procesamiento excelentes.

35 La Fig. 1 es una vista que ilustra una estructura de película de un material metálico de acuerdo con una primera realización de la presente invención. Por razones de conveniencia, en la Fig. 1 se muestra una estructura en la que como sustrato en la presente invención se usa un metal subyacente en forma de placa. Sin embargo, en la presente invención se usan como sustrato un material cilíndrico alambre y un material cilíndrico. De acuerdo con la  
40 realización, como se muestra en la Fig. 1, se dispone, en el metal 2 subyacente, que es el sustrato, una película 3 basada en compuesto fosfato que contiene un compuesto 3a de fosfato basado en Zr, consistiendo la película de compuesto fosfato basado en Zr en un fosfato de zirconio o un hidrogenofosfato de zirconio, situado sobre una parte de su superficie. En la película 3 basada en compuesto fosfato que contiene el compuesto 3a de fosfato basado en Zr se puede disponer una película lubricante 5. Entre los ejemplos del metal subyacente 2 que es el  
45 sustrato, figuran un material laminado de acero cuyo componente principal es hierro, tal como acero laminado en frío y varilla de alambre; un material de acero tratado en la superficie (un material de acero galvanizado por inmersión, un material de acero electrogalvanizado, un material de acero revestido con aleación Zn-Al-Mg y similares) y otros materiales además de acero, material de aluminio y material de magnesio. De acuerdo con la presente invención, los metales que contienen hierro en una cantidad de 50% o más se definen como metales cuyo  
50 componente principal es hierro. De acuerdo con esta realización se emplea una estructura de película en la que el compuesto fosfato 3a basado en Zr está dispersado en la parte de la superficie de la película 3 basada en compuesto fosfato obtenido por un tratamiento de conversión química común. Por tanto, no hay necesidad de un cambio grande de equipos y tratamientos usados en el tratamiento de conversión química y no hay aumentos de costes. Además, puesto que la presente invención emplea la estructura de película mencionada, la película antes  
55 mencionada, la película 3 basada en compuesto fosfato tiene una gran afinidad a favor del compuesto 3a de fosfato basado en Zr. Consecuentemente, de acuerdo con la estructura de la película de esta realización es posible

conseguir para la película basada en compuesto fosfato obtener una excelente resistencia a la corrosión debido al compuesto fosfato 3a basado en Zr a la vez que se asegura la adherencia. Por tanto, es posible exhibir las excelentes propiedades mencionadas.

5 Aquí la película 3 basada en compuesto fosfato, que es la matriz de la película, indica una película en la que el compuesto fosfato (incluido un compuesto hidrogenofosfato (después se aplicará el mismo)) es el componente principal. Además, la película en la que un compuesto fosfato es el componente principal puede ser una película hecha de sustancialmente 100% de un compuesto fosfato. Entre los ejemplos de compuesto fosfato a usar figuran fosfato de zinc, fosfato ferroso de zinc, fosfato cálcico y fosfato de hierro, dependiendo en una clase de una de sus sales. Sin embargo es preferible usar fosfato de zinc, o fosfato ferroso de zinc. Debe tenerse en cuenta que la película basada en compuesto de fosfato que contiene manganeso o níquel tiende a ennegrecerse en comparación con la película que no los contiene. Consecuentemente, es preferible mezclar sólo la cantidad mínima inevitable. En cuanto al ennegrecimiento, aunque se presume que es debido a la formación de un microcristal son desconocidos el mecanismo detallado y el efecto de elementos que no son manganeso y níquel.

15 La película formada usando fosfato de zinc se forma generalmente sometiendo la superficie de un metal subyacente tal como material de acero a un tratamiento de conversión química. Por tanto, la película formada usando fosfato de zinc tiene una adherencia excelente al metal subyacente y la temperatura de tratamiento es relativamente baja. Consecuentemente, la película de fosfato de zinc se usa ampliamente como película protectora de un material metálico. Esta realización se describirá más adelante con referencia a un ejemplo en el que se usa una película 3' basada en fosfato de zinc como película 3 basada como compuesto fosfato, que es la matriz de la película.

20 Primeramente se forma previamente la película 3' basada en fosfato de zinc sobre el metal subyacente 2, que es el sustrato. La película 3' basada en fosfato de zinc puede contener fosfato de zinc, fosfato ferroso de zinc y similares. También es posible que la película 3' basada en fosfato de zinc contenga otros elementos metálicos en un intervalo en el que no tengan un efecto perjudicial sobre propiedades y aspecto. En cuanto a las especies metálicas contenidas en la película 3' basada en fosfato de zinc, es preferible que el potencial de electrodo estándar sea igual a o inferior al potencial de electrodo estándar del componente metálico que constituye principalmente el sustrato. Cuando el metal subyacente 2 son hierro y acero, el zinc y el aluminio, que tienen un potencial de electrodo estándar más bajo que el del hierro, no deterioran la resistencia a la corrosión del sustrato, pero especies metálicas tales como cobre y plata que tienen un potencial de electrodo estándar más alto que el del hierro pueden deteriorar la resistencia a la corrosión del metal subyacente a causa de que se ha formado una celda local cuando el sustrato no se ha cubierto suficientemente con estos metales. Además, como se ha mencionado antes, es preferible, que el sustrato no contenga manganeso ni níquel.

25 La formación de la película 3' basada en fosfato de zinc puede realizarse por un tratamiento químico de conversión en el que se use un líquido de tratamiento de fosfato de zinc (un primer líquido de tratamiento). En cuanto a condiciones de tratamiento se pueden aplicar condiciones comúnmente conocidas. Además, la cantidad de adherencia de la película 3' basada en fosfato de zinc, puede ser igual a la cantidad de adherencia para un tratamiento de película basada en fosfato de zinc de la superficie del material de acero común. Dicho de otra manera, la cantidad de adherencia de la película 3' basada en fosfato de zinc en la película 3' basada en fosfato de zinc preferiblemente es de 1 a 20 g/m<sup>2</sup> y, más preferiblemente, de 1 a 10 g/m<sup>2</sup> en términos de P. Cuando la cantidad de adherencia de la película 3' basada en fosfato de zinc es menor que 1 g/m<sup>2</sup> la cobertura de la película 3' basada en fosfato de zinc en el metal subyacente 2 es insuficiente de manera que las propiedades de la película pueden no haberse verificado suficientemente. Además, cuando la cantidad de adherencia de la película 3' basada en fosfato de zinc es mayor que 20 g/m<sup>2</sup>, un balance de la película y la cantidad de Zr a añadir posteriormente son perjudiciales, de manera que la película puede tener una resistencia a la corrosión insuficiente.

35 Seguidamente se dispersa en la parte de la superficie de la película 3a (fosfato de zirconio o hidrogenofosfato de zirconio). Con el fin de dispersar el compuesto 3a de fosfato basado en Zr, se realiza por ejemplo un tratamiento usando un líquido de tratamiento (un segundo líquido de tratamiento) preparado añadiendo un compuesto basado en Zr ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>, ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y similar) al líquido de tratamiento de fosfato de zinc, que es una base, mezclando, disolviendo y manteniendo caliente seguidamente la mezcla por calentamiento a 40°C-90°C, más preferiblemente a 70-90°C. aún más preferiblemente en torno a 80°C. Es preferible que la relación molar de un ion Zr a P (ion Zr/ion P) en un líquido de tratamiento sea de 0,0003 a 0,09. Es preferible que la relación molar de un ion Zr en el líquido de tratamiento sea de 0,001 mol/l a 0,1 mol/l. De acuerdo con esta realización, como método de tratamiento para contener el compuesto 3a de fosfato basado en Zr en la parte superficial de la película 3' basada en fosfato de zinc, se ha ejemplificado un procedimiento que incluye sumergir un metal 2 subyacente sobre el que se forma una película 3' basada en fosfato de zinc antes del segundo líquido de tratamiento durante 1 a 20 min, más preferiblemente durante aproximadamente 1 a 5 min y aún más preferiblemente, durante aproximadamente 3 a 4 min. Luego es posible formar la película 3' basada en fosfato de zinc en la que el compuesto 3a está dispersado y contenido en su parte superficial.

Con el fin de tener un efecto sobre la eficiencia y uniformidad de la película, es permisible agitar apropiadamente el líquido de tratamiento y oscilar el sustrato.

Como resultado, es posible obtener la película 3' basada en fosfato de zinc en la que el compuesto 3a fosfato basado en Zr está dispersado y contenido en su parte superficial, que cubre una parte defectuosa en una zona más profunda que la parte superficial de la película 3' basada en fosfato de zinc. Por tanto, se aumenta la propiedad barrera de la película y el compuesto 3a de fosfato basado en Zr se dispersa y existe luego en la parte de la capa superior de la película 3' basada en fosfato de zinc mientras que el fosfato de zinc es un componente de matriz de la película. Consecuentemente, puesto que la resistencia a la corrosión del compuesto 3a fosfato basado en Zr tal como la propiedad barrera se mejora grandemente, se puede mejorar la función de la película como una película protectora que tiene una resistencia a la corrosión excelente.

Lo antes mencionado es un ejemplo de una película de doble capa. Sin embargo, es posible obtener una estructura de película que tiene capas plurales repitiendo el tratamiento. Además, cambiando la concentración del líquido de tratamiento y un período de inmersión, se puede variar la cantidad de fósforo (P) y zirconio (Zr) a contener en cada capa.

Además es permisible formar una película basada en fosfato de zinc que contiene el compuesto 3a fosfato basado en Zr directamente sobre el metal subyacente 2 por inmersión en un líquido de tratamiento en el que el compuesto basado en Zr se añade a un líquido de tratamiento fosfato de zinc.

Además, es posible formar una denominada capa gradiente en la que el contenido de Zr se aumenta crecientemente en la dirección de la capa exterior por variación continua de la concentración de Zr en el líquido de tratamiento (un segundo líquido de tratamiento) en el que el compuesto 3a de fosfato basado en Zr se añade a un líquido de tratamiento de fosfato de zinc.

El método antes mencionado es un ejemplo de obtención de película 3 basada en fosfato en la que el compuesto 3a se dispersa en su parte superficial. Se pueden emplear los otros métodos excepto los métodos antes mencionados.

Como se ha mencionado antes, es posible obtener la película 3 basada en compuesto fosfato en el que el Zr está contenido en su parte superficial. Es preferible que el Zr, contenido en la película 3 basada en compuesto fosfato en una cantidad de 60% o más y más preferiblemente de 75% o más, exista en un área de la superficie de la película 3 basada en compuesto fosfato a una profundidad de 50% en la dirección del espesor de la película 3 basada en compuesto fosfato. Cuando el Zr existe en una cantidad de menos de 60% no se ven efectos suficientes. Cuando el Zr existe en 60% o más, se puede ver un efecto particular y, cuando hay 75% o más de Zr, se pueden presentar efectos estables. Aunque esto no se ha identificado con claridad, se presume que esta tendencia puede reflejar una distribución bidimensional de Zr en una capa superficial. De acuerdo con la presente invención, una zona en la que la concentración de P identificada por presentar un análisis elemental en la dirección de la profundidad de la película de acuerdo con la espectrometría de emisión óptica de descarga de brillo (GDS) llega a convertirse en  $\frac{1}{2}$  de la concentración de P en la superficie más exterior, y se define sobre la base de una zona de la superficie de la película 3 basada en compuesto fosfato a una profundidad de 50% en la dirección del espesor de la película 3 basada en fosfato. En cuanto a la cantidad de Zr existente, se realiza un análisis elemental de la dirección del espesor de la película de acuerdo con GDS de la misma manera que antes, y se miden y calculan el contenido de Zr en la película y la cantidad de Zr contenida en la zona de la superficie a una profundidad del 50%. Sin embargo, cuando se realizan los análisis de GDS, la intensidad de emisión en las muestras en la parte superficial más externa puede ser inestable. Por tanto, a la concentración de P en la superficie más externa y el valor de análisis de Zr aplicados en la presente solicitud se aplica un valor calculado por eliminación de datos de tal parte inestable. calculados por eliminación de datos de tal parte inestable. Además, se fijan condiciones de medida de GDS tales como electricidad de 35W de alta frecuencia, bajo 600 Pa en atmósfera de argón, área de análisis de  $\varnothing 4$  mm tiempo de medida de 100 segundos y tiempo de muestreo de 0,05 s/punto.

Aunque depende de las condiciones de formación de la película, preferiblemente la cantidad del compuesto 3a de fosfato basado en Zr requerida para mejorar el efecto de resistencia a la corrosión debido a la propiedad barrera del compuesto 3a de fosfato basado en Zr es igual o superior a  $1 \text{ mg/m}^2$  en términos de la cantidad de adherencia de Zr. Cuando la cantidad del compuesto 3a fosfato basado en Zr es igual a  $10 \text{ mg/m}^2$  o más alta, es posible esperar que tenga una resistencia a la corrosión satisfactoria, requerida para uso general. Cuando la cantidad de compuesto 3a de fosfato basado en Zr es igual a  $20 \text{ mg/m}^2$  o mayor, es posible obtener suficiente resistencia a la corrosión incluso en condiciones adversas. Además, cuando la película está engrosada de la misma manera que en la película independiente antes mencionada, la adherencia de la película al metal subyacente 2, que es el sustrato, se puede deteriorar. Por tanto, es preferible fijar el límite superior en  $200 \text{ mg/m}^2$ .

Es permisible formar una película lubricante 5, que será la capa más externa, después de completar la formación de la película 3 basada en compuesto fosfato que contiene el compuesto 3a de fosfato basado en Zr en su capa

superficial. Para la película lubricante 5 se puede emplear un método generalmente usado para formar una película lubricante en sí. Por tanto no hay necesidad de fijar condiciones específicas de tratamiento y es posible obtener la misma capacidad de lubricación y de procesamiento usuales. Para que sea específico, una película jabonosa metálica y una capa metálica sin reaccionar y la capa jabonosa se pueden formar sobre la superficie de un material metálico por inmersión de material metálico en una solución de estearato sódico. Cuando el material metálico se sumerge en una solución jabonosa de cal, sólo se forma una capa (sin reaccionar) jabonosa.

Como se ha mencionado antes, es posible obtener una película protectora que tiene la capacidad lubricante usual y una resistencia a la corrosión significativamente aumentada.

Seguidamente se describirá una segunda realización de la presente invención con referencia a la Fig. 2.

Como compuesto fosfato de zirconio, que exhibe una excelente resistencia a la corrosión como película formada sobre un metal subyacente, hay varios compuestos y configuraciones. Entre ellos, una película compuesta principalmente por un compuesto fosfato basado en Zr, por ejemplo, representado por fosfato de zirconio e hidrogenofosfato de zirconio tiene una excelente propiedad barrera.

Hay varios procedimientos para formar la película de fosfato basada en Zr, en la que la película de compuesto fosfato basado en Zr consiste en un fosfato de zirconio o un hidrogenofosfato de zirconio. Sin embargo, por ejemplo es posible formar una película mediante un líquido de tratamiento en el que un compuesto basado en Zr (por ejemplo, son representativos  $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$  o  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_2$ ) y ácido fosfórico se mezclan y disuelven para tener contacto con la superficie de un metal subyacente.

La película de compuesto fosfato basado en Zr así obtenida tiene una propiedad barrera excelente. Sin embargo, cuando la cantidad de adherencia de la película del compuesto fosfato basado en Zr está en sí en el intervalo de  $1\text{mg}/\text{m}^2$  a  $20\text{mg}/\text{m}^2$ , que es la cantidad usual, la película puede exhibir una insuficiente resistencia a la corrosión debido a los efectos de cabezas de alfiler y porciones de película delgada locales. Como solución para mejorar la resistencia a la corrosión, se considera que, cuando se aumenta la cantidad de adherencia de una película de fosfato basado en Zr, se pueden cubrir los defectos en la película. Sin embargo, en ese caso, la capacidad de procesamiento y la resistencia mecánica de la película de compuesto fosfato basado en Zr se deterioran y la resistencia de adherencia al sustrato también se deteriora. Por tanto es imposible obtener la procesabilidad y la resistencia a la corrosión requeridas finalizado el procedimiento. Con el fin de resolver estos problemas, en esta realización se usa un compuesto fosfato basado en Zr en combinación con las otras películas basadas en compuesto fosfato. Como resultado, es posible impartir excelentes propiedades tales como adherencia a una película lubricante bajo procesos severos y resistencia a la corrosión después de completar los procedimientos así como excelente resistencia a la corrosión y aptitud de procesamiento.

La Fig. 2 es una vista que ilustra una estructura de película de un material metálico de acuerdo con una segunda realización de la presente invención. Por razones de conveniencia, se muestra en la Fig. 2 una estructura de película en la que se usa como sustrato un metal 12 subyacente de tipo de chapa. Sin embargo, se aplican como sustrato en la presente invención un material cilíndrico de alambre y un material cilíndrico de acuerdo con la realización. De acuerdo con la realización, como se muestra en la Fig. 2, sobre el metal subyacente 12, que es el sustrato, se ha situado una película 13 basada en compuesto fosfato, que es una capa inferior. Sobre la película 13 basada en compuesto fosfato, se dispone además de una película 14 de compuesto fosfato basado en Zr, película de compuesto fosfato basado en zirconio que consiste en un fosfato de zirconio o un hidrogenofosfato de zirconio, que es una capa superior. En la película 14 de compuesto fosfato basado en Zr puede haber una película lubricante 15. Entre los ejemplos del metal subyacente 12, que es el sustrato, figuran material de acero laminado cuyo componente principal es hierro. De acuerdo con esta realización se emplea una estructura de película cuya película 14 de compuesto fosfato basado en Zr está dispuesta sobre la película 13 basada en compuesto fosfato obtenida por un tratamiento químico común de conversión química. Por tanto, no hay necesidad de hacer un cambio considerable de equipo y procesos usados en el tratamiento de conversión química y no hay aumento grande del coste. Además, puesto que se laminan entre sí las películas, que contienen el mismo compuesto fosfato, su interfaz tiene una gran afinidad mutua. Consecuentemente, de acuerdo con la estructura de película de esta realización es posible que la película 13 basada en compuesto fosfato alcance una resistencia a la corrosión excelente debida a la película 14 de compuesto fosfato basado en Zr, mientras que está asegurada una alta adherencia al metal subyacente 12. Por tanto, es posible exhibir las excelentes propiedades antes mencionadas.

Aquí, la película 13 basada en compuesto fosfato que la película subcapa apunta a una película en la que un compuesto fosfato (incluido un compuesto hidrogenofosfato (luego se aplicará el resto)) es el compuesto principal. El compuesto plural pueden ser clases plurales o una clase. Debe tenerse en cuenta que la película en la que el compuesto fosfato es el componente principal puede ser una película hecha sustancialmente de un compuesto fosfato. Entre los ejemplos de compuesto fosfato a usar figuran fosfato de zinc y fosfato ferroso, fosfato cálcico y fosfato de hierro dependiendo de una clase de una de sus sales. Sin embargo, es preferible usar

Primeramente, la película 13' basada en fosfato de zinc, que es la capa inferior, se forma con adelanto en un

material metálico. La película 13' basada en fosfato de zinc puede contener fosfato de zinc, fosfato ferroso de electrodo estándar de las especies metálicas sea igual o inferior al potencial de electrodo de la especie metálica que constituye principalmente el sustrato. Cuando el hierro y el acero son el metal subyacente 12, el zinc y el aluminio que tienen un potencial de electrodo estándar más bajo que el hierro, no deterioran la resistencia a la corrosión del sustrato, pero las especies metálicas tales como cobre y plata que tienen un potencial de electrodo estándar más alto que el del hierro pueden deteriorar la resistencia del metal subyacente 12, a causa de que se ha formado una celda local cuando el sustrato no ha sido re cubierto suficientemente con esos metales. Además, como se ha mencionado antes, es preferible que no estén contenidos manganeso ni níquel.

La formación de la película 13' puede realizarse por un tratamiento de conversión química en el que se usa un líquido de tratamiento de fosfato de zinc (un primer líquido de tratamiento), que es un tratamiento denominado bonderita. Se puede aplicar para condiciones comúnmente conocidas. Además, la cantidad de adherencia de la película 13' basada en fosfato de zinc puede ser la misma cantidad de adherencia que para un tratamiento de película basado en fosfato de zinc de la superficie del material general de acero. En otras palabras, la cantidad de adherencia de la película 13' basada en fosfato de zinc a través de la película 13' basada en fosfato de zinc, preferiblemente es de 1 a 20 g/m<sup>2</sup> y más preferiblemente de 1 a 10 g/m<sup>2</sup>. Cuando la cantidad de adherencia de la película 13' es menor que 1 g/m<sup>2</sup>, la cobertura de la película 13' basada en fosfato de zinc sobre el metal subyacente 12 es insuficiente, de manera que es posible que no se hayan alcanzado suficientemente las propiedades de la película. Además, cuando la cantidad de adherencia de la película 13' basada en fosfato de zinc es mayor que 20 g/m<sup>2</sup>, un balance de la película y la cantidad de Zr a adherir posteriormente son perjudiciales en cuanto a que la película puede tener insuficiente resistencia a la corrosión.

De acuerdo con esta realización, la película 14 de compuesto fosfato basado en Zr (fosfato de zirconio e hidrogenofosfato de zirconio), que se dispone como capa superior, se forma usando un líquido de tratamiento (un segundo líquido de tratamiento) preparado por adición de un compuesto basado en Zr ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>, ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y similar) a ácido fosfórico, a lo que sigue mezcla, disolución y mantenimiento en caliente de la mezcla por aplicación de calor, a aproximadamente 40°C a 90°C, más preferiblemente en torno a 70°-90°C y, más preferiblemente, en torno a 80°C. Es preferible que la relación molar de Zr a P (ion Zr/ion P) en el líquido de tratamiento sea de 0,1 a 1.000. Es preferible que la concentración molar de ion Zr en el líquido de tratamiento sea de 0,001 a 1 mol/l. Como método para formar la película 14 de compuesto fosfato basado en Zr sobre la película 13' basada en fosfato de zinc, se ha dado como ejemplo un método que incluye sumergir el metal subyacente 12 sobre el cual se forma la película 13' basada en fosfato de zinc antes en el segundo líquido de tratamiento durante aproximadamente 1 a 20 minutos, más preferiblemente aproximadamente 1 a 5 minutos y, aún más preferiblemente aproximadamente 3 a 4 minutos. Con el fin de tener un efecto sobre la eficiencia de formación de la película y la uniformidad, es permisible agitar apropiadamente el líquido de tratamiento y oscilar el sustrato.

Como resultado, se ha formado la película 14 de compuesto fosfato basado en Zr para cubrir una parte defectuosa de la subcapa de película 13' basada en fosfato de zinc. Por tanto, dado que se aumenta la propiedad barrera, se puede mejorar la función de la película como película protectora que tiene excelente resistencia a la corrosión.

Aunque depende de las condiciones de formación de la película, la cantidad de la película 14 de compuesto fosfato basado en Zr requerida para mejorar un efecto de resistencia debido a la propiedad barrera del compuesto fosfato basado en Zr preferiblemente es igual a 1 mg/m<sup>2</sup> o más alto en términos de la cantidad de adherencia de Zr. Cuando la cantidad de la película 14 de compuesto fosfato basado en Zr es igual a 10 mg/m<sup>2</sup> o más alta, es posible esperar que se alcance resistencia a la corrosión satisfactoria requerida para uso general. Cuando la cantidad de la película 14 de compuesto fosfato basado en Zr es igual a 20 mg/m<sup>2</sup> o más alta, es posible esperar que se alcance suficiente resistencia a la corrosión incluso bajo condiciones adversas. Además, cuando la película se engruesa de la misma manera que en la película independiente, la adherencia de la película al metal subyacente 12, que es el sustrato, se puede deteriorar. Por tanto, es preferible fijar el límite superior de la cantidad de adherencia de la película en 200 ng/m<sup>2</sup>.

Cuando el compuesto basado en Zr, en particular, un compuesto fluoruro tal como (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>, se somete a precipitación en fase líquida en una solución acuosa sin añadir ácido fosfórico, precipita un óxido de zirconio con preferencia al compuesto fosfato basado en Zr tal como fosfato de zirconio. El óxido de zirconio tiene una afinidad más débil por el compuesto fosfato sobre la superficie del metal subyacente y una propiedad barrera peor que el fosfato de zirconio. Por tanto, se presume que es imposible obtener la deseada función de película protectora.

Cuando se añade un exceso de ácido fosfórico, se aumenta la acidez del líquido de tratamiento de manera que se disuelve la película 13' basada en fosfato de zinc sobre la superficie del metal subyacente 12, lo que no es preferible. Es permisible formar una película lubricante 15, que se convierte en la capa más exterior, después de completar la formación de película 14 de compuesto fosfato basado en Zr, que es capa superior. Para la película lubricante 15, se puede emplear un método generalmente usado para formar una película lubricante en sí. Por tanto, no hay necesidad de fijar condiciones de tratamiento específicas y es posible obtener como es usual la misma capacidad de lubricidad y de procesamiento. Para ser específico, la película lubricante 15, por ejemplo,

puede ser una película lubricante formada por un tratamiento de lubricación. Para ser más específico, se puede formar una capa jabonosa de metal y una capa jabonosa de metal sin reaccionar sobre la superficie de un material metálico por inmersión de material metálico en una solución de estearato sódico. Cuando el material metálico se sumerge en una solución de cal jabonosa, sólo se forma una capa jabonosa (sin reaccionar).

- 5 Como se ha mencionado antes, es posible obtener una película protectora que tiene la lubricidad usual y una resistencia a la corrosión acrecentada.

#### Ejemplo 1

Seguidamente se describirá detalladamente el Ejemplo 1 de acuerdo con la primera realización de la presente invención. Sin embargo, la invención no está limitada al Ejemplo 1.

#### 10 Metal subyacente

Se usó como metal subyacente un material S45C de un tamaño de  $\varnothing 25\text{mm} \times 30\text{ mm}$ . Se formó una película basada en fosfato de zinc sobre el metal subyacente por un tratamiento de bonderita y el material resultante se usó como material comparativo (muestra 1) para evaluar el Ejemplo de la presente invención.

Formación de película basada en fosfato de zinc que contiene compuesto fosfato basado en Zr

- 15 Se preparó un líquido de tratamiento en el que se mezclaron un compuesto basado en Zr,  $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$  o  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ , y un líquido de tratamiento bonderita y se disolvió en la cantidad indicada en la Tabla 1. Se calentó el líquido de tratamiento y se mantuvo a  $80^\circ\text{C}$ ; se sumergió en el líquido de tratamiento el metal subyacente. De esta manera, se prepararon las muestras 2 a 19 en las que se formó sobre el metal subyacente una película basada en fosfato de zinc que contenía compuesto fosfato basado en Zr. La combinación del tratamiento bonderita y el tratamiento para formar la película basada en fosfato de zinc que contiene fosfato basado en Zr es como se muestra en la Tabla 1. Puesto que la muestra 1 sólo se sometió al tratamiento de bonderita, tenía una película basada en fosfato de zinc. Las muestras 2 a 13 se sometieron al tratamiento de bonderita y luego se sometieron al tratamiento para formar la película basada en fosfato de zinc que contenía el compuesto fosfato basado en Zr. Por tanto, las muestras tenían una película basada en fosfato de zinc que contenía en su superficie un compuesto que contenía un compuesto de fosfato basado en Zr. Las muestras 14 a 19 se sometieron solamente a tratamiento para formar la película basada en fosfato de zinc que contenía el compuesto fosfato basado en Zr. Por tanto, las muestras tenían una película basada en fosfato de zinc que contenía un compuesto fosfato basado en Zr directamente sobre el metal subyacente.

#### Evaluación de la película

- 30 Con el fin de calcular la cantidad de formación de película, se prepararon las respectivas curvas de calibración de Zr y P que representan la relación entre la intensidad de rayos X fluorescente y la cantidad de adherencia. Se midió la intensidad de rayos X fluorescente de cada muestra y el resultado de la medición se comparó con las curvas de calibración, calculando así la cantidad de adherencia. La distribución de la concentración de Zr en la dirección del espesor se midió de acuerdo con GDS. Se definió un área desde la superficie de la película basada en compuesto fosfato a una profundidad de 50% en un área en la que la concentración de P fue de  $\frac{1}{2}$  de la concentración de P en la superficie más exterior. Para una medición de GDS, se usó GD-PROFILER 2, fabricado por JOBIN YVON. Las condiciones de medida se fijaron como electricidad de alta frecuencia de 35W, bajo atmósfera de argón a 600 Pa, área de análisis de  $\varnothing 4\text{mm}$ , tiempo de medida de 100 segundos y un tiempo de muestreo de 0,05 s/punto.

#### Evaluación de la resistencia a corrosión

- 40 La resistencia a la corrosión se evaluó de acuerdo con un ensayo de atomización de sal (SST:JIS Z2371) para un tiempo de ensayo de 1 h, 3 h y 6 h. Los resultados se muestran en la Tabla 1. En la Tabla 1, MB representa que la muestra era mejor que el material de base (muestra 1) y B representa que la muestra era equivalente al material de base o mejor que el material de base. (SIGNIFICADO: MB = muy buena; B = buena)

#### Evaluación de la lubricidad

- 45 La lubricidad se evaluó de acuerdo con el ensayo de pico, bien conocido. Específicamente, como se muestra en la Fig. 3A, se aplicó la presión de moldeo P de un molde superior a una muestra columniforme. Como resultado, como se muestra en la Fig. 3B, en el fondo de una muestra se formó una porción de pico. Sobre la base de una altura H del pico formado, se evaluó la lubricidad (dado que aumenta la altura del pico, ello representa más lubricidad excelente). Los resultados se muestran en la Tabla 1. La lubricidad se evaluó sobre la base de la altura H del pico después de la finalización del ensayo y la presión P de moldeo, En la Tabla 1, B representa que la lubricidad de la muestra es equivalente a la del material de base o mejor (muestra 1).

#### Resultado de la evaluación

Como se muestra en la Tabla 1, en cuanto a la resistencia a la corrosión, se encontró que todas las muestras que

tenían la película basada en fosfato de zinc que contenía el compuesto fosfato basado en Zr tenían la resistencia a la corrosión equivalente o mejor a la del material de base (muestra 1), exhibiendo por ello una resistencia a la corrosión extremadamente satisfactoria. Además, en cuanto a la lubricidad, se encontró que la lubricidad no se deterioró; los resultados de las muestras 2 a 19 demuestran que su lubricidad era igual a la del material de base o mejor que la del material de base.

5

Muestra	Tratamiento 1				Tratamiento 2				Tratamiento 3				Estado de la película			Evaluación		Nota
	Composición del líquido de tratamiento		T °C	Tpo min	Composición del líquido de tratamiento		T °C	Tpo min	Composición del líquido de tratamiento		T °C	Tpo min	Cantidad de Zr mg/m <sup>2</sup> en película	Capa sup. 50% Zr75% o más	Cantidad de P g/m <sup>2</sup> en película	Resistencia a la corrosión	Lubricidad	
	Líquido de tratamiento bond-rita (Aprop.)	Fuente de Zr			Líquido de tratamiento bond-rita (Aprop.)	Fuente de Zr			Líquido de tratamiento bond-rita (Aprop.)	Fuente de Zr								
		(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub>	ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub>		ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub>	ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>										
1	Aplicado	-	80	3.5	-	-	80	3.5	-	-	-	0	-	8	3H	6H	-	Ej.comp.
2	Aplicado	-	80	3.5	-	-	80	3.5	0.001	-	80	3.5	13	OK	7	MB	MB	Ej.1
3	Aplicado	-	80	3.5	-	-	80	3.5	0.01	-	80	3.5	17	OK	6	MB	MB	Ej.1
4	Aplicado	-	80	3.5	-	-	80	3.5	0.1	-	80	3.5	50	OK	7	MB	MB	Ej.1
5	Aplicado	-	80	3.5	-	-	80	3.5	-	0.001	-	2	OK	7	MB	MB	Ej.1	
6	Aplicado	-	80	3.5	-	-	80	3.5	-	0.01	-	29	OK	6	MB	MB	Ej.1	
7	Aplicado	-	80	3.5	-	-	80	3.5	-	0.1	-	261	OK	2	MB	MB	Ej.1	
8	Aplicado	-	80	3.5	0.001	-	80	3.5	-	-	-	1	OK	8	MB	MB	Ej.1	
9	Aplicado	-	80	3.5	0.01	-	80	3.5	-	-	-	8	OK	9	MB	MB	Ej.1	
10	Aplicado	-	80	3.5	0.1	-	80	3.5	-	-	-	10	OK	6	MB	MB	Ej.1	
11	Aplicado	-	80	3.5	-	0.001	80	3.5	-	-	-	1	OK	5	MB	MB	Ej.1	
12	Aplicado	-	80	3.5	-	0.01	80	3.5	-	-	-	4	OK	4	MB	MB	Ej.1	
13	Aplicado	-	80	3.5	-	0.1	80	3.5	-	-	-	10	OK	2	MB	MB	Ej.1	
14	Aplicado	0.001	80	3.5	0.001	-	80	3.5	-	-	-	4	-	7	MB	MB	Ej.1	
15	Aplicado	0.01	80	3.5	0.01	-	80	3.5	-	-	-	31	-	13	MB	MB	Ej.1	
16	Aplicado	0.1	80	3.5	0.1	-	80	3.5	-	-	-	87	-	19	MB	MB	Ej.1	
17	Aplicado	-	80	3.5	-	0.001	80	3.5	-	-	-	3	-	4	MB	MB	Ej.1	
18	Aplicado	-	80	3.5	-	0.01	80	3.5	-	-	-	3	-	4	MB	MB	Ej.1	
19	Aplicado	-	80	3.5	-	0.1	80	3.5	-	-	-	2	-	1	MB	MB	Ej.1	

## Ejemplo 2

Seguidamente se describirá con detalle el Ejemplo 2 de acuerdo con la segunda realización de la presente invención. Sin embargo, la invención no está limitada al Ejemplo 2.

## Metal subyacente

- 5 Se usó como metal subyacente un material S45C de un tamaño de  $\varnothing 25\text{mm} \times 30\text{ mm}$ . Se formó una película basada en fosfato de zinc sobre el metal subyacente por un tratamiento de bonderita y el material resultante se usó como material comparativo (muestra 1) para evaluar el Ejemplo de la presente invención.

## Formación de película de compuesto fosfato basado en Zr y película de óxido de Zr

- 10 Se preparó un líquido de tratamiento en el que un compuesto basado en Zr ( $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$  o  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ ) se disolvió en la cantidad indicada en la Tabla 2. Se calentó el líquido de tratamiento y se mantuvo caliente a  $80^\circ\text{C}$ ; el metal subyacente antes mencionado se sumergió en el líquido de tratamiento para formar películas de óxido de Zr (muestras 2, 7, 10, 15, 18 y 21). Se preparó un líquido de tratamiento en el que un compuesto basado en Zr ( $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$  o  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ ) y ácido fosfórico se mezclaron y disolvieron en la cantidad indicada en la Tabla 2. Se calentó el líquido de tratamiento y se mantuvo caliente a  $80^\circ\text{C}$ ; el metal subyacente antes mencionado se sumergió
- 15 en el líquido de tratamiento para formar películas de óxido de Zr (muestras 3 a 6, 8, 9, 11 a 14, 16, 17, 19, 20, 22 y 23). La combinación del tratamiento de bonderita y el tratamiento antes mencionado se muestran en la Tabla 2. Como resultado, se preparó un material de película que sólo se sometió al tratamiento de bonderita como es usual; muestras que se sometieron al tratamiento de bonderita y luego se sometieron al tratamiento antes mencionado y en las que la capa inferior era fosfato de zinc y la capa superior era una película de óxido de Zr; y muestras que se
- 20 sometieron al tratamiento de bonderita y luego se sometieron al tratamiento antes mencionado y en las que la capa inferior era fosfato de zinc y la capa superior era una película de compuesto fosfato basado en Zr.

## Evaluación de la película

- 25 Para la cantidad de formación de película se prepararon las respectivas curvas de calibración de Zr y P que representan la relación entre la intensidad de rayos X fluorescente y la cantidad de adherencia. Se midió la intensidad de rayos X fluorescente de cada muestra y se calculó la cantidad de adherencia.

## Evaluación de la resistencia a corrosión

- 30 La resistencia a la corrosión se evaluó de acuerdo con un ensayo de atomización de sal (SST: JIS Z2371) para un tiempo de ensayo de 1 h, 3 h y 6 h. Los resultados se muestran en la Tabla 2. En la Tabla 2, MB representa que la muestra era mejor que el material de base (estándar 1) B representa que la muestra era equivalente al material de base o mejor que el material de base; y M representa que la muestra era peor que el material de base. (SIGNIFICADO: MB = muy buena; B = buena; M = mala)

## Evaluación de la lubricidad

- 35 La lubricidad se evaluó de acuerdo con el ensayo de pico, bien conocido. Específicamente, como se muestra en la Fig. 3A, se aplicó la presión de moldeo P de un molde superior a una muestra columniforme. Como resultado, como se muestra en la Fig. 3B, en el fondo de una muestra se formó una porción de pico. Sobre la base de una altura H del pico formado, se evaluó la lubricidad (puesto que la altura del pico aumenta, ello representa la más excelente lubricidad). Los resultados se muestran en la Tabla 2. Sobre la base de la altura H del pico después de completar el ensayo y la presión de moldeo P, se evaluó la lubricidad. Las muestras que tenían peor lubricidad que el material de base (muestra 1) se representaron como MALAS y las muestras que tenían una lubricidad
- 40 equivalente a del metal de base o mejor que la del metal de se representaron como BUENAS.

## Resultado de la evaluación

- 45 Como se muestra en la Tabla 1, se encontró que todas las muestras que tenían la película de compuesto fosfato basado en Zr sobre fosfato de zinc tienen la resistencia a la corrosión equivalente o mejor a la del material de base (muestra 1), exhibiendo por ello una resistencia a la corrosión extremadamente satisfactoria. Además, en cuanto a la lubricidad, se encontró que la lubricidad no se deteriora, sobre la base del resultado de que todas las muestras tienen una lubricidad equivalente a la del material de base o mejor que la de éste..

Tabla 2

Muestra	Tratamiento 1			Tratamiento 2			Tratamiento 3				Cantidad de [Zr] mg/m <sup>2</sup> en la película	Cantidad de [P] g/m <sup>2</sup> en la película de la capa subyacente	Evaluación			Nota
	Comp. líquido de tratamiento	Temp [°C]	Tiempo [min]	Comp. líquido de tratamiento	Temp [°C]	Tiempo [min]	Composición líquido de tratamiento		Temp [°C]	Tiempo [min]			Resistencia a la corrosión	Lubricidad		
							Fuente de Zr	Fuente de P								
															(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub> ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
1	Aplicado	80	3,5	Aplicado	80	3,5	-	-	-	-	-	8	-	-	-	Ej. comp.
2	Aplicado	80	3,5	Aplicado	80	3,5	0,001	-	0	80	3,5	8	DEFIC.	DEFIC.	BUENA	Ej. comp.
3	Aplicado	80	3,5	Aplicado	80	3,5	0,001	-	0,001	80	3,5	13	MB	MB	BUENA	Ej. 2
4	Aplicado	80	3,5	Aplicado	80	3,5	0,001	-	0,01	80	3,5	12	MB	MB	BUENA	Ej.2
5	Aplicado	80	7	Aplicado	80	7	0,001	-	0,01	80	3,5	12	MB	MB	BUENA	Ej. 2
6	Aplicado	80	7	Aplicado	80	10,5	0,001	-	0,01	80	3,5	12	BUENA	BUENA	BUENA	Ej. comp.
7	Aplicado	80	3,5	Aplicado	80	3,5	0,01	-	0	80	3,5	20	DEFIC.	DEFIC.		Ej. comp.
8	Aplicado	80	3,5	Aplicado	80	3,5	0,01	-	0,001	80	3,5	28	MB	MB	BUENA	Ej. 2
9	Aplicado	80	3,5	Aplicado	80	3,5	0,01	-	0,01	80	3,5	18	MB	MB	BUENA	Ej.2
10	Aplicado	80	3,5	Aplicado	80	3,5	0,1	-	0	80	3,5	6	DEFIC.	DEFIC.	BUENA	Ej. comp.
11	Aplicado	80	3,5	Aplicado	80	3,5	0,1	-	0,001	80	3,5	42	MB	MB	BUENA	Ej.2
12	Aplicado	80	3,5	Aplicado	80	3,5	0,1	-	0,01	80	3,5	46	MB	MB	BUENA	Ej.2
13	Aplicado	80	3,5	Aplicado	80	3,5	1	-	0,001	80	3,5	200	MB	MB	BUENA	Ej. 2
14	Aplicado	80	3,5	Aplicado	80	3,5	1	-	0,01	80	3,5	250	BUENA	BUENA	BUENA	Ej. comp.
15	Aplicado	80	3,5	Aplicado	80	3,5	-	0,001	0	80	3,5	54	DEFIC.	DEFIC.	BUENA	Ej. comp.
16	Aplicado	80	3,5	Aplicado	80	3,5	-	0,001	0,001	80	3,5	3	MB	MB	BUENA	Ej.2
17	Aplicado	80	3,5	Aplicado	80	3,5	-	0,001	0,01	80	3,5	1	MB I	MB	BUENA	Ej. 2
18	Aplicado	80	3,5	Aplicado	80	3,5	-	0,01	0	80	3,5	2	DEFIC.	DEFIC.	BUENA	Ej. comp.
19	Aplicado	80	3,5	Aplicado	80	3,5	-	0,01	0,001	80	3,5	1	MB	MB	BUENA	Ej. 2
20	Aplicado	80	3,5	Aplicado	80	3,5	-	0,01	0,01	80	3,5	33	MB	MB	BUENA	Ej.2

Muestra	Tratamiento 1		Tratamiento 2		Tratamiento 3				Cantidad de [Zr] mg/m <sup>2</sup> en la película	Cantidad de [P] g/m <sup>2</sup> en la película de la capa subyacente	Evaluación			Nota			
	Comp. líquido de tratamiento	Temp [°C]	Tiempo [min]	Comp. líquido de tratamiento	Temp [°C]	Composición líquido de tratamiento		Tiempo [min]			Resistencia a la corrosión	Lubricidad					
						Fuente de Zr	Fuente de P										
21	Aplicado	80	3,5	Aplicado	80	3,5	-	0,1	0	80	3,5	152	1	DEFIC.	DEFIC.	BUENA	Ej. comp.
22	Aplicado	80	3,5	Aplicado	80	3,5	-	0,1	0,001	80	3,5	626	2	MB	BUENA	BUENA	Ej. comp.
23	Aplicado	80	3,5	Aplicado	80	3,5	-	0,1	0,01	80	3,5	248	22	BUENA	BUENA	BUENA	Ej. comp.

Como se ha mencionado antes, de acuerdo con la presente invención es posible obtener una película protectora fuerte que tiene una alta resistencia a la corrosión mientras que se mantiene la lubricidad existente sin cambiar mucho los materiales y procedimientos usuales.

5 Por tanto, es posible obtener una calidad y una capacidad de procesamiento estables sin incurrir en corrosión y oxidación incluso cuando un material metálico se somete a condiciones adversas tales como adherencia de líquido de lavado ácido y lavado alcalino durante un procedimiento de estiramiento de alambre y un procedimiento de estiramiento de un material metálico y cambios ambientales que se producen durante el transporte.

**Aplicabilidad industrial**

10 La presente invención contribuye en gran medida no sólo a la industria de procesamiento de metales, sino también a la industria de materiales metálicos, tal como la industria del acero.

**Breve Descripción de los Símbolos de Referencia**

- 1: MATERIALES METÁLICOS
- 2: METAL SUBYACENTE
- 3: PELÍCULA BASADA EN COMPUESTO FOSFATO
- 15 3': PELÍCULA BASADA EN FOSFATO DE ZINC
- 3a: COMPUESTO FOSFATO BASADO EN Zr
- 5: PELÍCULA LUBRICANTE
- 11: MATERIALES METÁLICOS
- 12: METAL SUBYACENTE
- 20 13: PELÍCULA BASADA EN COMPUESTO FOSFATO (PELÍCULA CAPA INFERIOR)
- 13': PELÍCULA BASADA EN FOSFATO DE ZINC
- 14: PELÍCULA DE COMPUESTO FOSFATO BASADO EN Zr (PELÍCULA CAPA SUPERIOR)
- 15: PELÍCULA LUBRICANTE
- P: PRESIÓN DE MOLDEO

25

**REIVINDICACIONES**

1. Un material metálico que comprende:
  - un metal subyacente y
  - una película basada en un compuesto fosfato que está dispuesto sobre una superficie del metal subyacente y tiene una parte superficial,
  - en el que la película basada en compuesto fosfato consiste en un compuesto fosfato y un compuesto fosfato basado en Zr que está dispersado en la parte superficial de la película basada en compuesto fosfato.
2. El material metálico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la película basada en compuesto fosfato contiene Zr en una cantidad igual a  $1 \text{ mg/m}^2$  o mayor.
3. El material metálico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la película basada en compuesto fosfato contiene zinc.
4. El material metálico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que un compuesto fosfato de la película basada en fosfato principalmente es fosfato de zinc.
5. El material metálico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el 75% o más en masa del Zr contenido en la película basada en compuesto fosfato existe desde la superficie a una profundidad de 50% en la dirección del espesor de la película basada en compuesto fosfato.
6. El material metálico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la película basada en compuesto fosfato tiene capas plurales, incluyendo como mínimo una capa que contiene Zr y como mínimo una capa que no contiene Zr, y conteniendo la capa más alta de las capas plurales la cantidad más grande de Zr.
7. El material metálico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que una cantidad de adherencia total de la película basada en compuesto fosfato es igual a  $1 \text{ g/m}^2$  o más e igual a  $20 \text{ g/m}^2$  en términos de P.
8. Un material metálico que comprende
  - un metal subyacente,
  - una película basada en compuesto fosfato dispuesto sobre una superficie de película basada en compuesto fosfato, en el que la película de compuesto fosfato basado en Zr consiste en fosfato de zirconio o un hidrogenofosfato de zirconio.
9. El material metálico de acuerdo con la reivindicación 8, en el que cantidad de adherencia total de la película de compuesto fosfato basado en Zr es igual a  $1 \text{ g/m}^2$  o más, e igual a  $200 \text{ g/m}^2$  o menos en términos de Zr.
10. El material metálico de acuerdo con la reivindicación 8, en el que cantidad de adherencia total de la película basada en compuesto fosfato es igual a  $1 \text{ g/m}^2$  o más, e igual o menor que  $20 \text{ g/m}^2$  en términos de P.
11. El material metálico de acuerdo con la reivindicación 8, en el que la película basada en compuesto fosfato es una película de fosfato de zinc.
12. El material metálico de acuerdo con la reivindicación 1 u 8, que además comprende una película lubricante dispuesta sobre la película de compuesto basado en Zr
13. El material metálico de acuerdo con la reivindicación 1 u 8, en el que un componente principal de la superficie del metal subyacente es hierro.
14. Un procedimiento para producir un material metálico, procedimiento que comprende
  - formar una película basada en fosfato de zinc sobre la superficie de un metal subyacente y
  - dispersar un compuesto fosfato basado en Zr sobre una parte de capa superior en la película basada en fosfato de zinc por inmersión del metal subyacente sobre el que se forma la película basada en fosfato de zinc en un líquido de tratamiento preparado por mezcla y disolución de fosfato de zinc, y un compuesto basado en Zr, a lo que sigue el mantenimiento caliente del líquido de tratamiento mediante calor.
15. El procedimiento para producir un material metálico de acuerdo con la reivindicación 14, en el que una relación de Zr a P (ion Zr/ion P) en el líquido de tratamiento es de  $0,0003 \text{ mol/l}$  a  $0,09 \text{ mol/l}$ .
16. El procedimiento para producir un material metálico de acuerdo con la reivindicación 14, en el que una relación de Zr a P (ion Zr/ion P) en el líquido de tratamiento es de  $0,001 \text{ mol/l}$  a  $0,1 \text{ mol/l}$ .
17. Un procedimiento para producir un material metálico, procedimiento que comprende:

formar una película basada en fosfato de zinc sobre una superficie de un metal subyacente, y

- 5 formar una película de compuesto fosfato basado en Zr que consiste en fosfato de zirconio o un hidrogenofosfato de zirconio sobre la película basada en fosfato de zinc por inmersión del metal subyacente sobre el que se forma la película basada en fosfato de zinc en un líquido de tratamiento preparado añadiendo un compuesto basado en Zr a ácido fosfórico, a lo que sigue mezcla, disolución y mantenimiento caliente por calor del líquido de tratamiento.
18. El procedimiento para producir un material metálico de acuerdo con la reivindicación 17, en el que la relación molar de Zr a P (ion Zr/ion P) en el líquido de tratamiento es de 0,1 a 1.000.
- 10 19. El procedimiento para producir un material metálico de acuerdo con la reivindicación 17, en el que una concentración molar de ion Zr en el líquido de tratamiento es de 0,001 mol/l a 1 mol/l.
20. El procedimiento para producir un material metálico de acuerdo con la reivindicación 14 o 17, en el que la inmersión del metal subyacente se realiza durante 1 a 20 minutos.
21. El procedimiento para producir un material metálico de acuerdo con la reivindicación 14 o 17, en el que la temperatura del líquido de tratamiento es de 40 a 90°C.
- 15 22. El procedimiento para producir un material metálico de acuerdo con la reivindicación 14 o 17, que además comprende formar una capa jabonosa sobre la superficie del material metálico por inmersión del material metálico en una solución de estearato sódico o solución de jabón de cal.

FIG. 1

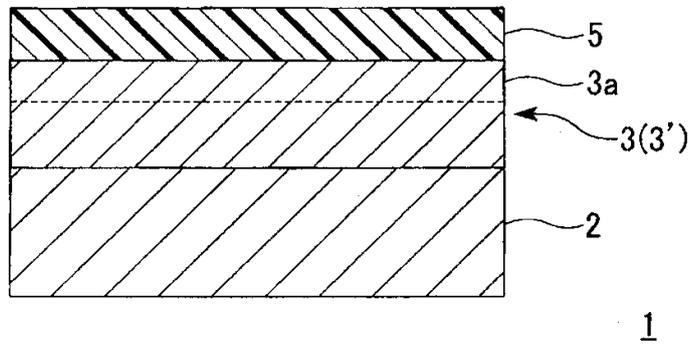


FIG. 2

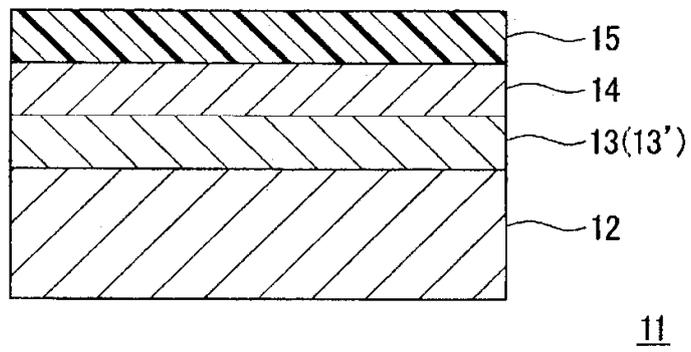


FIG. 3A

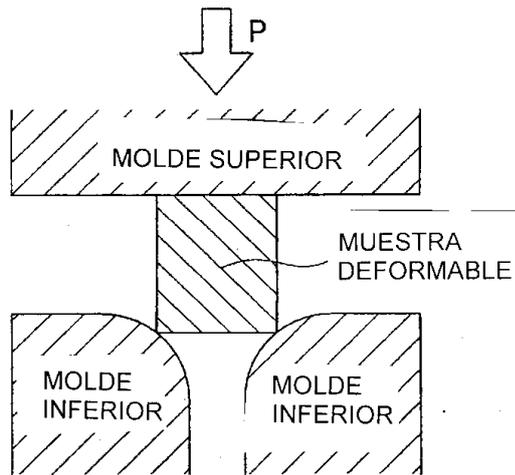


FIG. 3B

