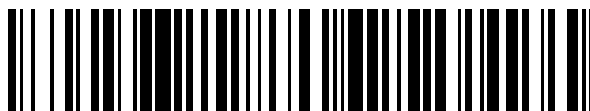


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 707 594**

51 Int. Cl.:

C23C 2/06 (2006.01)

C23C 2/26 (2006.01)

C23C 22/06 (2006.01)

B32B 15/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.04.2013 PCT/IB2013/053280**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.10.2013 WO13160867**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.04.2013 E 13727380 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.10.2018 EP 2859129**

54 Título: **Procedimiento para producir una lámina metálica revestida de ZnAlMg que comprende la aplicación de una solución de ácido y un adhesivo y hoja y ensamble correspondientes**

30 Prioridad:
25.04.2012 WO PCT/FR2012/050913

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.04.2019

73 Titular/es:
**ARCELORMITTAL (100.0%)
24-26 Boulevard d'Avranches
1160 Luxembourg, LU**

72 Inventor/es:
**RICHARD, JOËLLE;
JACQUESON, ERIC;
LHERMEROULT, AUDREY;
FELTIN, PASCALE y
LEMAIRE, JEAN-MICHEL**

74 Agente/Representante:
SALVÀ FERRER, Joan

ES 2 707 594 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 producir una lámina metálica revestida de ZnAlMg que comprende la aplicación de una solución de ácido y un adhesivo y hoja y ensamble correspondientes

5

[0001] La presente invención se refiere a una lámina metálica que comprende un sustrato de acero que tiene dos caras, cada una revestida con un revestimiento metálico que contiene cinc, magnesio y aluminio.

[0002] Estas láminas metálicas están más particularmente destinadas a la fabricación de piezas para la industria automotriz, sin limitarse a las mismas.

[0003] Los revestimientos metálicos que comprenden esencialmente de cinc y aluminio en una pequeña proporción (típicamente del orden del 0,1% en peso) se utilizan tradicionalmente por su buena protección contra la corrosión. Dichos revestimientos de metal compiten actualmente con revestimientos particulares que comprenden cinc, magnesio y aluminio.

[0004] Tales revestimientos metálicos serán denominarán aquí globalmente con el término revestimientos de cinc-aluminio-magnesio o ZnAlMg.

[0005] El documento US 2011/008644 describe un método para preparar láminas metálicas revestidas de ZnAlMg y el ensamblaje con una segunda lámina metálica por medio de un adhesivo.

[0006] La adición de magnesio aumenta significativamente la resistencia a la corrosión de estos revestimientos, lo que puede reducir el espesor o aumentar la garantía de protección contra la corrosión con el tiempo.

[0007] En la industria automotriz, las láminas metálicas se ensamblan frecuentemente por medio de adhesivos para la producción ciertas piezas de vehículos, tales como, por ejemplo, umbrales de puerta.

[0008] Los adhesivos de la invención se seleccionan de adhesivos estructurales, estructurales reforzados (por ejemplo, del tipo "crash") o semi-estructurales, masillas impermeables o masillas de calado que son naturaleza química variada, tal como epoxi, poliuretano o caucho.

[0009] En la industria automotriz, la combinación de una lámina metálica con un adhesivo se evalúa habitualmente por medio de un ensayo de tracción en una muestra formada por dos lengüetas de la lámina metálica, estando estas lengüetas pegadas en una parte de su superficie por el adhesivo.

[0010] En esta ocasión, por una parte, se evalúa la adherencia del adhesivo sobre la lámina metálica mediante la medición de la tensión de tracción a la rotura, y, por otro lado, la compatibilidad del adhesivo y de la lámina metálica determinando visualmente la naturaleza de la rotura.

[0011] Se puede observar, en esta ocasión, tres tipos principales, o facies, de rotura:

- la rotura de cohesión, cuando la rotura tiene lugar en el espesor del adhesivo,

- la rotura adhesiva (Figura 4), cuando se produce una rotura en una de las interfaces entre las lengüetas y el adhesivo,

- la rotura cohesiva superficial (Figura 3), cuando la rotura tiene lugar en el adhesivo cerca de una interfaz entre las lengüetas y el adhesivo.

[0012] En la industria automotriz, se busca evitar las roturas adhesivas que se traducen en una escasa compatibilidad del adhesivo con la lámina metálica.

[0013] Sin embargo, las pruebas de tracción causan roturas mayormente adhesivas al utilizar ciertos adhesivos habituales para la industria automotriz sobre las láminas metálicas revestidas de ZnAlMg. Asimismo, se puede observar hasta 100% de rotura adhesiva con los revestimientos de ZnAlMg y algunos adhesivos.

[0014] Tales proporciones de rotura adhesiva no son aceptables para los fabricantes de automóviles, lo que podría limitar el uso de estos nuevos revestimientos de ZnAlMg para ciertas aplicaciones.

[0015] Un objeto de la invención es proporcionar un procedimiento de producción de una lámina metálica revestida de ZnAlMg que tenga una mejor compatibilidad con los adhesivos y, por lo tanto, reduzca el riesgo de rotura adhesiva.

[0016] A este efecto, la invención proporciona como primer objeto un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1.

[0017] El procedimiento también puede comprender las características de las reivindicaciones 2 a 14, tomadas en solitario o en combinación.

5 **[0018]** La invención también tiene por objeto una lámina metálica de acuerdo con la reivindicación 15.

[0019] La invención se ilustrará ahora por los ejemplos dados a título indicativo, y no limitante, y con referencia a las figuras adjuntas, en las que:

- 10 - la figura 1 es una vista esquemática en sección que ilustra la estructura de una lámina metálica obtenida por un procedimiento de acuerdo con la invención, y
- la figura 2 es una vista esquemática que ilustra una muestra utilizada para una prueba de tracción;
- las figuras 3 y 4 son imágenes que muestran respectivamente una rotura de cohesión superficial y una rotura adhesiva.

15 **[0020]** La lámina metálica 1 de la Figura 1 comprende un sustrato 3 de acero revestido en cada una de sus dos caras 5 con un revestimiento metálico 7.

[0021] Se observará que los espesores relativos del sustrato 3 y de los revestimientos 7 que lo recubren no se han respectado en la Figura 1 para facilitar su representación.

[0022] Los revestimientos 7 presentes en las dos caras 5 son análogos y posteriormente se describirá en detalle solo uno.

25 **[0023]** El revestimiento 7 presenta generalmente un espesor inferior o igual a 25 μm y destinado de manera convencional a proteger el sustrato 3 contra la corrosión.

[0024] El revestimiento 7 comprende cinc, aluminio y magnesio. El revestimiento 7 comprende entre el 0,1 y el 10% en peso de magnesio y entre el 0,7 y el 6% en peso de aluminio.

30 **[0025]** Preferiblemente, el revestimiento 7 comprende más del 0,3% en peso de magnesio, es decir entre el 0,3% y el 4% en peso de magnesio y/o entre el 1 y el 6% en peso de aluminio.

[0026] Preferiblemente, la relación másica Mg/Al entre el magnesio y el aluminio en el revestimiento 7 es inferior o igual a 1, incluso estrictamente inferior a 1, incluso estrictamente inferior a 0,9.

[0027] Para producir la lámina metálica 1, se puede proceder, por ejemplo, como se indica a continuación.

40 **[0028]** Se utiliza un sustrato 3 obtenido, por ejemplo, por laminado en caliente y después en frío. El sustrato 3 está en forma de una banda que se introduce en un baño para depositar los revestimientos 7 por inmersión en caliente.

[0029] El baño es un baño de cinc fundido que contiene magnesio y aluminio. El baño igualmente puede contener hasta el 0,3% en peso de cada uno de los elementos opcionales de adición, tales como Si, Sb, Pb, Ti, Ca, 45 Mn, Sn, La, Ce, Cr, Ni, Zr o Bi.

[0030] Estos elementos diferentes pueden permitir, entre otras cosas, mejorar la ductilidad o la adhesión de los revestimientos 7 sobre el sustrato 3. El experto en la técnica que conoce sus efectos sobre las características de los revestimientos 7 sabrá emplearse en función de la finalidad perseguida complementaria. Finalmente, el baño 50 puede contener elementos residuales procedentes de lingotes de suministro o resultantes del paso del sustrato 3 por el baño, tales como un contenido en hierro de hasta el 5% en peso y generalmente comprendido entre el 2 y el 4% en peso.

[0031] Después de la deposición de los revestimientos 7, el sustrato 3 se drena, por ejemplo, a través de 55 boquillas proyectando un gas a ambos lados del sustrato 3. Después, se dejan enfriar los revestimientos 7 de forma controlada.

[0032] La banda tratada de este modo se puede someter a continuación a una etapa llamada temperizado que permite endurecerla para eliminar el nivel la elasticidad, fijar las propiedades mecánicas y conferirle una 60 rugosidad adaptadas a las operaciones posteriores a las que debe someterse la lámina metálica.

[0033] El medio de ajuste de la operación de temperizado es la tasa de alargamiento que debe ser suficiente para alcanzar los objetivos y mínima para conservar la capacidad de deformación posterior. La tasa de alargamiento es habitualmente entre el 0,3 al 3%, y preferentemente entre el 0,3 y el 2,2%.

65

[0034] La lámina metálica 1 obtenida de esta manera puede enrollarse antes de cortarse, eventualmente conformarse. Posteriormente se ensambla con otras láminas metálicas 1 por los usuarios.

[0035] La misma se puede aceitar convencionalmente con fines de protección temporal.

[0036] Como se ilustra esquemáticamente en la Figura 1, se puede aplicar un adhesivo 13 localmente sobre una superficie externa 15 con un revestimiento 7 para permitir, por ejemplo, ensamblar la lámina metálica 1 con otra lámina metálica y así constituir una parte del vehículo automotriz. El adhesivo 13 puede ser cualquier tipo de pegamento o masilla utilizada de manera convencional en la industria automotriz.

[0037] De acuerdo con la invención, el procedimiento de producción de la lámina metálica 1 comprende una etapa de aplicación de una solución de ácido sobre las superficies externas 15 de los revestimientos metálicos 7, sin la aplicación eventual posterior de un adhesivo 13.

[0038] La solución de ácido tiene, por ejemplo, un pH comprendido entre 1 y 4, preferiblemente entre 1 y 3,5 y preferiblemente entre 1 y 3 y más preferiblemente entre 1 y 2. Esta solución puede comprender, por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y ácido fosfórico.

[0039] La duración de la aplicación de la solución de ácido puede estar comprendida entre 0,2 s y 30 s, y preferiblemente entre 0,2 s y 15 s, y más preferiblemente entre 0,5 s y 15 s en función del pH de la solución, del momento y la manera donde se aplica.

[0040] Esta solución se puede aplicar en la línea de producción de los revestimientos 7 o posteriormente, por ejemplo, después de que la lámina metálica ha sido bobinada en la línea de deposición de los revestimientos 7.

[0041] Esta solución se puede aplicar por inmersión, pulverización o cualquier otro sistema. La temperatura de la solución puede ser, por ejemplo, la temperatura ambiente y se pueden utilizar las etapas posteriores de aclarado y secado.

[0042] También se puede utilizar, además de la etapa de aplicación de una solución de ácido, una etapa de desengrasado, por ejemplo, mediante la aplicación de una solución alcalina sobre las superficies externas 15, y/o un tratamiento de superficie.

[0043] La etapa de desengrasado está diseñada para limpiar las superficies externas 15 y, por lo tanto, eliminar los restos de suciedad orgánica, partículas metálicas y polvo.

[0044] Preferiblemente, esta etapa no modifica la naturaleza química de las superficies externas 15, con la excepción de la alteración de una posible capa superficial de óxido/hidróxido de aluminio. Por lo tanto, la solución utilizada para esta etapa de desengrasado no es oxidante. No se forma óxido de magnesio o hidróxido de magnesio en las superficies externas 15 durante la etapa de desengrasado y más generalmente antes de la etapa de aplicación del adhesivo 13.

[0045] La etapa de tratamiento de superficie permite la formación sobre las superficies externas 15 de capas (no representadas) que mejoran la resistencia a la corrosión y/o adherencia de otras capas posteriormente depositadas sobre las superficies externas 15. Tal etapa de tratamiento de superficie comprende la aplicación sobre las superficies externas 15 de una solución de tratamiento de superficie que reacciona con las superficies externas 15 para formar dichas capas.

[0046] En ciertas variantes, la solución de tratamiento de superficie es una solución de conversión y las capas formadas son capas de conversión. Preferiblemente, la solución de conversión no contiene cromo. Por lo tanto, puede ser una solución a base de ácido hexafluorotántico o hexafluorozircónico.

[0047] Las etapas eventuales de desengrasado y de tratamiento de superficie pueden comprender convencionalmente otras subetapas convencionales de aclarado, de secado, etc.

[0048] La posible etapa de desengrasado tiene lugar antes o después de la etapa de aplicación de la solución de ácido. La posible etapa de desengrasado y la etapa de aplicación de la solución de ácido tienen lugar antes de la posible etapa de tratamiento de superficie.

[0049] En una variante, la etapa de aplicación de la solución de ácido y la etapa de tratamiento de superficie se confunden.

[0050] En este último caso, la solución de tratamiento de superficie empleada es de ácido. En este caso particular, el pH puede ser estrictamente superior a 3, en particular si se aplica la solución de tratamiento de superficie a una temperatura superior a 30 °C.

[0051] A fin de ilustrar la invención, se han realizado varias pruebas y se describirán a modo de ejemplo no limitativo.

5 **[0052]** Como se muestra en la Figura 2, cada muestra 27 está preparada de la siguiente manera. Se cortan las lengüetas 29 de la lámina metálica 1 a analizar. Estas lengüetas 29 tienen las dimensiones de 25 mm por 100 mm. Las lengüetas 29 se pegan por una unión 31 del adhesivo BM1496V, que es un pegamento llamado "crash" a base de epoxi y comercializado por la empresa Dow Automotive.

10 **[0053]** Este adhesivo ha sido seleccionado porque es uno de los adhesivos que conduce a las roturas adhesivas.

[0054] La muestra 27 constituida de este modo se lleva a 180 °C y se mantiene en ésta última durante 30 minutos.

15

[0055] El ensayo de tracción se realiza a continuación a una temperatura ambiente de 23 °C con una velocidad de tracción de 10 mm/min con una lengüeta 29, en paralelo a la misma, mientras que se fija la otra lengüeta 29. El ensayo avanza hasta la rotura de la muestra 27.

20 **[0056]** Al terminar el ensayo, se observa la tensión máxima de tracción y se evalúa visualmente la naturaleza de la rotura.

[0057] Los ensayos se han realizado con una lámina metálica 1 cuyo sustrato 3 es de acero IFHR 340 de 1 mm de espesor recubierto de un revestimiento 7 que comprende el 3,7% de aluminio y el 3% de magnesio, estando el resto constituido por cinc y de impurezas inherentes al procedimiento. Estos revestimientos tienen espesores de aproximadamente 10 µm. La lámina metálica 1 ha sido previamente aceitada con un aceite Quaker 6130 y un gramaje de 1 g/m².

25 **[0058]** Como se ilustra en la tabla 1 a continuación, las láminas metálicas 1 que se sometieron a un tratamiento con una solución de ácido favorecen la aparición de roturas de cohesión superficiales al contrario de las láminas metálicas de referencia para las cuales se han encontrado solo roturas adhesivas.

[0059] En los ensayos realizados, las láminas metálicas de referencia no se sometieron a ningún tratamiento.

35

Tabla 1

	Referencia	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3
Tratamiento aplicado: naturaleza del ácido, duración de la aplicación, pH de la solución		HCl	HCl	HCl
		t = 15 s	t = 30 s	t = 30 s
		pH = 1	pH = 1	pH = 2
Tensión de tracción a la rotura (en MPa)	19,3 ± 0,4	22,0 ± 0,39	21,1 ± 0,1	20,9 ± 0,5
Tipos de rotura	100% de RA	45% de RCS 55% de RA	35% de RCS 65% de RA	25% de RCS 75% de RA

[0060] Se han obtenido resultados análogos después del envejecimiento de las muestras en ambiente corrosivo, con otros ácidos, otros revestimientos 7, así como otros adhesivos.

40 **[0061]** La Tabla 2 a continuación muestra resultados obtenidos con las soluciones de tratamiento de superficie sobre las mismas láminas metálicas que las utilizadas para los ensayos indicados en la Tabla 1. Asimismo, una solución de aminopropilsiloxano (γ-APS) y diferentes soluciones de glicidoxupropilsiloxano (γ-GPS) con pH ajustados en una gama de ácido se aplicaron al centrifugador y se analizaron. El tiempo de hidrólisis indicado es el que corresponde a la preparación de la solución de tratamiento de superficie.

45

[0062] Como se puede constatar tras la lectura de la tabla 2, el uso de las soluciones de ácido de tratamiento de superficie permite mejorar las facies de rotura.

Tabla 2

Solución de tratamiento de superficie	Concentración (% en peso)	pH	Tiempo de hidrólisis	Tipos de rotura
3-aminopropiltrimetoxisilano	0,1%	No ajustado (~10)	18 h	100% de RA
(3-glicidoxipropil) trietoxisilano	0,1%	3	18 h	55% de RA y 45% de RCS

ES 2 707 594 T3

(3-glicidoxipropil) trimetoxisilano	0,1%	3	1 h	50% de RA y 50 % de RCS
(3-glicidoxipropil) trimetoxisilano	0,5%	3	1 h	50% de RA y 50 % de RCS
(3-glicidoxipropil) metildietoxisilano	0,1%	2	1 h	40% de RA y 60 % de RCS

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir una lámina metálica (1), comprendiendo el procedimiento al menos las etapas de:
5
 - proporcionar un sustrato de acero (3) que tenga dos caras (5) revestidas cada una por un revestimiento metálico (7) obtenido mediante templado del sustrato (3) en un baño y enfriamiento, comprendiendo cada revestimiento metálico (7) cinc, entre el 0,7 y el 6% en peso de aluminio y entre el 0,1 y el 10% en peso de magnesio, después
 - aplicación de una solución de ácido con un pH comprendido entre 1 y 4 sobre las superficies externas (15) de los
10 revestimientos metálicos (7), después
 - aplicación de un adhesivo (13) seleccionado de adhesivos estructurales, estructurales reforzados o semiestructurales, masillas impermeables o masillas de calado localmente en al menos una superficie externa (15) de un revestimiento metálico (7), después
 - ensamblaje con una segunda lámina metálica por medio del adhesivo (13).
15
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los revestimientos metálicos (7) comprenden entre el 0,3 y el 10% en peso de magnesio.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que los revestimientos metálicos (7)
20 comprenden entre el 0,3 y el 4% en peso de magnesio.
4. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que los revestimientos metálicos (7) comprenden entre el 1 y el 6% en peso de aluminio.
- 25 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que la relación másica entre el magnesio y el aluminio en los revestimientos metálicos (7) es estrictamente inferior o igual a 1, preferiblemente estrictamente inferior a 1, y más preferiblemente estrictamente inferior a 0,9.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que la solución de ácido se
30 aplica durante un tiempo comprendido entre 0,2 s y 30 s en las superficies externas (15) de los revestimientos metálicos (7).
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que la solución de ácido se aplica durante un tiempo comprendido entre 0,2 s y 15 s, preferiblemente entre 0,5 y 15 s, sobre las superficies externas (15) de los
35 revestimientos metálicos (7).
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que la solución de ácido es una solución de tratamiento de superficie para formar sobre las superficies externas (15) capas que mejoran la resistencia a la corrosión y/o la adherencia.
40
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, comprendiendo el procedimiento además, antes de la etapa de aplicación del adhesivo (13), una etapa de tratamiento de superficie por la aplicación de una solución de tratamiento de superficie sobre las superficies externas (15) de los revestimientos metálicos (7) para formar sobre las superficies externas (15) capas que mejoran la resistencia a la corrosión y/o la adherencia.
45
10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8 o 9, en el que la solución de tratamiento de superficie es una solución de conversión.
11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, comprendiendo el
50 procedimiento, además, antes de la etapa de aplicación del adhesivo (13), una etapa de desengrasado por la aplicación de una solución alcalina sobre las superficies externas (15) de los revestimientos metálicos (7).
12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que la solución de ácido tiene un pH comprendido entre 1 y 3,5.
55
13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, en el que la solución de ácido tiene un pH comprendido entre 1 y 3.
14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, en el que la solución de ácido tiene un pH
60 comprendido entre 1 y 2.
15. Lámina (1) que comprende un sustrato (3) hecho de acero que tiene dos caras (5), cada una revestida con un revestimiento metálico (7) que comprende cinc, entre el 0,7 y el 6% en peso de aluminio y entre el 0,1 y el 10 % en peso de magnesio, estando dicha lámina metálica (1) ensamblada por medio de un adhesivo (13) elegido de
65 adhesivos estructurales, estructurales reforzados o semiestructurales, masillas impermeables o masillas de calado,

con una segunda lámina metálica, y estando dicha lámina metálica (1) fabricada mediante un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores.

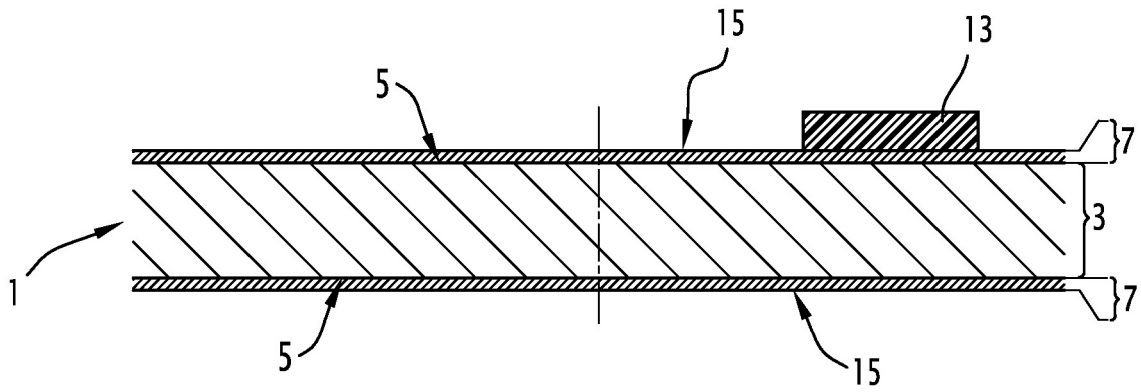


FIG.1

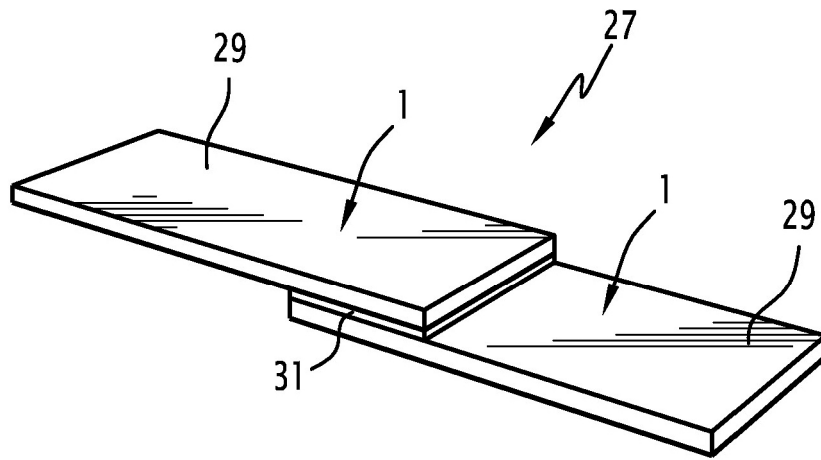


FIG.2

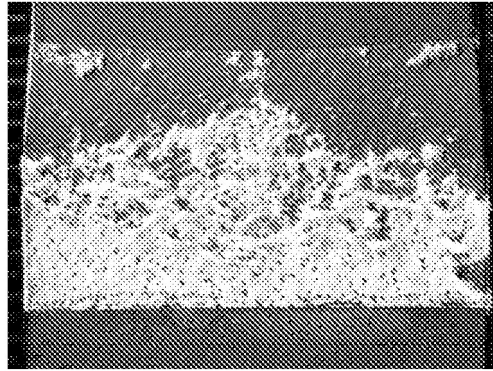


FIG.3

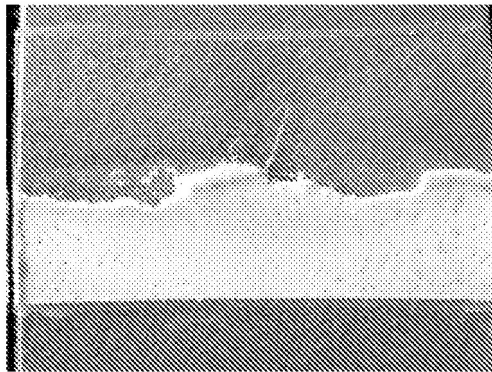


FIG.4