

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 573 461**

51 Int. Cl.:

C23C 22/34 (2006.01)

C23C 22/53 (2006.01)

C23C 22/50 (2006.01)

C09D 5/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.10.2005 E 05807676 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.04.2016 EP 1809790**

54 Título: **Procedimiento para mejorar la resistencia a la corrosión de superficies metálicas y piezas metálicas dotadas de una resistencia a la corrosión mejorada**

30 Prioridad:

10.11.2004 US 985452

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

08.06.2016

73 Titular/es:

**ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)
ERASMUSSTRASSE 20
10553 BERLIN, DE**

72 Inventor/es:

**KOCHILLA, JOHN R.;
BISHOP, MORGAN y
STAPLES, WILLIAM B.**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 573 461 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

Procedimiento para mejorar la resistencia a la corrosión de superficies metálicas y piezas metálicas dotadas de una resistencia a la corrosión mejorada.

Campo de la invención

- 5 Esta invención se refiere a piezas metálicas que tienen un revestimiento orgánico que muestra una adherencia y una resistencia a la corrosión mejoradas. Más particularmente, la invención se refiere a un método para mejorar la resistencia a la corrosión de metales.

Antecedentes de la invención

- 10 Se ha dirigido una atención considerable a la creación de una protección mejorada frente a la corrosión de superficies metálicas. Un método de proporcionar esta protección frente a la corrosión consiste en depositar uno o varios revestimientos de conversión sobre las superficies metálicas para formar un revestimiento que proteja el metal contra la corrosión y sirva también de base para mejorar la adherencia de los acabados orgánicos secantes seguidamente aplicados. Tales revestimientos de conversión se aplican por tratamiento de las superficies con soluciones de diversos productos químicos que reaccionan con la superficie para formar el revestimiento deseado.
- 15 Entre las composiciones de revestimiento de conversión comúnmente utilizadas se encuentran soluciones acuosas de fosfato y cromato.

Otro método para proporcionar una protección mejorada frente a la corrosión de superficies metálicas implica electrodepositar un revestimiento de zinc o de aleación de zinc sobre la superficie metálica.

- 20 Se han aplicado composiciones de revestimiento orgánicas secantes basadas en disolvente a superficies metálicas, tal como mediante rociado, inmersión, uso de rodillos, etc. Se pueden utilizar también pinturas y barnices solubles y/o dispersables en agua, basados en resina, para revestir superficies metálicas, y estos productos pueden aplicarse por electroforesis. La aplicación electroforética de pintura y barniz implica los fenómenos de electroósmosis y electrólisis, así como electroforesis. En este método se hace pasar una corriente eléctrica a través de la solución de pintura o barniz, mientras que el artículo a pintar se ha convertido en un electrodo dentro de la pintura o barniz.
- 25 Aunque las técnicas anteriores han proporcionado protección frente a la corrosión a superficies metálicas, continúa habiendo necesidad de metales y superficies metálicas que muestren una protección contra la corrosión aún más alta y una adherencia mejorada de revestimientos secantes al metal.

Sumario de la invención

- 30 Se describe un procedimiento para mejorar la resistencia a la corrosión de un metal como el que se define en la reivindicación 1.
- Se describen también piezas metálicas como las que se definen en la reivindicación 11. El metal de las piezas metálicas utilizado en la presente invención puede comprender aluminio, hierro, acero, magnesio, aleación de magnesio o hierro galvanizado.

Descripción de las realizaciones

- 35 El método de la presente invención es útil para mejorar la resistencia a la corrosión de una diversidad de metales. En una realización los metales que pueden tratarse según la presente invención incluyen aluminio, hierro, acero, magnesio, aleación de magnesio o hierro galvanizado. Las piezas metálicas que se tratan según la presente invención pueden comprender láminas o paneles metálicos no conformados, paneles metálicos conformados, pequeñas piezas metálicas tales como tuercas, pernos y tornillos, y subconjuntos. En una realización las piezas
- 40 metálicas a tratar según el procedimiento de la presente invención incluyen paneles y conjuntos de acero para automóviles.

- En el primer paso del procedimiento de la presente invención se chapa un metal con una aleación de zinc-níquel. El término "aleación", tal como se le utiliza en esta memoria y en las reivindicaciones, se define como una mezcla de zinc y uno o más elementos metálicos que pueden ser microscópicamente homogéneos o microscópicamente heterogéneos. En una realización las aleaciones de zinc pueden comprender zinc y uno o más de entre hierro, níquel, cobalto y manganeso. En otra realización más la aleación de zinc-níquel comprende una aleación de zinc-níquel o una aleación de zinc-níquel-cobalto, y en otra realización la aleación está exenta de cobalto.
- 45

- Las superficies de los metales pueden chaparse con aleaciones de zinc-níquel utilizando muchos de los diversos procedimientos conocidos en la técnica, incluyendo electrochapado con aleación de zinc, chapado mecánico, etc. Se han descrito anteriormente procedimientos para electrodepositar zinc y aleaciones de zinc sobre diversos metales, y se han descrito baños de chapado tanto alcalinos como ácidos. Por ejemplo, baños de chapado ácidos para la electrodeposición de depósitos de zinc brillantes sobre sustratos se describen en las patentes US 4,169,772 y
- 50

4,162,947. La patente US 5,200,057 describe métodos y composiciones para depositar zinc y aleaciones de zinc usando baños ácidos. La patente US 4,832,802 describe baños ácidos de chapado con zinc-níquel y métodos para electrodepositar aleaciones de zinc-níquel. La patente US 4,188,271 describe un baño alcalino útil para la electrodeposición de zinc. Las revelaciones de estas patentes se incorporan por referencia mediante esta mención.

5 En una realización los baños ácidos de chapado con aleación de zinc-níquel utilizados en el método de la presente invención incluyen un baño de chapado convencional que contiene zinc y amonio, así como baños de chapado ácidos exentos de amoniaco. El baño de chapado con zinc útil en la presente invención contiene iones zinc libres y los baños pueden prepararse con sulfato de zinc, cloruro de zinc, fluoroborato de zinc, acetato de zinc, sulfamato de zinc y/o ácido alcanosulfónico con zinc. La concentración de iones zinc en los baños de chapado puede variar desde aproximadamente 5 g/l hasta aproximadamente 180 g/l o desde aproximadamente 7,5 hasta aproximadamente 100 g/l. Cuando los baños de chapado contienen otros metales para depositar una aleación de zinc, los baños contendrán uno o más metales adicionales tales como níquel, hierro, cobalto y manganeso, además del zinc. Los iones níquel pueden estar presentes en el baño de chapado acuoso en forma de sales acuosolubles, tales como cloruro de níquel, sulfato de níquel, fluoroborato de níquel, acetato de níquel, sulfamato de níquel y sales de níquel de ácido alcanosulfónico. Cuando están presentes iones cobalto en los baños de chapado acuosos, el cobalto puede estar presente en forma de sulfato de cobalto, cloruro de cobalto, fluoroborato de cobalto, sulfamato de cobalto o acetato de cobalto. Análogamente, cuando está presente hierro, el hierro puede introducirse como sulfato de hierro, cloruro de hierro, etc. Cuando están presentes iones adicionales, tales como níquel, cobalto, hierro y/o manganeso, en los baños de chapado, estos iones adicionales pueden estar presentes en concentraciones de aproximadamente 10 a aproximadamente 150 g/l.

20 Cuando se utilizan baños alcalinos de electrodeposición de zinc en la presente invención, la fuente de iones zinc pueden ser zincatos de metal alcalino, tal como zincato de sodio o zincato de potasio. Otras fuentes de iones zinc incluyen óxido de zinc, sulfato de zinc, acetato de zinc, etc. Los baños de chapado pueden contener también un material alcalino que es usualmente un hidróxido de metal alcalino, tal como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio.

25 La aleación de zinc-níquel depositada sobre la superficie es una aleación de zinc-níquel que puede contener de aproximadamente 8% de níquel a aproximadamente 20% en peso de níquel. Las aleaciones de zinc-níquel pueden contener de aproximadamente 10 a aproximadamente 18% en peso de níquel o de aproximadamente 12 a aproximadamente 16% en peso de níquel, en cuyo caso el ion zinc y el ion níquel están presentes en concentraciones suficientes para depositar una aleación de zinc-níquel con una fase cristalográfica sustancialmente gamma. Una aleación de níquel con una fase cristalográfica sustancialmente gamma es más resistente a la corrosión, particularmente a la corrosión derivada de cloruro o de sal, que una aleación con una fase distinta de la fase sustancialmente gamma.

30 Están comercialmente disponibles procesos y soluciones para el chapado con aleaciones de zinc, tal como una aleación de zinc-níquel. Por ejemplo, una solución y un procedimiento de chapado alcalino con zinc-níquel están disponibles en Atotech USA Inc., Rockhill, Carolina del Sur 29730, bajo la designación comercial general REFLECTALLOY®ZNA. El REFLECTALLOY®ZNA es un proceso exento de cianuro que produce un depósito de aleación de zinc-níquel que contiene de aproximadamente 10 a aproximadamente 15% de níquel en toda una amplia gama de densidades de corriente.

35 Las superficies metálicas chapadas con aleación de zinc-níquel que se describen anteriormente son provistas de un revestimiento de cromo (cromato) poniendo en contacto la superficie de la aleación de zinc-níquel con una solución ácida acuosa de cromo que comprende cromo trivalente como sustancialmente el único ion cromo presente. El tratamiento de superficies de zinc con soluciones en las que el cromo está sustancialmente por completo en el estado trivalente se revela en, por ejemplo, las patentes US Nos. 5,415,702, 4,263,059, 4,171,231, 3,932,198, 3,647,569, 3,501,352 y 2,559,878. Cualquiera de las soluciones ácidas acuosas de cromo que comprenden cromo trivalente como sustancialmente el único ion cromo presente, que se describen en las patentes anteriores, puede ser utilizada en el procedimiento de la presente invención.

40 Como se ha señalado, las soluciones ácidas acuosas de cromo que se utilizan en la presente invención comprenden cromo trivalente como sustancialmente el único ion cromo presente. En una realización la solución de cromo puede contener cantidades incidentales de cromo hexavalente inadvertido, y en otra realización la cantidad de cromo hexavalente en la solución deberá ser inferior a la cantidad que formaría un revestimiento de cromato conteniendo 0,1 mg/m². El cromo trivalente puede derivarse directamente de una pluralidad de fuentes, incluyendo sulfato de cromo (III), cloruro de cromo (III), acetato de cromo (III), nitrato de cromo (III), etc. En una realización el cromo trivalente se deriva de cloruro de cromo (III). En otra realización el cromo trivalente en las soluciones ácidas utilizadas en el procedimiento de la invención puede prepararse por la reducción de una solución que contiene cromo hexavalente. En la preparación del cromo trivalente pueden utilizarse diversas fuentes de cromo hexavalente solubles o dispersables en agua, siempre que los aniones o cationes introducidos con el cromo hexavalente no sean perjudiciales para la propia solución o para las superficies de zinc o de aleación de zinc-níquel.

En una realización las soluciones acídicas de cromo comprenden también uno o más iones cloruro, iones nitrato, iones zinc e iones fluoruro.

Los iones cloruro que puedan estar presentes en la solución acídica de cromo pueden introducirse como cloruro de cromo u otros cloruros, tales como cloruro de sodio, cloruro de potasio, cloruro de amonio, cloruro de zinc, etc. El ion nitrato que pueda estar presente en una realización de la invención puede introducirse mediante el uso de ácido nítrico y nitratos de amonio y metal alcalino solubles, tales como nitrato de amonio, nitrato de sodio, nitrato de potasio, etc. En una realización las soluciones de cromo comprenden también iones zinc. Los iones zinc pueden introducirse en los baños de chapado como cloruro de zinc, fluoruro de zinc, sulfato de zinc, bromuro de zinc, acetato de zinc, metanosulfonato de zinc, óxido de zinc, etc. Los iones fluoruro que puedan estar presentes en las soluciones acídicas de cromo pueden introducirse mediante el uso de cualquier compuesto de fluoruro soluble, siempre que los iones introducidos con los iones fluoruro no sean perjudiciales para las prestaciones de la solución. Pueden utilizarse fluoruros de metal o de amonio, y los materiales de fluoruro típicos incluyen ácido hidrofúrico, fluoruros de metal alcalino e hidrogenofluoruros de metal alcalino, tales como fluoruro de sodio, fluoruro de amonio, bifluoruro de amonio, etc. Dado que se desea una alta solubilidad en agua, en una realización se utilizan fluoruros altamente solubles, tal como un bifluoruro de sodio o de amonio.

La soluciones acuosas de cromo utilizadas para aplicar un revestimiento de cromo sobre las superficies de zinc y aleación de zinc según el método de la invención son acídicas (es decir, un pH de hasta 6,9) y, en una realización, el pH de la solución acídica acuosa de cromo es de aproximadamente 1 a aproximadamente 3 ó 4. En otra realización el pH de la solución que se utiliza para depositar el revestimiento de cromo se mantiene en un valor de aproximadamente 1 a aproximadamente 2. La acidez de la solución de cromo puede ajustarse y mantenerse en el pH deseado mediante la adición de uno o más ácidos inorgánicos, tales como ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido hidrocórico, ácido hidrofúrico, etc. En otra realización se pueden utilizar ácidos orgánicos, tales como ácido fórmico, ácido acético y ácido propiónico.

En la operación de revestimiento la superficie de aleación de zinc-níquel es, en una realización, limpiada primeramente por medios químicos y/o físicos para eliminar cualquier grasa, suciedad u óxidos, aunque estos tratamientos no siempre se requieren. Después de enjuagar la superficie con agua, se trata la superficie con las soluciones acídicas acuosas que contienen cromo descritas anteriormente. El tratamiento puede realizarse por cualquiera de las técnicas comúnmente utilizadas, tales como rociado, aplicación a brocha, inmersión, revestimiento con rodillo, revestimiento con rodillo inverso y revestimiento por flujo. Las soluciones acídicas de cromo se aplican, en una realización, a la superficies de zinc o de aleación de zinc a una temperatura de aproximadamente 40° a aproximadamente 70°C durante un periodo de aproximadamente 10 segundos a aproximadamente 2 minutos.

En una realización se puede preparar una solución útil de revestimiento de conversión de cromato a partir de un concentrado que comprende aproximadamente 41 partes en peso de agua, 37 partes en peso de una solución intermedia de cloruro crómico ($\text{Cr}(\text{OH})_x\text{Cl}_{3-x}$) que contiene aproximadamente 13,1 a 13,5% en peso de Cr(III), 3 partes en peso de bifluoruro de amonio, 18 partes en peso de nitrato de sodio y 1 parte en peso de cloruro de zinc. Este concentrado se diluye hasta aproximadamente 8-10% en volumen en agua y puede aplicarse a los metales chapados con aleación de zinc-níquel a un pH en un rango de aproximadamente 1,3 a aproximadamente 1,8 y a una temperatura de aproximadamente 122-144°F (50-65°C) durante un periodo de aproximadamente 1 a 2 minutos. Para su uso sobre superficies metálicas chapadas con zinc-hierro y zinc-hierro-cobalto se trata el metal chapado por la aleación con la solución de cromo a un pH de aproximadamente 1,8 a aproximadamente 2,0 y a una temperatura de aproximadamente 130 a aproximadamente 145°F (54-63°C) durante aproximadamente 1 a 2 minutos.

Diversas soluciones y procedimientos de revestimiento de cromo trivalente comercialmente disponibles son útiles en el procedimiento de esta invención, y éstos incluyen RODIP[®]ZnX Chromate Conversion Coating, EcoTri y CorroTriblue, que están disponibles en Atotech USA, Inc.

Después de que se ha depositado la película de cromato sobre el metal chapado con aleación de zinc-níquel según se ha descrito anteriormente, se aplica y se deposita una película protectora de una composición de revestimiento orgánico secante sobre el revestimiento de cromo utilizando un procedimiento de electrorrevestimiento catódico. En el procedimiento de electrorrevestimiento se coloca el artículo metálico revestido de cromato en una composición de revestimiento orgánica secante que contiene partículas de pintura coloidales emulsificadas en agua. En el procedimiento de la presente invención se aplica una carga negativa sobre el metal chapado con aleación de zinc-níquel revestida de cromo, que se convierte en el cátodo, y se aplica una carga positiva a un segundo electrodo, generalmente el recipiente de la pintura. En este campo eléctrico las partículas coloidales de la pintura que están en suspensión y tienen una carga positiva son atraídas hacia la superficie metálica, que tiene una carga negativa (cátodo). Al contacto con la superficie metálica portadora de la carga negativa, las partículas coloidales pierden su carga eléctrica, rompiendo así la emulsión, y las partículas coloidales se depositan como revestimiento sobre el cátodo (las piezas metálicas a revestir).

A medida que el revestimiento se forma y aumenta de espesor, la creciente propiedad resistiva del material del revestimiento orgánico secante se convierte en un factor, y en algún momento la densidad de corriente del cátodo

- cae hasta un punto en el que ya no tiene lugar ninguna electrodeposición. Si se desea un espesor de revestimiento adicional, se incrementa el gradiente de voltaje. Así, el potencial eléctrico aplicado en el procedimiento de electrodeposición viene determinado por el espesor deseado del revestimiento, la conductividad y la composición del baño de revestimiento, y el tiempo asignado a la formación del revestimiento. En una realización son útiles voltajes de aproximadamente 100 a aproximadamente 1000 voltios a una densidad de corriente de aproximadamente 0,1 a 7 amperios por pie cuadrado. En una realización se obtienen revestimientos orgánicos secantes satisfactorios utilizando voltajes de 25 a aproximadamente 350 voltios. En una segunda realización, cuando el metal se ha chapado con una aleación de zinc-níquel, puede emplearse un voltaje en el intervalo de aproximadamente 120 a aproximadamente 150 voltios.
- Las piezas metálicas revestidas son luego retiradas de la solución, enjuagadas y secadas en una estufa para curar el depósito depositado. El espesor del revestimiento orgánico catódico secante electrodepositado puede variar en un amplio intervalo. En una realización el espesor es de aproximadamente 5 a aproximadamente 50 micras. En otra realización el espesor del revestimiento es de aproximadamente 10 a aproximadamente 25 micras.
- Las composiciones de revestimiento orgánicas secantes que se utilizan en el procedimiento de electrorrevestimiento catódico de la presente invención comprenden generalmente emulsiones, dispersiones o soluciones en agua basadas en resinas polímeras básicas sintéticas dispersables o emulsificables en agua que han sido neutralizadas con un ácido soluble. En una realización el revestimiento orgánico secante comprende resinas termoendurecibles que se neutralizan con un ácido soluble, y tales resinas termoendurecibles incluyen resinas epoxi, resinas amino, mezclas de resinas epoxi y resinas amino, etc. La cantidad de la resina incluida en las composiciones de revestimiento orgánicas secantes acuosas utilizadas en el procedimiento de esta invención puede variar de aproximadamente 3% a aproximadamente 40% en peso. En otra realización la cantidad de resina incluida en las composiciones de revestimiento orgánicas secantes acuosas puede variar de aproximadamente 5 a aproximadamente 25% en peso de resina.
- Las composiciones de revestimiento orgánicas secantes utilizadas en la presente invención pueden contener también pigmentos que pueden ser pigmentos o colorantes inorgánicos. La elección del pigmento dependerá del color o colores particulares deseados en los revestimientos. La cantidad de pigmento incorporada en las composiciones acuosas de la presente invención será de aproximadamente 0 a aproximadamente 25% o más del peso total de la composición.
- Los negros de carbono son pigmentos de color bien conocidos utilizados frecuentemente en formulaciones negras. Entre los negros de carbono que pueden utilizarse como pigmentos de color en la presente invención están los negros de horno, los negros de canal y los negros de lámpara. El polvo de pigmento puede estar constituido también por polvos metálicos, óxidos metálicos y otros compuestos inorgánicos. Ejemplos de polvos metálicos incluyen níquel, escamas de níquel, escamas de acero, polvo de bronce, polvo de aluminio, etc. Entre los óxidos metálicos que pueden utilizarse como pigmentos se encuentran óxido de zinc, óxido de aluminio, óxido de magnesio, silicio, talco, mica, arcilla, rojo de óxido de hierro, amarillo de óxido de hierro, verde de óxido de cromo y blanco de óxido de titanio blanco. Otros pigmentos inorgánicos que pueden utilizarse para proporcionar colores deseados incluyen sulfuro de zinc, sulfuro de cadmio, sulfo-seleniuro de cadmio, mercurio con cadmio, carbonato de cadmio, molibdato de zinc, cromato de zinc, aluminato de cobalto, alúmina de cromo-cobalto, azul ultramarino y carbonato de plomo. Los pigmentos orgánicos incluyen Para Red, Lithol Rubine, Halio Bordeaux, Thio Indigo, Toluidina, Antraquinona, Azul de Ftalocianina, Verde de Ftalocianina, Azo, etc.
- Además de agua, resina y los pigmentos opcionales, la composición de revestimiento orgánica secante útil en el procedimiento de la invención puede contener también otros componentes que modifiquen las propiedades de las composiciones acuosas y/o los revestimientos depositados sobre los artículos metálicos. Así, las composiciones acuosas pueden contener uno o más tensioactivos, lubricantes, ésteres de fosfatos orgánicos, disolventes orgánicos, modificadores de tensión superficial, promotores de adherencia, aditivos inhibidores de la corrosión, modificadores de flujo y de humedecimiento, desespumadores, etc.
- En una realización las composiciones de revestimiento orgánicas secantes utilizadas en el procedimiento de la presente invención pueden contener de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 15% en peso de un polímero de fluoroalqueno hidrófobo, basado en el peso de la resina. Los polímeros de fluoroalqueno incluyen polímeros y copolímeros de fluoruro de vinilo, fluoruro de vinilideno y tetrafluoroetileno con otros monómeros polimerizables. Los polímeros y copolímeros pueden prepararse por polimerización en suspensión o por polimerización en masa. Un ejemplo de un fluoruro de polivinilideno comercialmente disponible útil en las composiciones de revestimiento orgánicas secantes es Kynar 202 disponible en Pennwalt Corp. Un ejemplo de un fluoruro de polivinilo es Tedlar® disponible en E.I. DuPont de Nemours and Co. En una realización el polímero de fluoroalqueno es politetrafluoroetileno (PTFE). El politetrafluoroetileno está disponible comercialmente en DuPont bajo la designación comercial general Teflon®. Los copolímeros de tetrafluoroetileno son también útiles y éstos incluyen polímeros de C₂F₄ modificados con pequeñas cantidades de comonómeros generalmente fluorados y polímeros de C₂F₄ con fluoroolefinas, etc.

Otro lubricante que puede incluirse en las composiciones de revestimiento orgánicas secantes es una dispersión acuosa de la sal de zinc de un copolímero de etileno-acrílico disponible en Michelman, Inc., Cincinnati, Ohio, bajo la designación comercial general ACqua™ 220.

5 Las composiciones de revestimiento orgánicas secantes acuosas útiles en la electrodeposición catódica utilizada en la presente invención están disponibles comercialmente en varias fuentes. Por ejemplo, PolySeal III y Powercron 645 Black están disponibles en PPG. Se cree que estos dos revestimientos comprenden resinas epoxi. Composiciones de revestimiento orgánicas secantes útiles están disponibles también en Atotech USA, Inc.

10 En una realización, después de que se ha curado el revestimiento orgánico secante depositado sobre el metal, se puede aplicar una película de lubricante sobre el revestimiento orgánico secante curado. En una realización los lubricantes que se aplican sobre las composiciones de revestimiento orgánicas secantes son modificadores de tensión por par de torsión. Ejemplos de composiciones lubricantes que pueden aplicarse sobre las composiciones de revestimiento orgánicas secantes incluyen cera de polietileno, politetrafluoroetileno, aceites hidrocarbonados o vegetales, parafina clorada, ésteres de fosfatos, aceites sulfurados, grasas sulfuradas, poliglicoles, ésteres de ácido carboxílico, polialfaolefinas, etc. Se pueden utilizar mezclas de dos o más de cualesquiera de los lubricantes anteriores. Dependiendo del lubricante particular utilizado, el lubricante puede aplicarse al revestimiento orgánico 15 secante en estado puro, en solución o dispersado en un no disolvente, tal como agua. El lubricante puede aplicarse utilizando técnicas bien conocidas en el ramo, tal como por rociado, inmersión, revestimiento con rodillo, revestimiento a brocha, revestimiento con rodillo inverso, revestimiento por flujo, etc. Después de la aplicación de la composición lubricante se seca el revestimiento lubricante para retirar cualquier disolvente y/o agua.

20 Los artículos metálicos que se han tratado según el procedimiento de la presente invención muestran una resistencia mejorada a la corrosión y a la herrumbre, según se demostró sometiendo piezas metálicas tratadas a diversos ensayos, tales como un ensayo de corrosión por rociado con sal según el procedimiento ASTM B117, un ensayo de corrosión cíclica (CCT) según el procedimiento de ensayo VDA 621-405, ensayos de intemperie exterior según VDA 621-414 y un ensayo NSS con línea gramilada según DIN 50021.

25

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para mejorar la resistencia a la corrosión de un metal, que comprende:
 - (A) electrochapar el metal con una aleación de zinc-níquel para formar una superficie de aleación de zinc-níquel que tiene una fase cristalográfica gamma sustancial,
 - 5 (B) aplicar un revestimiento de cromo sobre la superficie de aleación de zinc-níquel poniendo en contacto la superficie de aleación de zinc-níquel con una solución de cromo acídica acuosa que comprende cromo trivalente como sustancialmente el único ion cromo presente, y
 - (C) depositar un revestimiento orgánico secante sobre el revestimiento de cromo utilizando un proceso de electrorrevestimiento catódico.
- 10 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la aleación de zinc-níquel comprende, además, zinc y uno o más de entre hierro, cobalto y manganeso.
3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el metal comprende aluminio, hierro, acero, magnesio, aleación de magnesio o hierro galvanizado.
4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el metal comprende acero.
- 15 5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la solución acídica acuosa de cromo comprende también iones cloruro e iones nitrato.
6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la solución acídica acuosa de cromo comprende también iones zinc.
7. El procedimiento de la reivindicación 5, en el que la solución acídica acuosa de cromo comprende también iones fluoruro.
- 20 8. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende, además (D) curar el revestimiento orgánico secante y (E) aplicar una película lubricante sobre el revestimiento orgánico secante curado.
9. El procedimiento de la reivindicación 5, en el que la solución acídica acuosa de cromo comprende también iones zinc e iones fluoruro.
- 25 10. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la aleación de zinc-níquel comprende de aproximadamente 8 a aproximadamente 20% en peso de níquel.
11. Una pieza metálica que tiene un revestimiento orgánico con una resistencia a la corrosión y una adherencia mejoradas y que comprende una pieza metálica electrochapada con una aleación de zinc-níquel que tiene en su superficie una película de cromato depositada a partir de una solución acídica acuosa de cromo que comprende cromo trivalente como sustancialmente el único ion cromo presente, y un revestimiento orgánico secante aplicado como electrorrevestimiento catódico sobre la película de cromato, en la que la aleación de zinc-níquel es una fase cristalográfica gamma sustancial.
- 30 12. La pieza metálica de la reivindicación 11, en la que el metal comprende aluminio, hierro, acero, magnesio, aleación de magnesio o hierro galvanizado.
- 35 13. La pieza metálica de la reivindicación 11, en la que el metal es acero.
14. La pieza metálica de la reivindicación 11, en la que la película de cromato se deriva de una solución acídica acuosa de cromo que comprende cromo trivalente como sustancialmente el único ion cromo presente, iones cloruro e iones nitrato.
- 40 15. La pieza metálica de la reivindicación 14, en la que la solución acídica acuosa de cromo comprende también iones zinc e iones fluoruro.
16. La pieza metálica de la reivindicación 11, en la que el revestimiento orgánico secante está recubierto con una película lubricante.